



RAN 6510/16

359731

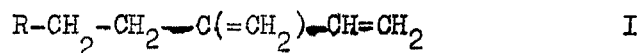
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

POR "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE MIRCENO", a favor de la firma suiza L. GIVAUDAN & CIE. SOCIETE ANONYME, residente en VERNIER-GENEVE (Suiza).

= . *

MEMORIA DESCRIPTIVA

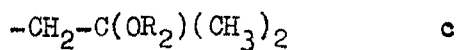
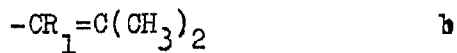
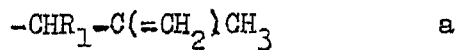
Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula general

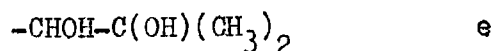
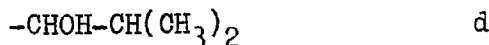


en la que R es un grupo de una de las fórmulas

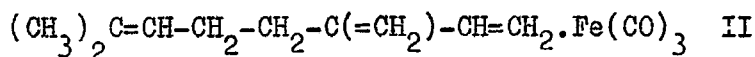
5.

a a e:

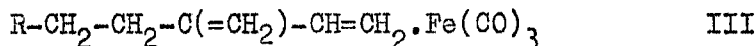




5. en las que R_1 es acetilo o acetoximetilo y R_2 e hidrógeno, alquilo inferior (de preferencia, con 1 a 6 átomos de carbono, como, en especial, metilo o etilo) o alcanilo inferior (de preferencia, con 1 a 6 átomos de carbono, como, por ejemplo, formilo, acetilo, propionilo o butirilo). Este invento atañe también a nuevos intermediarios de la fórmula:
- 10.



y



donde R tiene el mismo significado que antes.

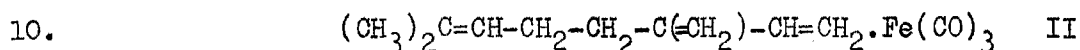
15. Aunque el mirceno ha hallado extenso uso como materia prima para los productos destinados a la perfumería y otros campos, uno de sus inconvenientes para una difusión más amplia es la marcada reactividad, que incluye tendencia a la polimerización, de sus enlaces dobles conjugados.
20. El procedimiento que aquí se expone permite proteger el sistema de los enlaces conjugados, al mismo tiempo que conserva la reactividad del enlace doble aislado. De consiguiente, en forma del complejo de tricarbonilo de hierro II, el mirceno puede ser sometido de manera selec-



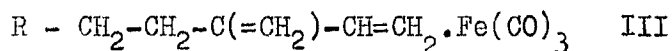
tiva a reacciones en el enlace doble aislado.

El procedimiento conforme a este invento para la preparación de los compuestos de la fórmula general I se caracteriza por:

5. (1) hacerse reaccionar micerno con pentacarbonilo de hierro,
 (2) convertirse el nuevo complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) que se obtiene, de la fórmula:



en un nuevo complejo de la fórmula general:



donde R tiene el mismo significado que antes,

15. (3) descomponerse el complejo de la fórmula III resultante.

Además de su utilidad en el procedimiento de este invento, el compuesto II puede servir de medio para purificar el micerno bruto comercial.

20. En la primera etapa del procedimiento, el micerno se hace reaccionar con pentacarbonilo de hierro (un líquido amarillo, de punto de ebullición 105°C, que se fabrica en gran escala). Esta reacción puede llevarse a cabo calentando una mezcla de micerno y pentacarbonilo de hierro en



- un disolvente de ebullición elevada (como, por ejemplo, en éter dibutílico), en reflujo, por varias horas. La reacción puede seguirse midiendo el monóxido de carbono desprendido. Una vez terminada la reacción, se separa por filtración el
- 5, material inorgánico precipitado y, después de eliminar el disolvente y el exceso de pentacarbonilo de hierro, puede aislarse por destilación en vacío el complejo obtenido de micerno-(tricarbonilo de hierro) en forma pura, de aceite amarillento. El rendimiento es prácticamente cuantitativo.
10. Cuando se usa micerno comercial (que, como se sabe, contiene un porcentaje considerable de impurezas, tales como limoneno, beta-pineno y 1(7),8-p-mentadieno), el rendimiento es, como se comprende, correspondientemente más bajo.

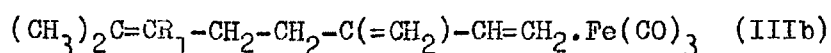
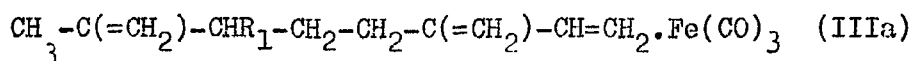
- En el complejo de tricarbonilo de hierro así
15. obtenido, los enlaces dobles conjugados del micerno, que manifiestan marcada tendencia a la polimerización, están protegidos. El tricarbonilo de hierro actúa de grupo protector para el sistema de los enlaces dobles conjugados. Sin embargo, se conserva la reactividad del enlace doble aislado.
20. En consecuencia, como se ha dicho antes, en la forma de este complejo el micerno puede ser sometido a reacciones de manera selectiva en el enlace doble aislado.

- Como se ha dicho antes, además de su utilidad como materia prima para la preparación de los complejos
25. III, que a su vez son útiles, de acuerdo con este invento,



- en la preparación de los conocidos odorantes I, el complejo de mirceno-(carbonilo de hierro) II tiene otra utilidad inesperada. Su formación in situ, a partir del mirceno comercial, seguida por destilación consecutiva y descomposición
5. del complejo mircénico, permite una purificación muy eficaz del mirceno. Así, en particular, el 1(7),8-para-mentadieno, un componente del mirceno comercial, no se presta, como se sabe, a ser separado del mirceno por destilación. No obstante, si el mirceno comercial se compleja en la forma II, es
 10. posible separar por destilación dicho mentadieno antes de la descomposición de II, por cuanto el mentadieno no forma complejo.

- El complejo II obtenido puede hacerse reaccionar con un agente acetilante o con un agente acetoximetilante.
15. Se logran así los productos de sustitución de la fórmula IIIa o IIIb (por lo general, en forma de mezclas de isómeros):



20. En las fórmulas IIIa y IIIb, R_1 significa acetilo o acetoximetilo.

Aptos como agentes acetilantes son, por ejemplo, el cloruro de acetilo o el anhídrido acético, y la acetilación se efectúa convenientemente en cloroformo y en presen-



cia de AlCl_3 , ZnCl_2 o SnCl_4 . La acetilación puede efectuarse particularmente bien con cloruro de acetilo y SnCl_4 a $0-20^\circ\text{C}$, en cloroformo. En este caso, además del producto de acetilación IIIa ($\text{R}_1 = \text{COCH}_3$), se forma también comple-

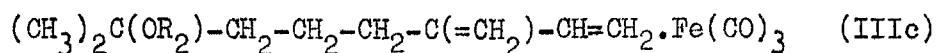
5. mentariamente el respectivo compuesto clorado, o sea el complejo de (7-cloro-7-metil-6-acetil-3-metilen-octeno-1)-(tricarbonilo de hierro). Este complejo puede convertirse llanamente en los complejos IIIa y IIIb ($\text{R}_1 = \text{COCH}_3$), por ejemplo con KOH metanólico.

10. Como agente acetoximetilante, puede usarse una substancia que sea capaz de desprender formaldehído (como, por ejemplo, trioximetileno) en presencia de un catalizador ácido (como, por ejemplo, H_2SO_4) en ácido acético glacial. Es ventajoso calentar el precursor del formaldehído hasta

15. unos $70-100^\circ\text{C}$ junto con el catalizador ácido e introducir en la solución, enfriada hasta la temperatura ambiente) el complejo de mirceno.

Por tratamiento con un agente hidratante, con un alcohol inferior o con un ácido alcancarboxílico inferior

20. en medio ácido del complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) II primeramente obtenido, pueden lograrse productos de reordenación, de la fórmula general



donde R_2 significa hidrógeno, alquilo inferior



o alcanóilo inferior.

- Para la hidratación, es ventajoso mantener el complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) II a 20-50° en dioxano acuoso y en presencia de un ácido fuerte (como ácido sulfúrico al 50-80% o BF_3) por 24 a 72 horas.
- 5.

- La adición alcohólica destinada a producir productos de adición de la fórmula IIIc con R_2 = alquilo inferior puede efectuarse en el respectivo alcohol inferior, como disolvente, y en presencia de ácido sulfúrico concentrado o BF_3 , con ventaja por 48 horas a la temperatura ambiente.
- 10.

- La adición de un ácido alcancarboxílico inferior a fin de producir productos de adición de la fórmula IIIc con R_2 = alcanóilo inferior puede efectuarse dejando actuar el respectivo ácido alcancarboxílico inferior (como ácido fórmico o ácido acético) sobre el complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) II, en presencia de éterato de BF_3 , a 20-50°C y por unas 24 a 48 horas.
- 15.

Los productos de adición de la fórmula III'd

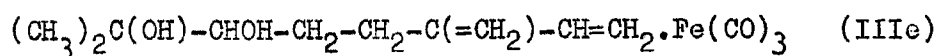
20. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ (IIIId)

se obtienen cuando se somete el complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) II a hidroboraación con B_2H_6 y se escinde oxidativamente el organoborano obtenido como producto de la reacción.



El borano puede prepararse según los métodos usuales a partir de trifluoruro de boro y borohidruro sódico en diglima y luego hacerse reaccionar con el complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) II disuelto, por ejemplo, en tetrahidrofurano. De preferencia, la preparación de borano y la hidroboração se efectúa en dos recipientes de reacción separados. La escisión oxidativa del organoborano puede llevarse a cabo con peróxido de hidrógeno alcalino, de preferencia en frío.

10. El complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) II puede ser convertido en el diol de la fórmula



por hidroxilación con OsO_4 .

15. La hidroxilación puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un disolvente inerte como, por ejemplo, la dimetilformamida, el tetracloruro de carbono o el cloroformo, a 0-40°C, y de preferencia a la temperatura ambiente. La reacción se acelera con la presencia de una amina terciaria. El tetraóxido de ósmio puede, o bien usarse en cantidades equimoleculares, o bien, por otra parte, usarse en cantidades catalíticas junto con un agente oxidante (como, por ejemplo, el clorato potásico).

20.

Por descomposición de los complejos de la fórmula III se obtienen los derivados de mirceno de la fórmula gene-



ral I. Estos contienen en forma inalterada el sistema original de los dos enlaces dobles conjugados. Se ha producido una reacción únicamente en la región del enlace doble aislado, por reacciones de adición o sustitución, posiblemente con desplazamiento parcial del enlace doble en la posición terminal.

La descomposición de los complejos III con el fin de producir los derivados de mirceno I puede llevarse a cabo con agentes oxidantes que sean capaces de saltos de 1-electrones, tales como las sales de Fe^{III} o Ce^{IV} o el $\text{Pb}(\text{OAc})_4$. Particularmente aptas son las sales de Fe y Ce^{IV} tales como el tricloruro de hierro o el nitrato amónico de cerio. También es particularmente ventajosa la descomposición utilizando presión alta de CO. Este procedimiento expedido permite al mismo tiempo la recuperación del pentacarbonilo de hierro.

Los derivados de mirceno de la fórmula general I, conocidos, que pueden obtenerse según el procedimiento de este invento de manera elegante y en forma muy pura tienen propiedades odorantes y, por lo tanto, son utilizables como odorantes en perfumería.

En los Ejemplos que siguen, las temperaturas están expresadas en grados centígrados.



EJEMPLO 1

- Se mantienen en reflujo por 15 horas, con agitación y gasado de nitrógeno (o sea bajo atmósfera de nitrógeno), en 350 cc de éter dibutílico seco, exento de peróxido,
5. 95 g de mirceno bruto (contenido, 85% aproximadamente; impureza principal, el pseudolimoneno) y 203 g de pentacarbonilo de hierro. Luego se enfría la mezcla hasta la temperatura ambiente y se separa por filtración el material inorgánico precipitado. Se deposita el filtrado en un matraz de destilación y en primer lugar se le exime del éter dibutílico
10. y del exceso de pentacarbonilo de hierro en vacío de chorro de agua. Luego se diluye el complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) II a 79-80°/0,25 mm de Hg. con lo cual se le obtiene en forma de aceite amarillento y con un rendimiento del 85%. El espectro infrarrojo muestra, entre otros
15. detalles, absorciones intensas alrededor de 2020 y 1950 cm^{-1} .

- Una solución en 50 cc de metanol de 12 g del complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) obtenido se trata, agitando vigorosamente y enfriando a temperatura de 0° a -10°
20. con una solución de 30 cc de ácido sulfúrico concentrado en 120 cc de metanol. Se mantiene la mezcla a 0° por una hora y a continuación a la temperatura ambiente por 24 horas, se vierte la solución, se color oscuro, en una gran cantidad de agua helada y se extrae con pentano el aceite que se separa.



- Se lava la fase orgánica con bicarbonato sódico y luego con agua hasta neutralidad y se la seca sobre sulfato sódico. Después de evaporar el disolvente, se obtienen 11 g de complejo bruto de (7-metoxi-7-metil-3-metilen-octeno-1)-(tricarbónilo de hierro), que todavía está contaminado con el complejo de mirceno-(tricarbónilo de hierro) utilizado como material de partida. Para la separación del complejo no reaccionado de mirceno-(tricarbónilo de hierro), se cromatografía el producto bruto de la reacción sobre 220 g de gel de sílice. Los eluatos etéreos da 7,3 g de complejo de (7-metoxi-7-metil-3-metilen-octeno-)-(tricarbónilo de hierro). $R_f = 0,5$ sobre placas de gel de sílice impregnadas con $AgNO_3$ (eluente, cloruro de metileno:benceno 3:7). Espectro infrarrojo: banda de OCH_3 en 1060 cm^{-1} .
5. 3,6 g del complejo obtenido de (7-metoxi-7-metil-3-metilen-octeno-1)-(tricarbónilo de hierro) se disuelven en 5 cc de etanol y, con agitación intensa, se trata la solución a gotas y en el curso de 30 a 45 minutos con una solución acuosa, 1-molar, de nitrato amónico de cerio
10. $[Ce(NO_3)_6(NH_4)_2]$. La descomposición del complejo de $Fe(CO)_3$ se inicia con intenso desprendimiento gaseoso y al cabo de otra hora de reacción la solución reaccional palidece del rojo de sangre al amarillo de limón. Se trata la mezcla reaccional con más agua todavía y se recoge en pentano el
15. compuesto descomplejado, se le lava con bicarbonato sódico
- 20.
- 25.



- y con agua y se destila en una columna Vigreux la fase orgánica desecada. Se obtienen así 1,6 g de 7-metoxi-7-metil-3-metilen-octeno-1, de punto de ebullición 84°/3 mm; $n_D^{20} = 1,4555$; espectro ultravioleta; $\lambda_{max} = 225$ milimicras, $\epsilon = 16,400$; espectro infrarrojo: 1070 cm^{-1} .
- 5.

EJEMPLO 2

- Se dejan reposar a la temperatura ambiente por 24 horas, con 600 cc de una solución al 48% de éterato de BF_3 , 3,0 g del complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) (preparado tal como se ha descrito en el Ejemplo 1) en 10 cc de ácido acético glacial. Se vierte la mezcla reaccional, de color castaño oscuro, en 300 cc de agua helada y se la extrae con una gran cantidad de pentano. Luego se lava la fase orgánica con bicarbonato sódico y por último hasta neutralidad con agua. Después de evaporar el disolvente, se obtienen 4 g de una mezcla del complejo de partida y complejo de (7-metoxi-7-metil-3-metilen-octeno-1)-(tricarbonilo de hierro). Sobre una cantidad 30 veces mayor de gel de sílice, el complejo de partida puede ser aluido con pentano, mientras que el complejo del producto de reacción puede arrastrarse por lavado con una mezcla de pentano y benceno (1:2). Punto de ebullición, 120°/0,001 mm; cromatografía de capa fina sobre gel de sílice, $R_f = 0,43$ (bence-
- 10.
- 15.
- 20.



no:cloruro de metileno 7:3 como eluente); espectro infrarrojo: 1740 y 1250 cm^{-1} .

- 2,9 g del complejo de (7-acetoxi-7-metil-3-metilen-octen-1)-(tricarbonilo de hierro) obtenido se
5. disuelven en 4,3 cc de etanol y, agitando intensamente, se trata la solución, a gotas y en el curso de 45 minutos, con 34 cc de una solución acuosa, 1-molar, de nitrato amónico de cerio. La descomposición del complejo se inicia con intenso desprendimiento de CO. Al cabo de 30 minutos más,
10. la solución reaccional tiene color amarillo. Se trata la mezcla reaccional con 100 cc de agua helada y se recoge en pentano el 7-acetoxi-7-metil-3-metilen-octeno-1 obtenido. Se lava la fase orgánica con bicarbonato sódico y con agua y se destila el disolvente por una columna Vigreux. El rendimiento de 7-acetoxi-7-metil-3-metilen-octeno-1 asciende
15. a 1,2 g; punto de ebullición, 90°/11 mm; $n_D^{20} = 1,4608$; espectro infrarrojo: 1740 y 1250 cm^{-1} .

EJEMPLO 3

- Se enfrían hasta -10° 2,5 g de complejo de
20. mirceno-(tricarbonilo de hierro) (preparado tal como se ha descrito en el Ejemplo 1) en 11 cc de dioxano, se trata la solución con 1,5 cc de ácido sulfúrico al 87% y se la deja reposar a la temperatura ambiente por 15 horas. La solución se vuelve así oscura y se separa una pequeña cantidad de sustancia insoluble. Se precipita el producto de la



- reacción con una gran cantidad de agua helada, se le recoge en pentano y se le lava con bicarbonato sódico y con agua. Después de la evaporación del disolvente se obtienen, además de una pequeña cantidad de residuo, 1,8 g de una mezcla
5. del complejo de partida (complejo de mirceno- $\text{Fe}(\text{CO})_3$) y complejo de (7-hidroxi-7-metil-3-metilen-octeno-1)-(tricarbonilo de hierro). Sobre una cantidad 50 veces mayor de Alox (de actividad III), el complejo de partida puede eluirse con pentano, mientras que el complejo del producto
10. de la reacción puede arrastrarse por lavado con éter. Cromatograma de capa fina sobre gel de sílice: $R_f = 0,35$ (cloruro de metileno: benceno 3:7 como eluente); espectro infrarrojo: 3600 cm^{-1} .
15. 5,65 g del complejo de (7-hidroxi-7-metil-3-metilen-octeno-1)-(tricarbonilo de hierro) obtenido se escinden en solución etanólica con solución 1-molar de nitrato amónico de cerio, tal como se ha descrito en los Ejemplos anteriores. Rendimiento bruto de 7-hidroxi-7-metil-3-metilen-octeno-1: 2,7- g punto de ebullición,
20. $60^\circ/0,01 \text{ mm}$; cromatograma de capa fina sobre gel de sílice, $R_f = 0,15$ (benceno:cloruro de metileno 7:3 como eluente).



EJEMPLO 4

- a) Preparación del organoborano: se depositan en un matraz de sulfonación de 350 cc de capacidad 28 cc de eterato/^{etílico} de trifluoruro de boro, recién destilado, en
5. 50 cc de diglima seca (éter dimetílico de dietilenglicol). Se dejan gotear luego, con agitación, 5,6 g de borohidraro sódico en 200 cc de diglima absoluta. El diborano que se forma de este modo en reacción ligeramente exotérmica se conduce, con una ligera corriente de nitrógeno como gas portador, a un segundo matraz de sulfonación en el que se hallan
10. 27,6 g de complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) disueltos en 100 cc de tetrahidrofurano absoluto. La formación del organoborano se desarrolla igualmente en forma ligeramente exotérmica. Terminada la introducción del
15. diborano, se agita todavía la mezcla a la temperatura ambiente por una hora, antes de efectuar las reacciones siguientes con el organoborano.

- b) Descomposición oxidativa del organoborano: enfriando con hielo, se añaden a gotas a la solución muy
20. reactiva de organoborano obtenida 50 cc de una solución de 4 volúmenes de tetrahidrofurano y 1 volumen de agua. Luego se agrega a gotas, con refrigeración constante, una mezcla de 25 cc de potasa cáustica etanólica al 12% y 25 cc de H_2O_2 al 30%, lo que hace que se forme inmediatamente un precipitado castaño. Después de la elaboración usual, se obtie-
- 25.



ne, además de 10% de material de partida inalterado, 70% del complejo de (6-hidroxi-7-metil-3-metilen-octeno-1)-(tricar-bonilo de hierro). Además, se forma alrededor del 10% de la respectiva cetona. La separación de estos componentes puede efectuarse por cromatografía sobre gel de sílice.

5. Se enfría hasta 0° una solución en 10 cc de etanol de 9,1 g del complejo obtenido y se la trata con una gota de ácido sulfúrico concentrado en una pequeña cantidad de etanol. (La adición de ácido sulfúrico no es absolutamente necesaria, pero acelera la descomplejación.) Seguidamente se añaden a gotas y agitando bien, mientras se refrigera constantemente en un baño de hielo, 100 cc de una solución 1-molar de nitrato amónico de cerio. La reacción se sigue con un gasómetro. Terminado el desprendimiento de gas, se vierte la mezcla reaccional en solución 2-n de hidróxido sódico, enfriada con hielo, y se extrae con éter la fase orgánica. Después de lavar hasta neutralidad con solución saturada de cloruro sódico y de secar sobre sulfato sódico anhidro, se evapora el disolvente en el evaporador giratorio. Se obtienen 3,1 g de 6-hidroxi-7-metil-3-metilen-octeno-1 (70% de la teoría); espectro ultravioleta: λ_{max} = 224 milimicras, ϵ = 14,800; espectro infrarrojo: 3400, 1600, 1275 y 900 cm^{-1} ; cromatografía de capa fina, R_f = 0,16 en benceno/ciclohexano 1:1; R_f = 0,83 en benceno/metanol 4:1.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



EJEMPLO 5

- En un matraz de sulfonación provisto de agitador, embudo de goteo, termómetro y tubo para la admisión de gas, se enfrían hasta -5° 4,7 g de cloruro de acetilo y 11,5 g de tetracloruro de estaño en 150 cc de tetracloruro de carbono absoluto. Con agitación enérgica y paso de nitrógeno, se añade a gotas, a temperatura de -5° a 0° , la solución de 11,04 g de complejo de mirceno- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (preparado tal como se ha descrito en el Ejemplo 1) en 10 cc de tetracloruro absoluto. Cuando se ha instilado ya un tercio de la solución, la mezcla reaccional toma color castaño oscuro. Se introduce entonces el resto de la solución de complejo a -10° , se deja reaccionar la mezcla a -10° por 60 minutos más, se vierte la solución reaccional, de color castaño oscuro, en 500 cc de agua helada y se la extrae a fondo con tetracloruro de carbono. Lavada con bicarbonato sódico y con agua, la solución de tetracloruro de carbono da, después de la evaporación del disolvente, 10,95 g de una mezcla de los complejos de tricarbonilo de hierro del 7-metil-6-acetil-3-metilen-octadieno-1,7 y del 7-metil-7-cloro-6-acetil-3-metilen-octeno-1. La mezcla reaccional bruta puede separarse por cromatografía en gel de sílice. El complejo de partida sin reaccionar se eluye con hexano, mientras que dicho derivado de cloro [complejo de (7-metil-
5.
10.
15.
20.



- 7-cloro-6-acetil-3-metilen-octeno-1)-(tricarbonilo de hierro)], de punto de fusión 83-84°, se eluye primeramente con una mezcla de hexano y benceno, de contenido creciente de benceno, y a continuación puede aislarse el complejo de
5. (7-metil-6-acetil-3-metilen-octadieno-1,7)-(tricarbonilo de hierro), de punto de fusión 71-72,5°. El cromatograma de capa delgada en gel de sílice revela: complejo de (7-metil-7-cloro-6-acetil-3-metilen-octeno-1)-(tricarbonilo de hierro), $R_f = 0,50$; complejo de (7-metil-6-acetil-3-
10. -metilen-octadien-1,7)-(tricarbonilo de hierro), $R_f = 0,43$ (con benceno/cloruro de metileno como eluente).

- El complejo de (7-metil-7-cloro-6-acetil-3-metilen-octeno-1)-(tricarbonilo de hierro) se hierve en reflujo por 5 minutos en solución metanólica de KOH al 5%.
15. La mezcla de isómeros complejo de (7-metil-6-acetil-3-metilen-octadieno-1,6)-(tricarbonilo de hierro) y complejo de (7-metil-6-acetil-3-metilen-octadieno-1,7)-(tricarbonilo de hierro) se obtiene con rendimiento cuantitativo. Esta mezcla isomérica puede separarse por cromatografía sobre
20. una cantidad 30 veces mayor de gel de sílice, con hexano-benceno como eluente. Cromatograma de capa fina sobre gel de sílice: complejo de (7-metil-6-acetil-3-metilen-octadieno-1,7)-(tricarbonilo de hierro), $R_f = 0,43$; punto de fusión, 71-73°. Complejo de (7-metil-6-acetil-3-metilen-octadien-
25. -1,6)-(tricarbonilo de hierro), $R_f = 0,33$; punto de ebulli-



cción, 100^o/0,01 mm.

5. 1,55 g del complejo de (7-metil-6-acetil-3-metilen-octadieno-1,7)-(tricarbonilo de hierro) obtenido se escinden en solución etanólica con una solución acuosa, 1-molar, de nitrato amónico de cerio, a la temperatura ambiente, de la manera que se ha descrito en los Ejemplos anteriores. Rendimiento bruto de 7-metil-6-acetil-3-metilen-octadieno-1,7, 0,9 g; punto de ebullición, 60^o/0,05 mm; cromatograma de capa fina en gel de sílice, $R_f = 0,44$
10. (benceno: cloruro de metileno 7:3).

Procediendo de manera semejante a la expuesta en el párrafo anterior, se obtuvo 7-metil-6-acetil-3-metilen-octadieno-1,6 a partir del complejo de 7-metil-6-acetil-3-metilen-octadieno-1,6-(tricarbonilo de hierro).

15. EJEMPLO 6

20. Se añadió a gotas, a la temperatura ambiente, una mezcla de 1 g de tetraóxido de ósmio y 2 gotas de piridina en una pequeña cantidad de tetracloruro de carbono a una solución de 1 g del complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) (preparado tal como se ha descrito en el Ejemplo 1) en 10 cc de tetracloruro de carbono. Después de la adición de las primeras gotas, la solución, bien agitada, se vuelve de color castaño oscuro, a consecuencia de la formación del



- éster de osmiato. Terminada la instilación, se agita todavía la mezcla a la temperatura ambiente por 4 horas y, transcurrido este tiempo, se descompone por introducción de una débil corriente de sulfuro de hidrógeno el éster de osmiato obtenido. Una vez terminada la formación del precipitado de sulfuro de osmio, se filtra la mezcla en un filtro de succión lleno de Celite para separarla del material inorgánico. De esta manera se llega a un filtrado casi incoloro, que, después de la eliminación del disolvente en un evaporador giratorio, puede ser cromatografiado en gel de sílice (elución con cloroformo) para mayor purificación. Rendimiento: 76% de complejo puro de (6,7-dihidroxi-7-metil-3-metilen-octeno-1)-(tricarbonilo de hierro).
- 5.
- 10.

- Este complejo puede obtenerse también de la manera siguiente. Se añaden 1,4 de $KClO_3$, disueltos en 75 cc de agua, a una solución de 2,34 g (8,5 milimoles) de complejo de mirceno- $Fe(CO)_3$ en 150 cc de tetrahidrofurano sin peróxido. A esta mezcla se agregan luego 110 mg de OsO_4 , lo que confiere inmediatamente un color negro pardusco a la solución. Después de agitar por 64 horas a la temperatura ambiente, se descompone el OsO_4 con una débil corriente de H_2S , se filtra la mezcla para separarla del precipitado de sulfuro resultante y se elabora de la manera usual. Después de cromatografía en 50 g de SiO_2 , se obtienen, además de 4,3% de material inalterado, 55% del diol deseado y 15%
- 15.
- 20.
- 25.



del cetol respectivo.

- Se enfría hasta 0° una solución en 5 cc de etanol de 5,5 g del complejo de (6,7-dihidroxi-7-metil-3-metilen-
-octeno-1)-(tricarbonilo de hierro) obtenido y se la acidifica con una gota de ácido sulfúrico en una pequeña cantidad de etanol. A continuación se añaden, a gotas, agitando bien y refrigerando constantemente con un baño de hielo, 55 cc de una solución 1-molar de nitrato amónico de cerio. Terminado el desprendimiento de gas, se vierte la mezcla reaccional en solución 2-n de NaOH enfriada con hielo y se la extrae con éter. Después de lavar hasta neutralidad con solución saturada de cloruro sódico y de secar la fase etérea sobre sulfato sódico. Se elimina el disolvente en un evaporador giratorio. Se obtiene así 6,7-dihidroxi-7-
-metil-3-metilen-octeno-1 (90% de la teoría); espectro ultravioleta: 225 milimicras; espectro infrarrojo: 3400, 1650, 1600, 1280 y 900 cm^{-1} ; cromatografía de capa fina: $R_f = 0,5$, en benceno/metanol 1:1.

EJEMPLO 7

20. Se suspende 1,0 g (0,011 moles) de trioximetileno en 6,6 g de ácido acético glacial, se trata la suspensión con 1,0 g de ácido sulfúrico concentrado y, para despolimerizar el formaldehído, se la calienta brevemente a 90° y agitando. Luego se trata la mezcla, enfriada hasta la tempe-



- ratura ambiente, con una solución de 6,9 g (0,025 moles) de complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) (preparado tal como se ha descrito en el Ejemplo 1) en 6,6 g de ácido acético glacial y se la agita a la temperatura ambiente por
5. 4 horas. Se recoge en éter la mezcla reaccional y se la lava con NaOH 2-n, a 0°, y luego con solución de cloruro sódico. Se seca la fase etérea sobre sulfato sódico y se la exime del disolvente en el evaporador giratorio. El residuo se cromatografía en gel de sílice, con lo cual, además de
10. 0,64 g (10%) de complejo inalterado de mirceno-Fe(CO)₃ pueden aislarse 2,9 g (33%) de complejo de (6-acetoximetil-7-metil-3-metilen-octadieno-1,7)-(tricarbonilo de hierro). En el espectro infrarrojo existen, entre otros detalles, bandas para el grupo isopropenílico en 890 cm⁻¹ y 1650 cm⁻¹,
15. mientras que el grupo acetílico tiene bandas en 1730 y 1365 cm⁻¹.

- Se enfría hasta 0° una solución de 10 cc de etanol de 22,8 g del complejo obtenido y se la trata, mientras se refrigera con hielo. Terminado el desprendimiento de gas, se vierte la mezcla reaccional en una solución
20. 2-n de NaOH enfriada con hielo y se extrae el producto con éter. Después de lavar hasta neutralidad con solución saturada de cloruro sódico y de secar la solución etérea sobre sulfato sódico, se elimina el disolvente en el evapora-
25. dor de capa delgada. Se obtienen así 9,5 g de 6-acetoxime-



til-7-metil-3-metilen-octadieno-1,7 (70% de la teoría);
espectro ultravioleta: $\lambda_{\text{max}} = 225$ milimicras, $\epsilon_{\text{max}} = 14,000$; espectro infrarrojo: 1745, 1650, 1600,
1370, 1240 y 850 cm^{-1} ; cromatografía de capa delgada:

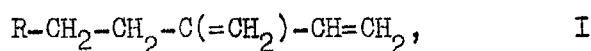
5. $R_f = 0,5$ en benceno/metanol 100:1.



N O T A

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 15286/67 del 31 de Octubre de 1967.

5. 1. Un procedimiento para la preparación de derivados de mirceno, de la fórmula general



en la que R es un miembro que se toma del grupo constituido por

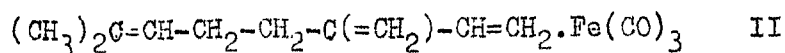
10. $-CHR_1-C(=CH_2)CH_3,$ a
 $-CR_1=C(CH_3)_2,$ b
 $-CH_2-C(OR_2)(CH_3)_2,$ c
 $-CHOH-CH(CH_3)_2,$ y d
 $-CHOH-C(OH)(CH_3)_2,$ e

15. donde R_1 es un miembro que se toma del grupo constituido por acetilo y acetoximetilo, mientras que R_2 es un miembro que se toma del grupo constituido por hidrógeno, alquilo inferior y alcancilo inferior,

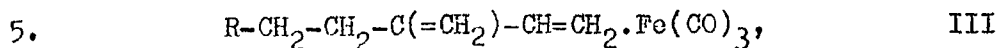
caracterizado por hacerse reaccionar mirceno con pentacarbo-



nilo de hierro, convertirse el complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) resultante, de la fórmula:

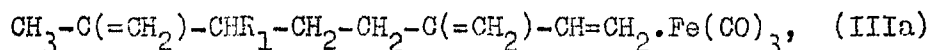


es un complejo de la fórmula:

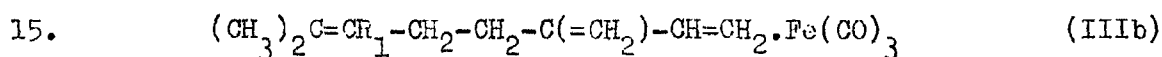


donde R tiene el significado expuesto antes, y descomponerse este último complejo.

10. 2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) de la fórmula II se hace reaccionar con un agente acetilante o acetoximetilante, para formar un complejo tomado del grupo constituido por



y

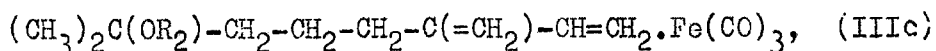


donde R_1 es acetilo o acetoximetilo.

3. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) de la fórmula II se hace reaccionar con un



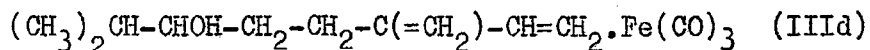
agente hidratante, un alcohol inferior o un ácido alcancarboxílico inferior, en medio ácido, para formar un complejo de la fórmula general:



5. donde R_2 es hidrógeno, alquilo inferior o alcanoilo inferior,

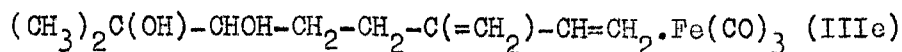
4. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) de la fórmula II se somete a hidrobioración con E_2H_6 y el producto de la reacción se escinde oxidativamente para producir un complejo de la fórmula:

10.



5. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el complejo de mirceno-(tricarbonilo de hierro) de la fórmula II se somete a hidroxilación con OsO_4 para producir un complejo de la fórmula:

15.



6. Un procedimiento para la preparación de derivados de mirceno.

20.

Según se describe y reivindica en la presente



memoria descriptiva que consta de 27 hojas foliadas y escritas a máquinas por una sola cara.

Madrid, a 30 de Octubre de 1968

p.a.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ