

CAS 6510/25

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C. 07</u> <u>C. 11</u>
SUBCLASE <u>D</u> <u>B</u>



PATENTE  
DE  
INVENCION

375747

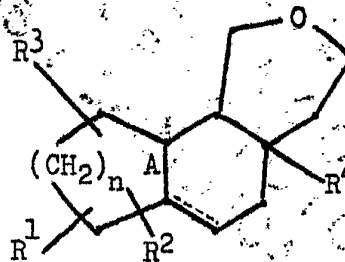
por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS  
POLICICLICOS" a favor de la firma suiza L. GIVAUDAN & CIE.  
SOCIETE ANONYME, residente en VERNIER-GENEVE (Suiza),

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Según este invento se proporcionan éteres policíclicos de la fórmula general:

5.



I

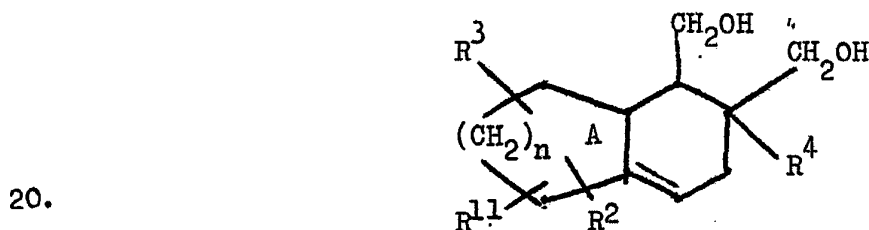
10.

en la que n representa un número entero por valor de 1 a 8; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan átomos de hidrógeno o grupos alquílicos inferiores o, cuando n es



5. 2, dos de los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , tomados juntos, representan un miembro puente, o bien dos de los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  situados en el mismo átomo de carbono del anillo A, tomados juntos, forman un grupo alquilénico inferior;  $R^4$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico; y la línea de trazos denota un enlace de C-C optativo, mientras que (cuando tal enlace de C-C está presente)  $R^1$  puede representar también un grupo alquilidénico inferior.
10. Los éteres policíclicos de la fórmula general I

15. pertenecientes a este invento pueden prepararse por cualquier método adecuado. Por ejemplo, se los puede preparar, de acuerdo con el invento, tratando un diol insaturado de la fórmula general

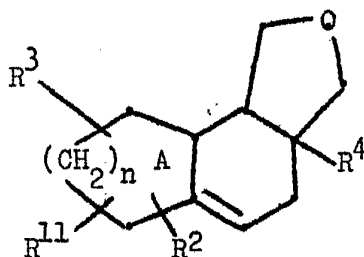


en la que  $n$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen el mismo significado que antes, mientras que  $R^{11}$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico inferior o un grupo alquilidénico inferior,



con un agente deshidratante y, si se quiere, hidrogenando el éter insaturado resultante, de la fórmula general

5.



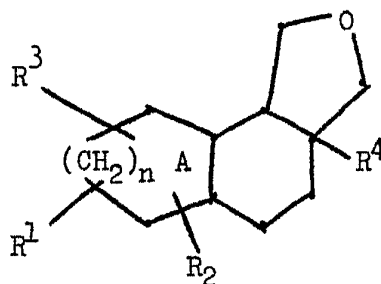
III

10.

donde  $\underline{n}$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen el mismo significado que antes,

para formar un éter saturado de la fórmula general

15.



IV

donde  $\underline{n}$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen el mismo significado que antes.



Los agentes deshidratantes que pueden utilizarse convenientemente para la conversión de los dioles insaturados de la fórmula general II en éteres insaturados de la fórmula general III incluyen ácidos inorgánicos tales como el ácido fosfórico y el ácido sulfúrico, sales ácidas tales como el bisulfato potásico, ácidos orgánicos fuertes como los ácidos bencen- y alquilbencen-sulfónicos (en particular, el ácido p-toluensulfónico) y también el ácido oxálico y el anhídrido de ácido succínico. El ácido p-toluensulfónico es un agente deshidratante preferido.

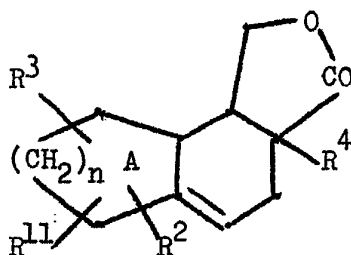
La deshidratación de los dioles insaturados II para formar los éteres insaturados III puede efectuarse utilizando los procedimientos convencionales de deshidratación. Un ejemplo de tales procedimientos de deshidratación consiste en someter a reflujo una solución de diol II (por ejemplo, una solución en benceno), en presencia de un agente deshidratante (como uno de los agentes deshidratantes que se han indicado antes). Durante la deshidratación es conveniente separar continuamente el agua formada.

La hidrogenación de los éteres insaturados de la fórmula general III para formar los éteres saturados de la fórmula general IV puede efectuarse también utilizando métodos convencionales. Un método conveniente comprende utilizar hidrógeno activado catalíticamente. Ejemplos de catalizadores de la hidrogenación que pueden utilizarse son



- el níquel de Raney, el óxido de platino y el rutenio sobre carbón (al 5%). El níquel de Raney es un catalizador preferido. La hidrogenación se efectúa convenientemente en disolución en un disolvente. Un ejemplo de disolvente apropiado es el isopropanol. Cuando se usa níquel de Raney como catalizador, la hidrogenación se efectúa convenientemente a temperatura elevada y con presión elevada, por ejemplo a temperatura de 150°C a 250°C y con presión de 120 a 200 atmósferas. Cuando se usa óxido de platino como catalizador, la hidrogenación puede también llevarse a cabo a la presión atmosférica.
- 5.
- 10.

- Los dioles insaturados de la fórmula general II pueden prepararse de cualquier manera conveniente; por ejemplo, tratando un anhídrido de ácido dicarboxílico de la fórmula general
- 15.



20.

donde  $\underline{n}$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen el mismo significado que antes,

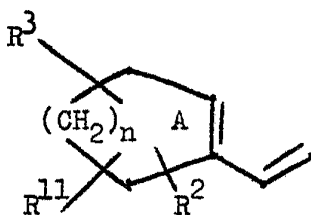


- con un agente reductor. Se prefiere utilizar como agente reductor el hidruro de litio-aluminio. No obstante, pueden usarse también otros agentes reductores, como sodio en alcohol amílico, o efectuarse la hidrogenación con catalizadores de cromato de cobre, bajo presión. La reducción se efectua convenientemente en presencia de un disolvente.
- 5.

El tetrahidrofurano es un disolvente particularmente apto para esta reducción.

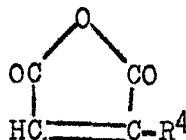
- Los anhídridos insaturados de ácido dicarboxílico de la fórmula general V pueden prepararse convenientemente haciendo reaccionar un dieno de la fórmula general
- 10.

15.



donde  $n$ ,  $R^{11}$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tienen el mismo significado que antes,

20. con un anhídrido de ácido dicarboxílico de la fórmula general



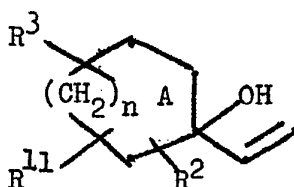


donde  $R^4$  tiene el mismo significado que antes.

La reacción se efectúa de conveniencia en un disolvente como el xileno, sometiendo la solución a reflujo por una hora .

5. Los anhídridos de la fórmula V pueden prepararse también utilizando un alcohol terciario respectivo de la fórmula general

10.



VIII

en la que  $n$ ,  $R^{11}$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tienen el mismo significado que antes,

15. en lugar del dieno VI en la reacción que se ha indicado antes. Sin embargo, en este caso debe recurrirse a algún expediente para eliminar el agua que se forma.

20. Siempre que no sean ya compuestos conocidos, los dienos de la fórmula general VI pueden prepararse por los métodos convencionales; por ejemplo, mediante desdoblamiento de agua de los alcoholes de la fórmula general VIII que se han mencionado antes.

Los alcoholes terciarios de la fórmula general VIII pueden prepararse convenientemente por reacción de cetonas





pueden usarse como materiales de partida para la preparación de los compuestos de este invento son, en consecuencia, los siguientes:

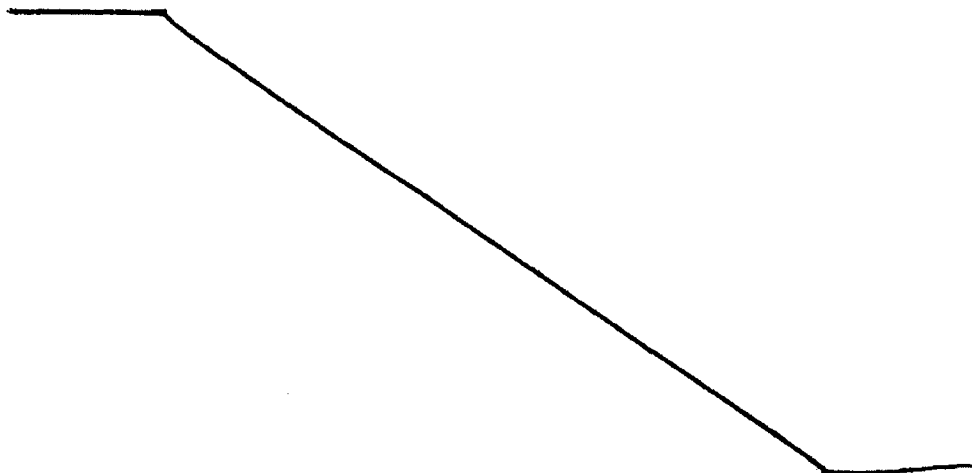
- ciclopentanona,
- 5. 2,2-dimetil-ciclopentanona,
- ciclohexanona,
- 2-metil-ciclohexanona,
- 2,2-dimetil-ciclohexanona,
- 2-etil-2-metil-ciclohexanona,
- 10. 2-isopropil-2-metil-ciclohexanona,
- 3,5,5-trimetil-ciclohexanona (dihidroisoforona),
- 2,2-tetrametilen-ciclohexanona,
- alcanfor,
- nor-alcanfor,
- 15. metil-nor-alcanfor (1-metil-biciclo-[1.1.2]-heptan-2-ona),
- nopinona,
- pulegona,
- mentona,
- carvomentona,
- 20. cicloheptanona,
- 2,2-dimetil-cicloheptanona,
- homo-alcanfor,
- ciclooctanona,
- 2,2-dimetil-ciclooctanona y
- 25. ciclododecanona.



- Los compuestos de la fórmula general I pertenecientes a este invento tienen interesantes notas odoríferas. Muchos de los compuestos presentan una nota predominantemente ambarina y leñosa. El matiz preciso de la nota olorosa varía según varían los sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ . En general, el olor ambarino es más marcado en los compuestos saturados de la fórmula general IV que en los respectivos compuestos insaturados de la fórmula general III. No obstante, algunos de los éteres insaturados correspondientes huelen también a ámbar de modo muy intenso y perdurable.
- 5.
- 10.

- Los compuestos de la fórmula general I son en consecuencia útiles en la industria de perfumería, por ejemplo para la producción de perfumes o para perfumar productos industriales/cosméticos, como polvos de lavado, jabones, etc. Estos compuestos pueden incorporarse a los productos por ejemplo, en cantidad de 0,05 a 20% en peso. Los éteres insaturados de la fórmula general III son también útiles como productos intermediarios para fabricar los éteres saturados de la fórmula general IV.
- 15.

20. Un ejemplo de una composición odorante que puede prepararse con un contenido de compuestos de la fórmula general I es la siguiente:





	<u>Partes en peso</u>
	Musgo de árbol (decolorado) 15
	Cumarina 15
	Isoeugenol 15
5.	Esencia de pacnufí 25
	1,1,4,4-tetrametil-6-etil-7-acetil- 1,2,3,4-tetrahidro-naftaleno 40
	Castóreo (sintético) 15
	Esencia de vetiver Borbón 40
10.	Esencia de madera de sándalo (de las Indias Orientales) 60
	Beta-ionona 25
	Acetato de p-tercibutil-ciclohexilo 40
	Civeto genuino, desgrasado 25
15.	Salvia esclareada 15
	Fenilacetato de linalilo 15
	Mejorana 15
	Esencia de nerolí 80
	Esencia de jazmin 40
20.	Ylang-ylang 40
	Aldehido p-tercibutil-alfa-metil-hidrocinámico 40
	Esencia de petitgrain 5
	2-Metil-undecanal (al 10%) 15
	Esencia de alquitrán de abedul (doble rectificación, al 10%) 15
25.	Roselio 15
	Esencia de geranio Borbón 25
	Undecanal (al 10%) 15



	<u>Partes en peso</u>
Esencia de limón (italiana)	25
Esencia de bergamota	120
Esencia de lavanda	120
5. 3a-Metil-tetradecahidro-ciclooct[e]- isobenzofurano (véase la fórmula IVp que sigue)	20
3a,6-Dimetil-6-isopropil-dodecahidro- nafto[1,2-c]furano (véase la fórmula IVn que sigue)	65
	<hr/> 1000

10. Esta composición tiene caracter leñoso-térreo, con un tono humoso, animal. Con ella pueden obtenerse notas de cuero, de tabaco y de helecho.

El invento se ilustra a continuación con la referencia de los Ejemplos que siguen. En los Ejemplos de 15. síntesis, las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

#### EJEMPLO 1

20. a) Se preparó un compuesto de Grignard a base de de 70 g de bromuro de vinilo en 250 cc de tetrahidrofurano y 18 g de doladuras de magnesio. Se añadieron a gotas 45 g de 2,2-dimetil-ciclohexanona, a 50º, y luego se sometió la preparación a reflujo por una hora. Después de la elaboración final, el carbinol obtenido (2,2-dimetil-1-vinil-



-ciclohexanol) se destiló en una columna de 30 cm de altura. Punto de ebullición, 80-85°/12 mm; rendimiento, 33 g.

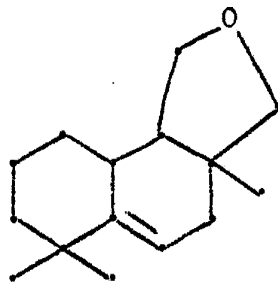
- b) 13 g del carbinol obtenido se añadieron despacio y a gotas a una solución hirviente de 20 g de anhídrido de ácido citracónico en 100 cc de xileno y luego se sometió a reflujo la mezcla resultante bajo un condensador de reflujo por 4 horas más. A continuación se separó el disolvente del producto caliente utilizando vacío de chorro de agua y se destiló el residuo que quedó en el matraz. Resultaron 11 g de aducto del tipo de la fórmula general V, con punto de ebullición de 120-140°/0,1 mm. El producto bruto cristalino se recrystalizó por tres veces en metanol, lo que dió un producto con punto de fusión de 119-121°. El producto resultó puro en la cromatografía gaseosa.
- 5.
- 10.
15. c) 10 g del aducto diónico obtenido tal como se ha descrito antes se disolvieron en 250 g de tetrahidrofurano y se trató la solución con 5 g de hidruro de litio-aluminio por 4 horas. Después de la elaboración final, se trató la solución etérea del diol con potasa cáustica diluida, para eliminar las fracciones ácidas. Después de lavado, secado y evaporación del tetrahidrofurano, se obtuvo un producto cristalino, que se recrystalizó en éter. Se obtuvo así el diol respectivo, del tipo de la fórmula general II. El ren-
- 20.



dimiento de diol cristalizado, con punto de fusión 133-135°, asciende a 3,2 g, y el de diol líquido, a 5,0 g.

- d) 2 g del diol cristalizado mencionado antes, obtenido tal como se ha descrito en el párrafo c), se disolvieron en 20 g de benceno y, después de añadir 0,2 g de ácido p-toluen-sulfónico, se sometió la solución a reflujo por 12 horas. El agua formada se fue separando continuamente. Luego se lavó cuidadosamente la capa bencénica, se la secó y se destiló el disolvente. El contenido restante del matraz se destiló con vapor. Se obtuvieron 1,7 g de (3a,6,6-trimetil-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-nafto[1,2-c]furano), en forma de un aceite de la fórmula

15.



IIIa

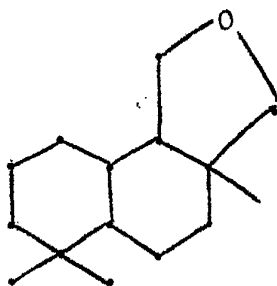
20. El compuesto huele fuertemente a ámbar. El color ambarino resultó muy adherente y duradero y presentaba una noya de cedro-sándalo.

e) 1 g del éter insaturado de la fórmula IIIa obtenido tal como se ha descrito antes se hidrogenó por 20 horas en



isopropanol, con níquel de Raney, a 200° y con 200 atmósferas de presión. Resultó (3a,6,6-trimetil-dodecahidro-nafto[12-c]-furano), de la fórmula

5.



IVa

10. Este compuesto tiene un olor de ámbar más intenso y más fino que el éter de la fórmula IV.

### EJEMPLO 2

- a) Se añadió a gotas y despacio, a 50°, una solución de 65 g de 2,2-dimetil-cicloheptanona a una solución de bromuro de vinil-magnesio (2/3 moles) en 400 g de tetrahidrofurano.
15. Después de elaborar la preparación, el 2,2-dimetil-1-vinil-cicloheptanol formado se instiló inmediatamente en una solución de reflujo de 112 g de anhídrido de ácido citracónico en 300 g de xileno. Luego se sometió la solución a reflujo
20. por 15 horas más, utilizando un separador de agua. En este

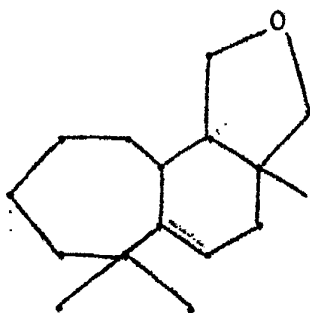


- período de tiempo se separaron 6 cc de agua. Después de la elaboración final ordinaria, se volvió a destilar la preparación. Se obtuvieron así 70 g de aducto bruto, del tipo de la fórmula general V, con punto de ebullición
5. 130-145°/0,1 mm.
- b) 70 g del aducto obtenido tal como se ha descrito en el párrafo a) de este Ejemplo 2, se disolvieron en 1 litro de tetrahidrofurano y se sometió la solución a reflujo con 20 g de  $\text{LiAlH}_4$  por 3 horas. Se vertió en hielo la mezcla resultante, se acidificó con ácido sulfúrico diluido, se extrajo con éter y se lavó con hidróxido potásico acuoso diluido. Después de la elaboración final ordinaria, se obtuvieron 57,4 g de un diol del tipo de la fórmula general II, con punto de fusión de 128-134°.
- 10.
- c) 50 g del diol obtenido según el procedimiento del párrafo b) de este Ejemplo 2, se sometieron a reflujo con 1,5 g de ácido p-toluensulfónico disueltos en 150 cc de benceno, por 15 horas y utilizando un separador de agua. El producto resultante se lavó con hidróxido potásico acuoso diluido. Luego se eliminó por destilación el disolvente bencénico y se destiló el residuo con vapor. Por último, el aceite que pasó se volvió a destilar en vacío. Se obtuvieron así 37,6 g del éter insaturado 3a,6,6-trimetil-
- 15.
20. -3,3a,4,6,7,8,9,10,10a,10b-decahidro-1H-ciclohept[e]isoben-



zofurano, de la fórmula

5.



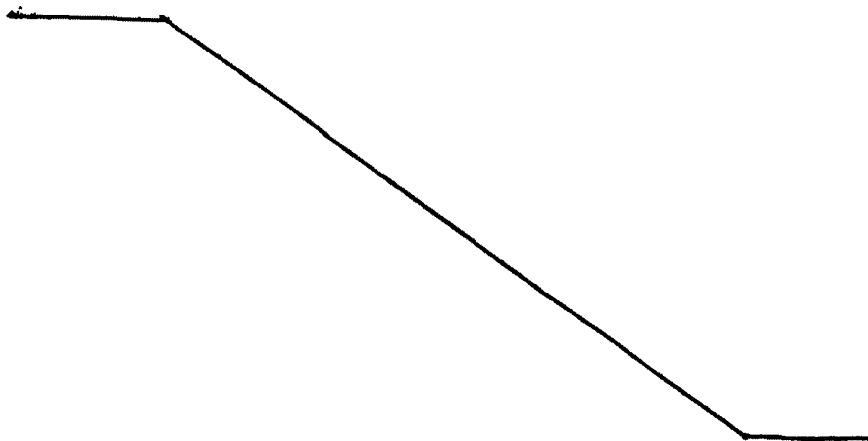
IIIb

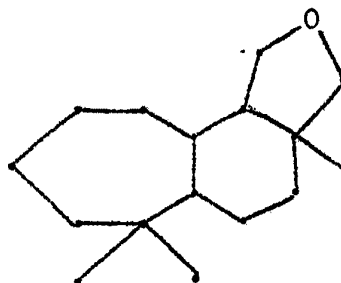
10.

con punto de ebullición 96-100°/0,2 mm. Este éter insaturado huele placenteramente a ámbar.

15.

d) 20 g del éter insaturado IIIb obtenido tal como se ha descrito en el párrafo c) de este Ejemplo 2, se hidrogenaron con níquel de Raney en isopropanol, por 20 horas, a 200° y con 150 atmósferas de presión. El producto resultante de la hidrogenación se elaboró luego y se destiló en vacío. Se obtuvieron así 19 g del éter saturado 3a,6,6-trimetil-dodecahidro-1H-ciclohept[e]isobenzofurano, de la fórmula





IVb

5.

y punto de ebullición de 98-105°/0,2 mm. Este éter huele muy placenteramente a ámbar.

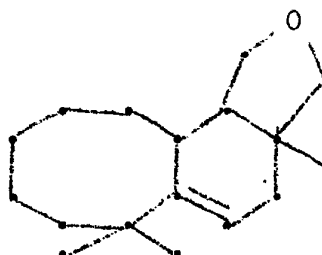
EJEMPLO 3

10. a) Se hicieron reaccionar 100 g de 2,2-dimetil-cicloocta- nona con bromuro de vinil-magnesio que se habia preparado a base de 24 g de magnesio y 100 g de bromuro de vinilo en 500 g de tetrahidrofurano. Se obtuvieron 109 g de 2,2-dime- til-1-vinil-ciclooctanol bruto.
15. b) 50 g del 2,2-dimetil-1-vinil-ciclooctanol bruto obtenido en el párrafo a) de este Ejemplo 3, se añadieron despacio a una solución en reflujo de 100 g de anhídrido de ácido citracónico en 500 cc de xileno. Después de la elabo- ración final, se obtuvieron 51 g de un aducto bruto del
20. tipo de la fórmula general V, que luego se redestiló. Punto de ebullición, 150-160°/1 mm; rendimiento, 27,5 g.



- c) 25 del aducto dioxo obtenido tal como se ha descrito en el párrafo anterior de este Ejemplo 3, se disolvieron en 500 cc de tetrahidrofurano y se redujeron con 10 g de  $\text{LiAlH}_4$  por reflujo durante 3 horas. Se obtuvo el diol respectivo, del tipo de la fórmula general II.
5. d) El diol obtenido según el párrafo c) de este Ejemplo 3, se convirtió en el respectivo éter insaturado 3a,6,6-trimetil-1,3,3a,4,6,7,8,9,10,11,11a,11b-dodecahidro-ciclooct[eliso]benzofurano, de la fórmula

10.



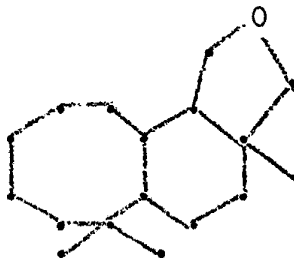
IIIc

15. por reflujo de una solución del diol en 75 cc de benceno con 1 g de ácido p-toluensulfónico, por 15 horas.
- e) El éter insaturado bruto IIIc obtenido tal como se ha descrito en d) de este Ejemplo 3, se hidrogenó a 200° y



con 200 atmósferas de presión utilizando níquel de Raney en isopropanol, lo que dio el respectivo éter saturado, 3a,6,6-trimetil-tetradecahidro-ciclooct[el]isobenzofurano, de la fórmula

5.



IVc

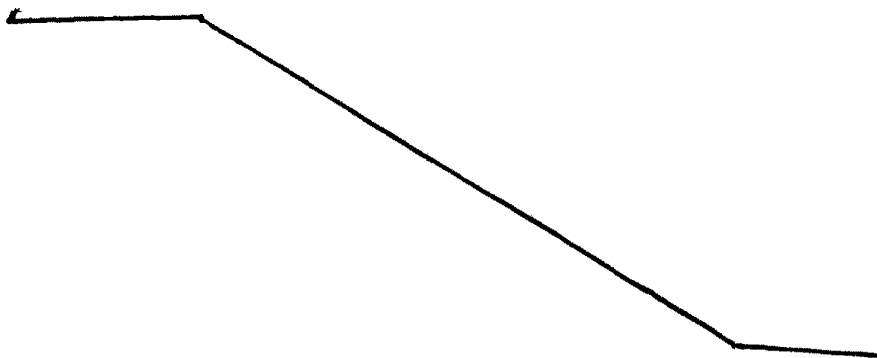
10.

Después de destilación en vacío (punto de ebullición, 108-118°/0,2 mm; rendimiento, 19,6 g), se destiló el éter con vapor. El producto presentó olor leñoso ambarino.

#### EJEMPLO 4

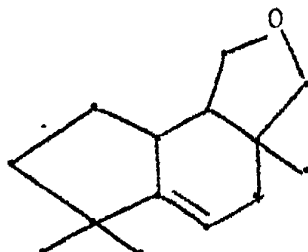
15.

Utilizando el procedimiento general que se ha descrito en los Ejemplos anteriores, pero con la salvedad de usar como material de partida 2,2-dimetil-ciclopentanona y anhídrido de ácido citracónico, se obtuvo el éter insaturado 3a,6,6-trimetil-3,3a,4,6,7,8,8a,8b—octahidro-1H-indeno [4,5-c]-furano, de la fórmula estructurada





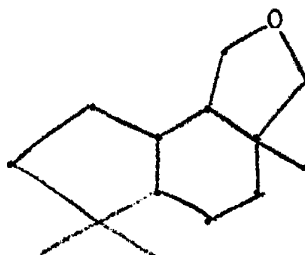
5.



IIIId

La hidrogenación del éter de la fórmula IIIId dio el respectivo éter saturado 3a,6,6,-trimetil-decahidro-1H-indeno[4,5-c]furano, de la fórmula estructural

10.



IV d

15. El éter insaturado de la fórmula IIIId tiene olor ambarino, con matiz animal. El olor del éter saturado de la fórmula IVd es ambarino.

EJEMPLO 5

a) Se instiló despacio una solución de 90 g de nopadieno en 100 cc de xileno en una solución en reflujo de 100 g de



anhídrido de ácido citracónico en xileno. Luego se sometió la mezcla reaccional a reflujo por 3 horas más y se eliminó a continuación el disolvente a 100° y utilizando vacío de chorro de agua. El residuo se solidificó formando una papilla cristalina. Rendimiento de producto bruto, 134 g. Por recristalización del producto en éter, se obtuvieron 47,6 g de un aducto diónico cristalino, del tipo de la fórmula general V, con punto de fusión de 141-143°.

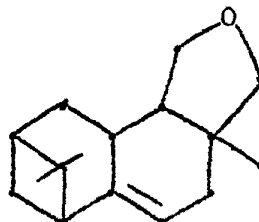
- El nopadieno (2-vinil-7,7-dimetil-2-norpineno) utilizado como sustancia de partida puede obtenerse con facilidad y buen rendimiento por la deshidratación alcalina de nopol (véase Ohloff y col., *Agew. Chemie* 67 -1955-, 427; *Chem. Ber.* 90 -1957-, 1554).

- b) Se suspendieron 15 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 900 cc de tetrahydrofurano por reflujo durante una hora. Luego se disolvieron en 800 cc de tetrahydrofurano 42,8 g del aducto diónico obtenido según a) de este Ejemplo 5, y se añadió la solución a gotas en el curso de una hora. Después de 3.1/2 horas más de reacción, se elaboró la mezcla reaccional. Con el fin de completar la conversión del aducto diónico a diol del tipo de la fórmula general II, se sometió la mezcla reaccional a reflujo por 6 horas con sodio y alcohol amílico (18 g de sodio y 60 g de alcohol amílico). Rendimiento de diol bruto, 33,0 g (80% de la teoría). Rendimiento después de recristalización en éter, 27.



5. c) Se sometió a reflujo por 15 horas una solución de 27 g del diol obtenido tal como se ha descrito en b) de este Ejemplo 5, y 1,1 g de ácido p-toluensulfónico en 250 cc de benceno. El producto resultante se trató luego con bisulfato potásico sólido para completar la deshidratación. Se obtuvo el éter insaturado respectivo, 3a,10,10-trimetil-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-6,8-metan-nafto[1,2-c]furano, de la fórmula estructural

10.



IIIe

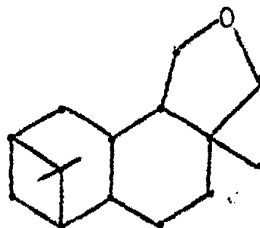
15. Rendimiento de producto bruto: 23,4 g de una substancia líquida.

20. d) Se disolvió en isopropanol el éter bruto insaturado IIIe obtenido tal como se ha descrito en el párrafo c) de este Ejemplo 5, y se hidrogenó la solución en una autoclave con 5 g de níquel de Raney como catalizador. La presión inicial de hidrogenación fue de 120 atmósferas. La presión de trabajo fue de 108 atmósferas, y la temperatura de trabajo, de 205°. Se obtuvo el respectivo éter saturado, 3a,10,10-trimetil-dodecahidro-6,8-metan-nafto[1,2-c]furano, de la fórmula



estructural

5.



IVe

10. con rendimiento de 18,3 g. La destilación del producto de la hidrogenación dio dos fracciones: la fracción 1, de punto de ebullición 102-105°/0,5 mm, y la fracción 2, de punto de ebullición 105-107°/0,5 mm. Olor: ambarino-leñoso.

#### EJEMPLO 6

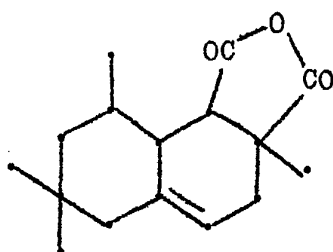
15. a) Se hidrogenaron con 10 g de carbón paladiado, durante 2.1/2 horas, 200 g de isoforona (3,3,5-trimetil-5-ciclohexanona) en 800 cc de acetato de etilo. Resultaron 150 g de dihidroisoforona (3,3,5-trimetil-ciclohexanona). Punto de ebullición, 69-71°/12 mm.

20. Se preparó un compuesto de Grignard a base de 110 g de bromuro de vinilo y 24 g de magnesio, utilizando tetrahidrofurano como medio para la reacción. Luego se añadieron a gotas y a 30°C 140 g de dihidroisoforona al reactivo de Grignard. El producto de Grignard bruto así obteni-



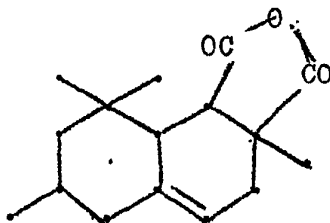
- do (3,3,5-trimetil-1-vinil-ciclohexanol, 154 g) se añadió a gotas a una solución en reflujo de 225 g de anhídrido de ácido citracónico en 500 cc de xileno. Se sometió la mezcla resultante a reflujo por 20 horas más, utilizando un separador de agua, y en este período de tiempo se separaron 11 g de agua. Después de destilar el xileno, se obtuvieron 145 g de aducto bruto, que contenía los compuestos isómeros Vf y Vg:

10.



Vf

15.



Vg

20.

Se redestiló este producto bruto. Punto de ebullición después de la redestilación, 125-132°/0,5 mm; rendimiento, 112 g.



5. b) 105 g del aducto destilado obtenido de la manera que se ha descrito en el párrafo a) de este Ejemplo 6, se disolvieron en 800 cc de tetrahidrofurano y se redujeron con una solución de 75 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 100 cc de tetrahidrofurano, por reflujo durante 4 horas. Se obtuvieron 70 g de dioles brutos del tipo de la fórmula general II. Por cristalización de los dioles brutos en una mezcla de acetona y éter se obtuvieron 20 g de diol cristalizado (punto de fusión, 140-145°) y 50 g de diol líquido.

10. c) 17 g del diol cristalizado obtenido tal como se ha descrito en b) de este Ejemplo 6, se sometieron a reflujo por 15 horas en 100 cc de benceno, con 1 g de ácido p-toluen sulfónico. En este período de tiempo se separó 1 cc de agua. Se obtuvieron 15 g de un éter insaturado que entra en la esfera de la fórmula general III.

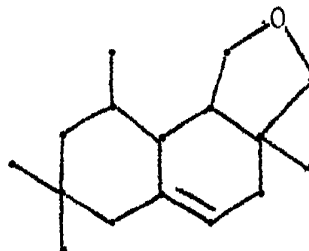
15. De manera semejante, se sometieron a reflujo por 15 horas 45 g del diol líquido obtenido tal como se ha descrito en b) de este Ejemplo 6, en 100 cc de benceno, utilizando un separador de agua y con 1 g de ácido p-toluen sulfónico. Se formaron así 42 g de un éter insaturado bruto que entra en la esfera de la fórmula general III.

20. Estos dos éteres insaturados preparados a partir del diol cristalino y el diol líquido son los compuestos 3a,7,7,9-tetrametil-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-



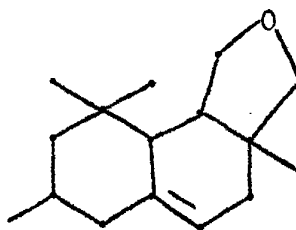
-nafto[1,2-c]furano y 3a,7,9,9-tetrametil-dodecahidro-  
-nafto[1,2-c]furano, de la fórmula estructural

5.



IIIIf

10.



IIIIg

15. d) 14 g del éter insaturado obtenido del diol cristali-  
zado se hidrogenaron en 70 cc de etanol con 1 g de níquel  
Raney, a 180° y con 180 atmósferas (manométricas) de presión  
inicial, por 6 horas, para obtener el respectivo éter satu-  
rado. Punto de ebullición, 100-105°/0,5 mm; rendimiento,  
8 g; olor de ámbar.
20. 40 g del éter insaturado obtenido a partir del  
diol líquido se hidrogenaron en 400 cc de etanol con 10 g  
de níquel de Raney, a 150° y con 175 atmósferas (manométri-



cas), para obtener el respectivo éter saturado. Se destilaron 40 g del producto de hidrogenación que así se obtuvo.

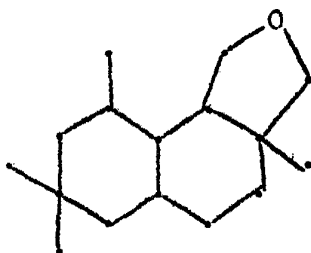
Primera fracción: punto de ebullición, 94-98°/0,5 mm; 1,3 g.

Segunda fracción: punto de ebullición, 98-102°/0,5 mm; 1,5 g.

5. Olor de ámbar.

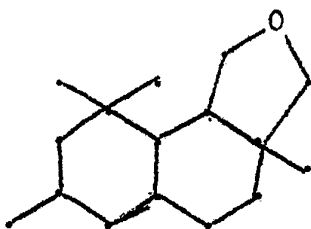
Los éteres saturados obtenidos tienen las fórmulas IVf (3a,7,7,9-tetrametil-dodecahidro-nafto[1,2-c]furano) y IVg (3a,7,9,9-tetrametil-dodecahidro-nafto[1,2-c]furano):

10.



IVf

15.



IVg

20. Olor: ambarino-leñoso.



EJEMPLO 7

- a) A la preparación de Grignard obtenida a base de 32 g de magnesio, unas gotas de yoduro de etilo y una pizca de yodo en 200 cc de tetrahidrofurano se añadió a gotas y despacio, después de iniciada la reacción, una solución de 120 g de bromuro de vinilo en 150 cc de tetrahidrofurano. Terminada la adición, se calentó brevemente la mezcla a 70° y luego se la enfrió.
- 5.
- A esta preparación de Grignard se añadió despacio y a gotas, a 40°, en el curso de 3 horas y agitando, la solución de 100 g de mentona en 100 cc de tetrahidrofurano. Luego se calentó la mezcla a 70° y se la agitó a esta temperatura por una hora. Después de la elaboración ordinaria con ácido sulfúrico diluido, se obtuvieron así 121,7 g del respectivo alcohol terciario.
- 10.
- 15.
- b) Se añadió a gotas a una solución de 120 g de anhídrido de ácido citracónico en 150 cc de xileno la solución en 100 cc de xileno de 121,0 g del alcohol obtenido antes. Se destiló el xileno hasta que se depositaron en el tubo medidor del aparato determinador del agua cantidades notables de ésta, lo cual ocurre a unos 170°. En el curso de 5 horas, se desdoblaron 11,7 cc de agua. Se evaporaron en un evaporador giratorio y con vacío de chorro de agua el exceso de xileno, el anhídrido libre de ácido citracónico y la mentona y se
- 20.

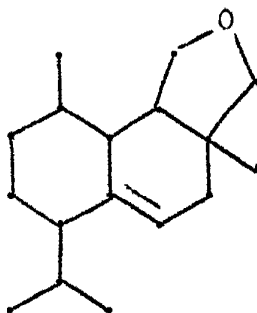


- destiló el residuo (210 g) 0,5 mm. Se obtuvo una fracción de punto de ebullición bajo (50-140°), de 60 g, que se desechó. Entre 150 y 180° pasaron 80 g de destilado (fracción 2ª). Quedó un residuo de 61 g. El destilado, que es
5. un aducto del tipo de la fórmula general V, no se cristalizó.
- c) 80 g del aducto obtenido se sometieron a reflujo por 6 horas con 35 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 1200 cc de tetrahidrofurano. Después de la elaboración final ordinaria del producto de reducción, que consistió en la descomposición del exceso de
10.  $\text{LiAlH}_4$  con acetato de etilo, adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2-n hasta que la solución se clarificó, vertimiento en éter, lavado con agua, sacudimiento en  $\text{NaOH}$  2-n, lavado con agua y secado después de eliminar el disolvente, se obtuvieron 68 g de un diol bruto del tipo de la fórmula general II. Por cromatografía en columna puede eliminarse un olor de menta piperita
15. adherido al producto. El producto principal (40 g) es una masa vítrea, inodora y con banda intensa de OH en  $3500 \text{ cm}^{-1}$ .
- d) Se disolvieron en 400 cc de tolueno 40 g del diol y se trató esta solución con 1,5 g de ácido p-toluensulfónico.
20. Por ebullición durante 2 días, se desdoblaron 2,2 cc de agua. Después de arrastrar por lavado el ácido p-toluensulfónico y de separar el tolueno, se obtuvieron 32,2 g de residuo. De éste, después de destilación con vapor por 50 horas, se obtuvieron 23,6 g de un destilado que contenía
25. el éter insaturado IIIh (3a,9-dimetil-6-isopropil-1,3,3a,4,



6,7,8,9,9a,9b-decahidro-nafto[1,2-c]furano):

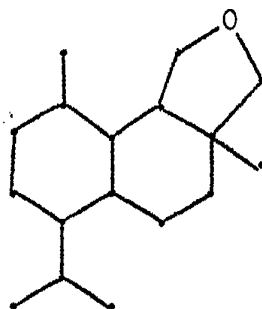
5.



IIIh

10. e) El destilado obtenido según d) se hidrogenó en una autoclave con 25% de níquel de Raney (presión inicial, 165 atmósferas; presión de trabajo, 200 atmósferas; temperatura, 200°; duración, 6 horas). Se destiló el producto de la hidrogenación, que contenía el éter saturado IVh (3a,9-dimetil-6-isopropil-dodecahidro-nafto[1,2-c]furano):

15.



IVh



y se desecharon las primeras gotas. La fracción principal (17 g) tenía un intervalo de ebullición de 90 a 110<sup>o</sup>/0.5 mm. Olor: ambarino-leñoso.

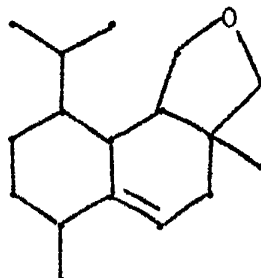
#### EJEMPLO 8

5. a) Se hicieron reaccionar de la manera que se ha descrito antes 150 g de carbomentona con bromuro de vinil-magnesio (40 g de magnesio y 170 g de bromuro de vinilo), lo que dio el respectivo alcohol terciario, que se obtuvo con un rendimiento bruto de 184 g.
10. b) 184 g del alcohol resultante se hicieron reaccionar con 170 g de anhídrido de ácido citracónico en 350 cc de xileno, a 145<sup>o</sup> y con el desdoblamiento de 16 cc de agua, lo que dio el aducto respectivo del tipo de la fórmula general V. El producto bruto resultante (255 g) se destiló en vacío. A 160-185<sup>o</sup>/0,5 mm pasaron 175 g y quedaron como residuo de la destilación 32,6 g.
15. c) 170 g del aducto así obtenido se redujeron con 85 g de LiAlH<sub>4</sub> en 2000 cc de tetrahidrofurano, para formar el diol respectivo del tipo de la fórmula general II. Se obtuvo, con un rendimiento de 135,7 g, un producto vítreo e inodoro, con banda intensa de OH en el espectro infrarrojo.
20. d) 130 g del diol obtenido se ciclizaron por 2 días con 6 g de ácido p-toluensulfónico de la manera que se ha descrito antes, para formar el respectivo éter insaturado IIIi
25. (3a,6-dimetil-9-isopropil-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-



-nafto[1,2-c]furano):

5.

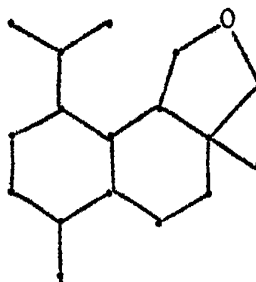


IIIi

Después de destilación con vapor, se obtuvieron 77,7 g de destilado.

10. e) 60 g del éter insaturado obtenido se hidrogenaron con 15 g de níquel de Raney a 180 atmósferas y 200°, lo que dio el respectivo éter saturado IVi (3a,6-dimetil-9-isopropil-dodecahidro-nafto[1,2-c]furano):

15.



IVi

20. Se obtuvieron 50 g de destilado, de gama de ebullición 100-108°/0,5 mm. Olor: ambarino-leñoso.



EJEMPLO 9

5. a) Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 7 y utilizando las cantidades de reactivos que en él se indican, se hizo reaccionar pulegona con bromuro de vinil-magnesio, para formar el respectivo alcohol terciario. Rendimiento: 116 g.
10. b) 116 g del alcohol terciario resultante se hicieron reaccionar en 300 cc de xileno con 100 g de anhídrido de ácido cítrico, a 145° y de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 7. De los 207 g de producto bruto resultante se obtuvieron 37,5 g de destilado, de goma de ebullición 160-170°/0,4 mm.
15. El destilado (que contenía el aducto del tipo de la fórmula general V) mostró en el espectro infrarrojo la banda de anhídrido. Cromatograma gaseosa: 8 picos principales. El destilado no cristaliza.
20. c) 37 g del aducto resultante se redujeron con 13,5 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 800 cc de tetrahidrofurano, de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 7, para formar el respectivo diol, del tipo de la fórmula general II. Rendimiento: 35,4 g. Espectro infrarrojo: banda intensa de OH. No hay cristalización.
- d) 35 g del diol bruto resultante se ciclizaron con 1 g



- de ácido p-toluensulfónico en 400 cc de tolueno, de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 7, para formar el respectivo éter insaturado (3a,9-dimetil-6-isopropiliden-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-nafto[1,2-c]furano). Rendimiento: 27,3 g
5. de producto bruto. Después de destilación con vapor (por varios días) se obtuvieron 13 g de destilado. Cromatograma gaseoso: 4 picos mayores y numerosos picos menores. Espectro infrarrojo: ninguna banda de OH.
- e) De la manera que se ha descrito en el Ejemplo 7, se
10. hidrogenó el éter insaturado obtenido. La destilación en vacío del producto de la hidrogenación dio 0,4 g de precursores y una fracción principal hirviente entre 90 y 115<sup>o</sup>/0,5 mm, que contenía el éter saturado IVh. Olor de la fracción principal: ambarino-leñoso.
15. EJEMPLO 10
- a) Se hicieron reaccionar 98 g de ciclohexanona con el compuesto de Grignard preparado a base de 24 g de magnesio y 110 g de bromuro de vinilo en 1 litro de tetrahidrofurano, para formar el respectivo alcohol terciario (1-vinil-ciclohexanol). Rendimiento: 125 g.
20. b) Se calentó a temperatura de ebullición, en un matraz provisto de separador de agua, una solución de 250 g de anhídrido de ácido citracónico en 500 cc de xileno. Se



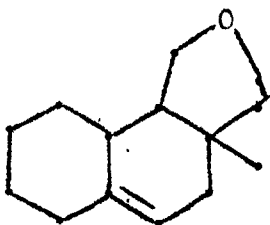
añadieron a gotas a la solución hirviente 120 g del alcohol terciario obtenido. Después <sup>de</sup> 10 horas de reflujo (coloración roja oscura), se separaron 10 cc de agua. Se obtuvieron 200 g de aducto bruto del tipo de la fórmula general V.

5. Por destilación, 200 g de este producto bruto dieron 67 g de una fracción hirviente entre 170 y 180°/2 mm. Punto de fusión, 90-96°.

c) 65 g del aducto resultante se calentaron en reflujo por 5 horas con 35 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 1000 cc de tetrahidrofurano y se redujeron así al respectivo diol del tipo de la fórmula general II. Rendimiento de diol, 53 g.

d) 50 g del diol resultante se sometieron a reflujo en 500 cc de benceno (que contenían 1 g de ácido p-toluensulfónico) por 10 horas, utilizando un separador de agua. Se separaron 2,8 cc de agua. Se obtuvieron así 40 g de éter insaturado bruto (3a-metil-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-nafto [1,2-c]furano):

20.



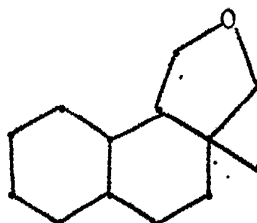
IIIk



El éter bruto se destiló con vapor. Se obtuvieron 24,2 g de destilado.

- e) El éter insaturado resultante se hidrogenó con níquel de Raney en isopropanol, a 200° y 150 atmósferas, durante 8 horas. Se destiló el éter saturado bruto así obtenido (3a-metil-dodecahidro-nafto[1,2-c]furano):

10.



IVk

Punto de ebullición, 81-86°/0,5 mm. Rendimiento, 16,5 g.  
Olor: ambarino, leñoso, como de menta.

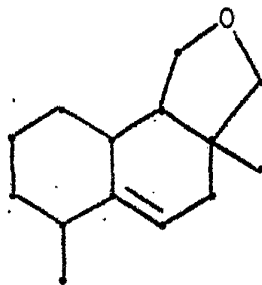
15. EJEMPLO 11

- a) Se hicieron reaccionar 112 g de 2-metilciclohexanona con el compuesto de Grignard obtenido de 24 g de magnesio y 110 g de bromuro de vinilo en 1 litro de tetrahidrofurano, para formar el respectivo alcohol terciario. Rendimiento, 120 g .
- b) El alcohol terciario resultante se añadió a gotas a



- a una solución hirviente de 250 g de anhídrido de ácido citracónico en 500 cc de xileno. Al cabo de 10 horas, se habían recogido en el separador de agua 7 cc de agua. Se obtuvieron 120 g de un aducto bruto del tipo de la fórmula general V. Por destilación se obtuvieron 60 g de aducto purificado (punto de ebullición, 140-180°/1 mm; punto de fusión, 92-98°).
- 5.
- c) 56 g del aducto se redujeron en 1000 cc de tetrahydrofurano por reflujo con 30 g de  $\text{LiAlH}_4$  durante 5 horas, para obtener el respectivo diol del tipo de la fórmula general II. Rendimiento, 51 g.
- 10.
- d) Utilizando un separador de agua, se calentaron 49 g del diol en 500 cc de benceno con 1 g de ácido p-toluensulfónico, por 10 horas, convirtiéndolo así en el respectivo éter insaturado (3a,6-dimetil-1,3,3a,5,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-nafto[1,2-c]furano):
- 15.

20.



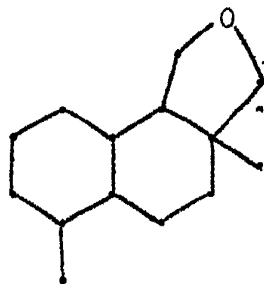
IIII



En esta operación se separaron 2,3 cc de agua. Rendimiento de éter bruto, 46 g. De él se obtuvieron por destilación con vapor 29,2 g de éter purificado.

- e) La hidrogenación del éter insaturado III] anterior con níquel de Raney en isopropanol a 200° y 150 atmósferas, por 8 horas, da, después de destilación, 19,2 g del respectivo éter saturado (3a,6-dimetil-dodecahidro-nafto[1,2-c]furano):
- 5.

10.



IV1

15. punto de ebullición, 95-110°/0,5 mm. Olor: ambarino, leñoso.

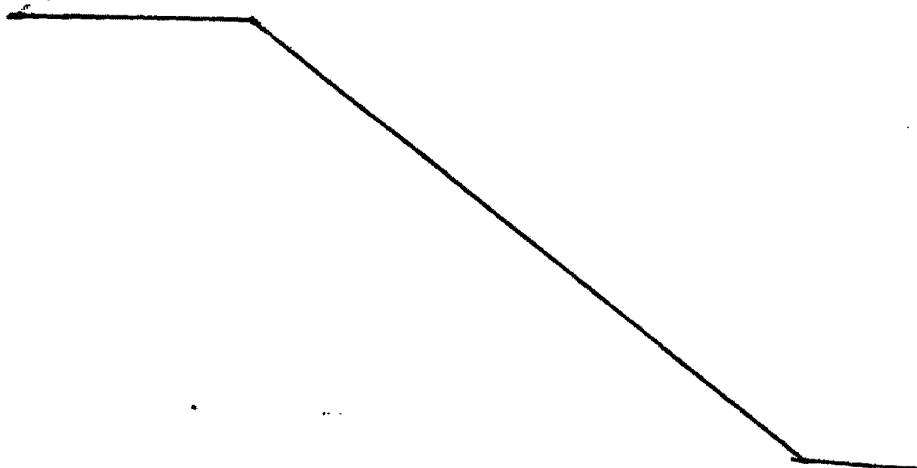
#### EJEMPLO 12

- a) Se hicieron reaccionar 140 g de 2-metil-2-etil-  
—ciclohexanona (preparada a base de 2-metil-ciclohexanona  
20. y yoduro de etilo) con el compuesto de Grignard hecho a base  
de 28 g de magnesio y 125 g de bromuro de vinilo en 1000 cc



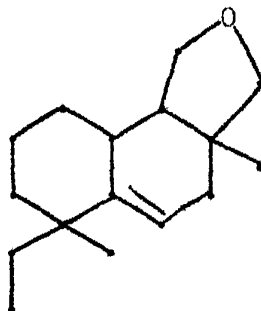
de tetrahidrofurano, para obtener el respectivo alcohol terciario. Rendimiento, 150 g.

- b) 150 g del alcohol terciario resultante se añadieron a una solución de 250 g de anhídrido citracónico en 500 cc de xileno. Se calentó la solución en reflujo por 24 horas, con lo que se separaron 9 cc de agua y se obtuvieron 200 g de un aducto bruto del tipo de la fórmula general V. De éste se obtuvieron, después de destilación, 85 g del aducto purificado, de punto de ebullición 150-170°/1 mm.
- 5.
10. c) 80 g del aducto se sometieron a reflujo por 5 horas con 50 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 1000 cc de tetrahidrofurano. Se obtuvieron 70 g de diol, que por cristalización se desdoblaron en una porción cristalizada (de punto de fusión 112-119°) y una porción líquida (30 g).
15. Elaboración de la porción cristalizada:
- d)1. Utilizando un separador de agua, se calentaron 40 g de diol cristalizado con 1 g de ácido p-toluensulfónico en 5000 cc de benceno. Se separaron así 2,5 g de agua y se obtuvieron 31 g del éter insaturado bruto (3a,6-dimetil-
20. -6-etil-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-nafto[1,2-clfurano):





5.

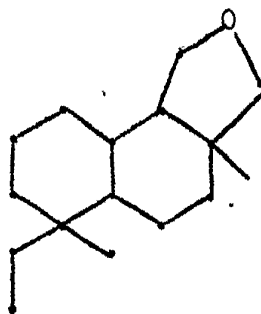


IIIIm

Por destilación con vapor se obtuvieron 27 g de producto purificado.

- e) 1. Por hidrogenación del éter insaturado resultante, en las condiciones que se han descrito antes, se obtuvieron 20,8 g del respectivo éter saturado (3a,6-dimetil-6-etil-dodecahidro-nafto[1,2-c]furano:

15.



IVm

en forma de un aceite. Punto de ebullición, 105-109<sup>o</sup>/0,5 mm.



Elaboración de la porción líquida:

5. d) 2. Se mantuvieron en reflujo por 10 horas 30 g de diol líquido con 1 g de ácido p-toluensulfónico en 500 cc de benceno. Se separaron 2,5 g de agua y se obtuvieron en la operación 26 g del respectivo éter bruto insaturado. Después de destilación con vapor, quedaron 18 g de producto purificado.
10. e) 2. Por hidrogenación del éter insaturado resultante, en las condiciones que se han descrito antes, se obtuvieron 13,2 g del respectivo éter saturado. Punto de ebullición 105-115<sup>o</sup>/0,5 mm. Olor: ambarino, leñoso.

EJEMPLO 13

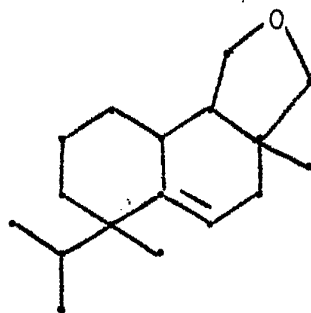
15. a) Se hicieron reaccionar 85 g de 2-metil-2-isopropilciclohexanona (preparada a base de 2-metilciclohexanona y yoduro de isopropilo) con el compuesto de Grignard hecho a base de 28 g de magnesio y 125 g de bromuro de vinilo en 1000 cc de tetrahidrofurano, para obtener el respectivo alcohol terciario. Rendimiento, 90 g.
20. b) 88 g del alcohol terciario resultante se añadieron a una solución de 200 g de anhídrido de ácido citracónico en 500 cc de benceno y se sometió todo ello a reflujo por 24 horas, utilizando un separador de agua. Se separaron 4 cc de agua y se obtuvieron 110 g de producto bruto que,



después de destilación, dio 50 g de aducto purificado del tipo de la fórmula general V: Punto de ebullición 160-190<sup>o</sup>/1 mm.

- c) 45 g del aducto resultante se sometieron a reflujo por 5 horas con 30 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 1000 cc de tetrahidrofurano. Se obtuvieron 31 g de un diol líquido del tipo de la fórmula general II.
- d) 28 g del diol obtenido y 1 g de ácido p-toluensulfónico se sometieron a reflujo en 500 cc de benceno por 10 horas. En el curso de este tiempo se separaron 1,5 g de agua. Se obtuvieron 26 g del respectivo éter insaturado bruto (3a,6-dimetil-6-isopropil-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-nafto[1,2-c]furano):

15.



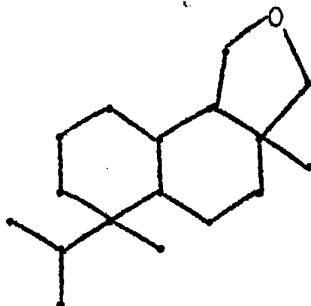
IIIIn

20. Después de destilación con vapor, quedaron 18 g de producto purificado.



e) 18 g del éter insaturado resultante dieron, con níquel de Raney en isopropanol (200<sup>o</sup>, 150 atmósferas), 12,8 g del éter saturado respectivo (3a,6-dimetil-6-isopropil-dodecahidro-nafto[1,2-c]furano):

5.



IVn

10. Punto de ebullición, 110-130<sup>o</sup>/0,5 mm. Olor: ambarino-leñoso.

#### EJEMPLO 14

a) Se hicieron reaccionar 170 g de metilmentona (preparada a base de mentona y yoduro de metilo) con el compuesto de Grignard obtenido de 28 g de magnesio y 125 g de bromuro de vinilo en 1000 cc de tetrahidrofurano, para formar el respectivo alcohol terciario. Rendimiento bruto, 180 g.

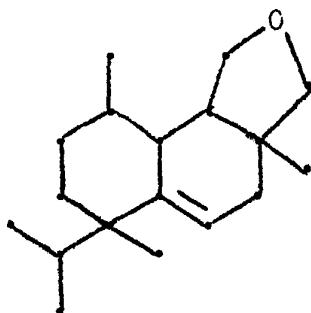
b) 180 g del alcohol, terciario resultante se añadieron a una solución de 300 g de anhídrido de ácido citracónico en 500 cc de xileno y se mantuvieron en reflujo en el sepa-



rador de agua por 24 horas. Se separaron 6 g de agua y se obtuvieron 175 g de aducto bruto, que, después de destilación, dieron 45 g de aducto purificado del tipo de la fórmula general V. Punto de ebullición, 185-205°/1 mm.

5. c) 45 g del aducto purificado se redujeron con 25 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 1000 cc de tetrahidrofurano (por 5 horas), lo que dio el diol respectivo. Rendimiento, 27 g de diol líquido.
- d) 25 g del diol obtenido se sometieron a reflujo utilizando un separador de agua en 500 cc de benceno, con 1 g de ácido p-toluensulfónico y por 10 horas, y se convirtieron así en el respectivo éter insaturado (3a,6,9-trimetil-6-isopropil-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-nafto[1,2-c]furanó):

15.



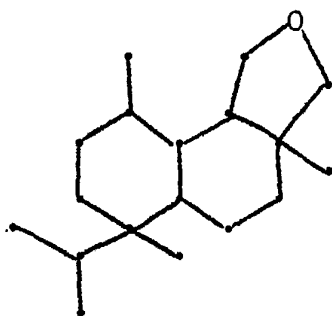
IIIo

20. Separación de agua, 1,5 g. Rendimiento bruto, 23 g. Después de destilación con vapor, se obtuvieron 15 g de producto purificado.



e) La hidrogenación con níquel de Raney en las condiciones que se han descrito antes dio 7,2 g de éter saturado (3a,6,9-trimetil-6-isopropil-dodecahidro-nafto[1,2-c]furano):

5.



IVo

10. Punto de ebullición, 110-130°/0,5 mm. Olor: ambarino, leñoso.

#### EJEMPLO 15

a) Se hicieron reaccionar 125 g de ciclooctanona con el compuesto de Grignard obtenido de 24 g de magnesio y 110 g de bromuro de vinilo en 1000 cc de tetrahidrofurano, para formar el respectivo alcohol terciario.

b) El alcohol terciario resultante se añadió a una solución hirviente de 300 g de anhídrido de ácido citracónico en 500 cc de xileno y luego se sometió a reflujo en un separador de agua, por 20 horas. Se separaron 8 g de agua y

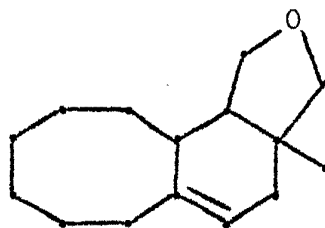


se obtuvieron 135 g de aducto bruto del tipo de la fórmula general V. Por destilación, se obtuvieron 75 g de aducto purificado. Punto de ebullición, 173-183°/1 mm. De este aducto purificado se obtuvieron 10 g de aducto cristalizado, de punto de fusión 110-115°.

5. c) 70 g del aducto purificado resultante se sometieron a reflujo con 35 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 1000 cc de tetrahidrofurano, por 5 horas y utilizando un separador de agua, y se convirtieron así en el respectivo diol del tipo de la fórmula general II. Rendimiento bruto, 57 g. De él se obtuvieron 47 g de diol cristalizado, de punto de fusión 95-105°:

10. d) Utilizando un separador de agua, se calentaron por 10 horas 43 g de diol y 1 g de ácido p-toluensulfónico en 500 cc de benceno. Se separaron 1,8 g de agua. El respectivo éter insaturado bruto (3a-metil-1,3,3a,4,6,7,8,9,10,11,11a, 11b-dodecahidro-ciclooct[*e*]isobenzofurano):

20.



IIIp

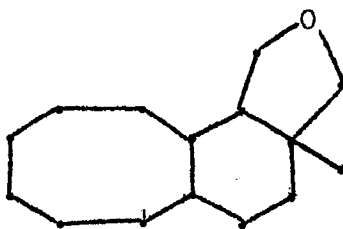
se obtuvo con un rendimiento 40 g. Después de destilación



con vapor, quedaron 22,4 g de éter purificado.

e) Por hidrogenación de la manera que se ha descrito antes se obtuvieron del éter anterior 11,7 g del éter saturado ( $\beta$ -metil-tetradecahidro-ciclooct[el]isobenzofurano):

5.



IVp

10. Punto de ebullición, 114-124<sup>o</sup>/0,5 mm. Olor: ambarino, leñoso, con nota animal.

#### EJEMPLO 16

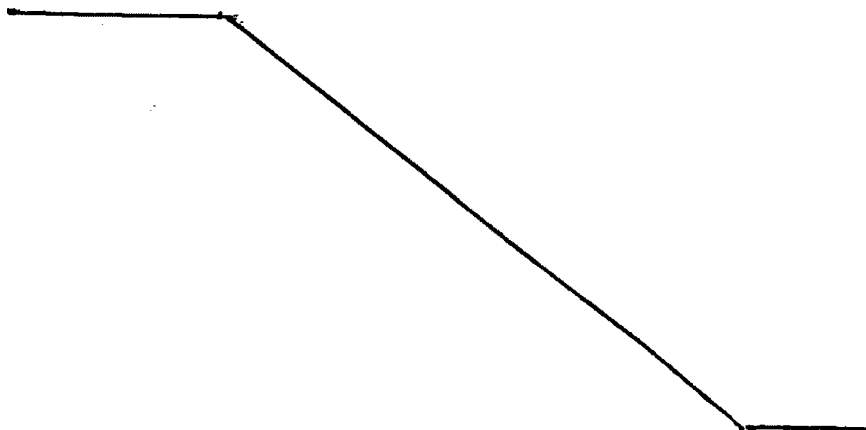
- a) 170 g de alcanfor, disueltos en tetrahidrofurano, se hicieron reaccionar con el compuesto de Grignard obtenido
15. de 60 g de magnesio y 240 g de bromuro de vinilo en tetrahidrofurano, para formar el respectivo alcohol terciario. Se obtuvieron 71 g de un líquido que todavía contenía alcanfor.
- b) 71 g del alcohol terciario bruto resultante, disueltos en 100 cc de xileno, se añadieron a gotas a una solución
20. hirviente de 70 g de anhídrido de ácido citracónico en 300 cc

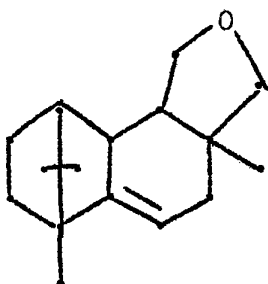


de xileno. Se mantuvo la mezcla reaccional en ebullición durante 15 horas, recogiendo mientras tanto el agua separada. Después de destilar el xileno y de cristalizar en metanol, se obtuvieron 22,6 g de cristales que contenían el aducto del tipo de la fórmula general V.

5. c) 30 g del aducto obtenido de dos partidas se redujeron con 25 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 1200 cc de tetrahidrofurano al diol respectivo. Se obtuvieron 12,5 g de porciones cristalinas y 15,4 g de porciones líquidas.
- d) Se sometió a reflujo por 48 horas una solución de 12,5 g de diol cristalino y 0,5 g de ácido p-toluensulfónico en 250 cc de benceno, mientras se separaba y recogía el agua desdoblada. Luego se arrastró por lavado el ácido p-toluensulfónico, se evaporó la solución y se destiló el residuo con vapor. Rendimiento: 10,7 g de destilado con vapor.
10. Por tratamiento análogo, se obtuvieron del diol líquido 8,2 de destilado con vapor.
- 15.

En dichos destilados de vapor existe un éter insaturado (3a,6,10,10-tetrametil-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-6,9-metan-nafto[1,2-c]furano):





IIIq

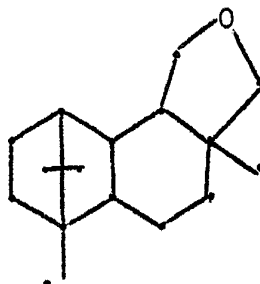
5.

e) El éter insaturado obtenido del diol cristalino se hidrogenó a 200° y 200 atmósferas con níquel de Reney y se destiló en vacío el producto de la hidrogenación. Punto de ebullición, 105-107°/0,5 mm. Rendimiento, 8,0 g.

10.

El éter insaturado (7,2 g) obtenido del diol líquido se hidrogenó, sin presión, con 1,0 g de óxido de platino, lo que dio el respectivo éter saturado (3a,6,10,10-tetrametil-dodecahidro-6,9-metan-nafto[1,2-c]furano):

15.



IVq

20.

Absorción de H<sub>2</sub>: 92% de la teoría. Color: ambarino, leñoso, lánquido.



EJEMPLO 17

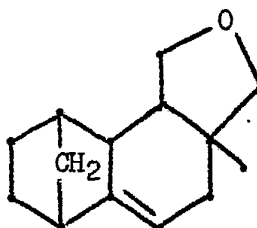
5. a) Se añadió a gotas una solución de 100 g de nor-alcanfor en tetrahidrofurano al compuesto de Grignard obtenido de 30 g de magnesio y 120 g de bromuro de vinilo. Se obtuvo, con un rendimiento bruto de 112 g, el respectivo alcohol terciario.
10. b) Una solución de 112 g del alcohol terciario resultante se añadió a gotas a una solución hirviente de 100 g de anhídrido de ácido citracónico en xileno. Dado que al punto de ebullición del xileno no se desdoblaba agua, se concentró la solución reaccional hasta que el punto de ebullición subió a 170°. La separación de agua se desarrolló, normalmente a esta temperatura. Por destilación del producto de la reacción (punto de ebullición, 130-160°/0,5 mm), se
15. obtuvieron 40,6 g de un destilado que contenía el aducto del tipo de la fórmula general V. Residuo de la destilación: 62,8 g. Del destilado se separaron 8,0 g de cristales con punto de fusión de 130-131°.
20. En el cromatograma gaseoso, el aducto cristalizado mostró únicamente un pico, que también estaba presente como pico principal en el cromatograma gaseoso de la porción líquida.
- c) Los aductos líquido y cristalino así obtenidos se redujeron conjuntamente por adición de 40 g del aducto en



300 cc de tetrahidrofurano a una suspensión de 17 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 300 cc de tetrahidrofurano (reflujo, 5 horas). Rendimiento bruto de diol del tipo de la fórmula general II: 33,1 g. Del producto bruto de la reacción pueden obtenerse, por cristalización en éter, 9,0 g de diol cristalizado de punto de ebullición  $137^\circ$ .

- d) 9,0 g de diol cristalizado se trataron con ácido p-toluensulfónico de la manera que se ha descrito antes. Se obtuvieron 4,0 g de destilado de vapor que contenía el respectivo éter insaturado (3a-metil-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-6,9-metan-nafto[1,2-c]furano):

15.



IIIr

- Por tratamiento del residuo con bisulfito potásico a  $150^\circ$  por 2 horas y destilación consecutiva con vapor, pueden obtenerse 2 g más de destilado de vapor.

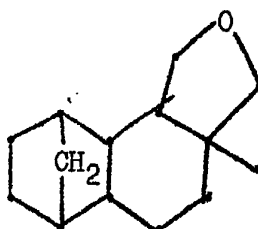
De la misma manera, a partir de 22,7 g de diol líquido se obtienen 9,6 g de destilado de vapor.

Se hidrogenó sin presión y con óxido de platino el



éter insaturado resultante, para obtener el respectivo éter saturado (3a-metil-dodecahidro-6,9-metan-nafto[1,2-c]furano):

5.



IVr

Punto de ebullición, 86-100°/0,1 mm.

10. Por hidrogenación, el éter insaturado (6,0 g) obtenido del diol cristalizado da 4,0 g de éter saturado.

Olor: leñoso.

Por hidrogenación, el éter insaturado (9,7 g) obtenido del diol líquido da 6,0 g de éter saturado. Olor:

15. leñoso, verde, como de cedro.

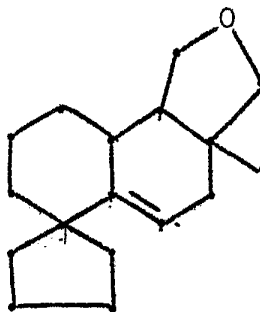
### EJEMPLO 18

a) Se hicieron reaccionar 88 g de 2,2-tetrametilciclohexanona (preparada a base de ciclohexanona y 1,4-dibromobutano) con el compuesto de Grignard obtenido de 24 g de magnesio y 190 g de bromuro de vinilo en 1000 cc de tetrahydrofurano, para formar el respectivo alcohol terciario. Rendimiento, 90 g.



- b) Se añadió a gotas una solución en xileno de 93 g del alcohol terciario resultante a una solución de 200 g de anhídrido de ácido citracónico en 200 g de xileno hirviente. Luego se calentó la mezcla por 5 horas utilizando un separador de agua. Se separaron 5,5 g de agua. Por destilación, de 90 g de producto bruto (que contenía el aducto del tipo de la fórmula general V) se obtuvieron 56 g de aducto purificado, de punto de ebullición 160°/0,5 mm. Por último, mediante cristalización en metanol se obtuvieron 50 g de aducto cristalizado que tenía punto de fusión de 108-113°.
- 5.
- c) 48 g del aducto así obtenido se redujeron con 25 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 1000 cc de tetrahidrofurano, para obtener el diol respectivo del tipo de la fórmula general II. Rendimiento: 30 g; punto de fusión, 134-138°.
- 10.
- d) 25 g del diol obtenido se calentaron en el separador de agua con 1 g de ácido p-toluensulfónico, por 6 horas. En esta operación, se separaron 1,8 g de agua. El éter insaturado resultante (3a-metil-6,6-tetrametilen-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-nafto[1,2-c]furano):
- 15.

20.



IIIIs

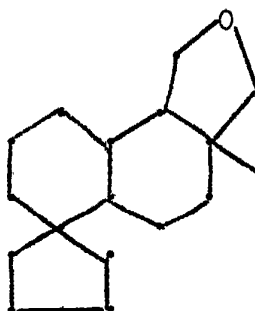
25.



se obtuvo con un rendimiento de 21 g después de purificación por medio de destilación con vapor.

- a) 20 g del éter insaturado resultante se hidrogenaron en isopropanol con níquel de Raney, a 200° y 120 atmósferas (manométricas), para obtener el respectivo éter saturado (3a-metil-6,6-tetrametilen-dodecahidro-nafto[1,2-c]furano):
- 5.

10.



IVs

Rendimiento: 12,8 g. Punto de ebullición: 122-125°/0,3 mm.

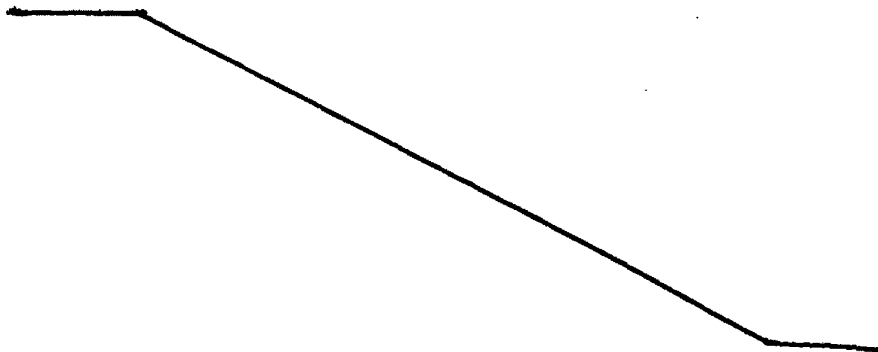
15. Olor: leñoso, verde.

#### EJEMPLO 19

- a) Se hicieron reaccionar 180 g de ciclododecanona con el compuesto de Grignard obtenido de 24 g de magnesio y 120 g de bromuro de vinilo en 1000 cc de tetrahidrofurano,
20. para formar el respectivo alcohol terciario. Rendimiento, 190 g.

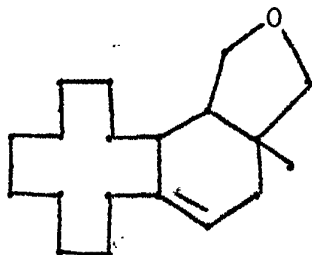


- b) Se añadió a gotas una solución en xileno de 185 g del alcohol terciario resultante a una solución de 300 g de anhídrido de ácido citracónico en 500 g de xileno hirviente. Luego se calentó la mezcla en el separador de agua por 20 horas, con lo que se separaron 9 cc de agua. De 140 g de producto bruto se recuperaron, hasta 150<sup>o</sup>/12 mm, 35 g de ciclododecanona. Quedaron como residuo 105 g de substancia, la cual, según el análisis cromatográfico gaseoso, es aducto casi puro del tipo de la fórmula general V.
5. c) 100 g del aducto así obtenido se redujeron con 50 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 1000 cc de tetrahidrofurano, para obtener el diol del tipo de la fórmula general II. Rendimiento: 90 g. Después de cristalización parcial, el diol se escindió en una porción cristalina (13 g; punto de fusión, 133-137<sup>o</sup>, con descomposición) y una porción líquida (73 g).
10. d)1. Utilizando un separador de agua, se calentaron 73 g del diol líquido con 1 g de ácido p-toluensulfónico en 500 cc de benceno, por 10 horas. Se separaron 2,4 g de agua. Después de destilación (155-165<sup>o</sup>/0,2 mm, se
15. obtuvo, con rendimiento de 37,2 g, el éter insaturado respectivo (3a-metil-1,3,3a,4,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,15a,15b-hexahidro-ciclododec[e]isobenzofurano):





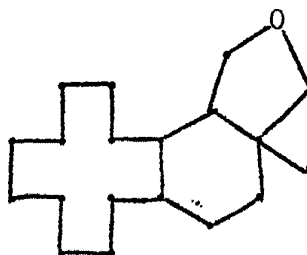
5.



IIIIt

- d) 2. De la misma manera, de 13 g de diol cristalizado se obtuvieron 11,1 g de éter insaturado.
- e) 35 g del éter insaturado obtenido del diol líquido se hidrogenaron en isopropanol con níquel de Raney, a 200° y 150 atmósferas (manométricas) para obtener el éter saturado respectivo (3a-metil-octadecahidro-ciclododec[el]isobenzofurano):

15.



IVt

20. Rendimiento: 22 g. Punto de ebullición: 135-145°/0,2 mm.  
Olor: ambarino.

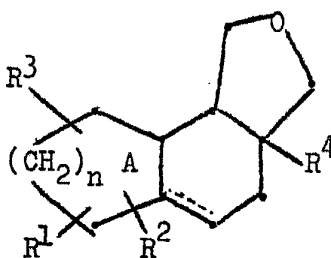
De la misma manera se hidrogenaron 11 g del éter insaturado obtenido del diol cristalizado. Rendimiento: 5,1 g. Punto de ebullición: 137-142°/0,2 mm. Olor: ambarino.



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 núm. 367/69 del 13 de Enero de 1969.

5. 1. Un procedimiento para la producción de compuestos policíclicos de la fórmula general



I

10.

15.

en la que n representa un número entero por valor de 1 a 8;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  representan átomos de hidrógeno o grupos de alquilo inferior o, cuando n es 2, dos de los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , tomados juntos, representan un miembro puente o bien dos de los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  situados en el mismo átomo de carbono del anillo A, tomados juntos, forman un grupo alquilénico inferior;

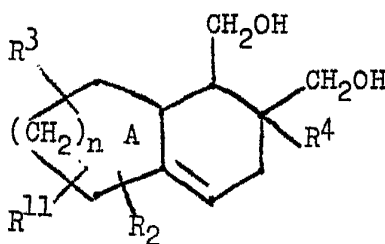


$R^4$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico; y la línea de trazos denota un enlace de C-C optativo, mientras que (cuando tal enlace de C-C está presente)  $R^1$  puede significar también un grupo alquilidénico inferior,

5.

caracterizado por tratarse un diol insaturado de la fórmula general

10.



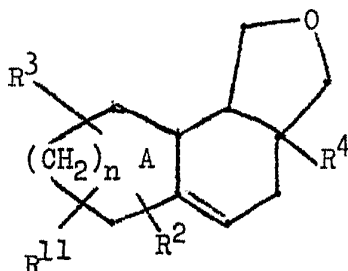
II

donde  $n$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen el mismo significado que antes, mientras que  $R^{11}$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo inferior o un grupo de alquilideno inferior,

15.

con un agente deshidratante y, si se quiere, hidrogenarse el éter insaturado resultante, de la fórmula general

20.

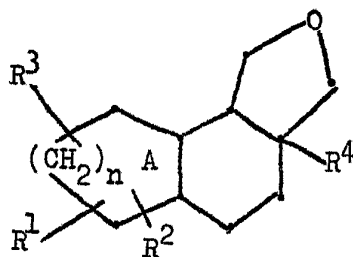


III



donde  $\underline{n}$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen el mismo significado que antes,  
para formar un éter saturado de la fórmula general

5.



IV

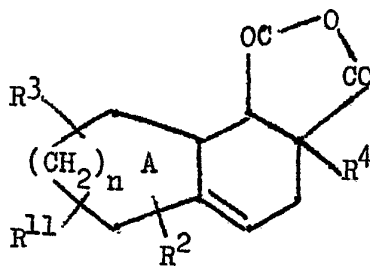
10.

donde  $\underline{n}$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen el mismo significado que antes.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, con el fin de producir el diol de la fórmula general II, se trata con un agente reductor un anhídrido de ácido

15.

dicarboxílico de la fórmula general



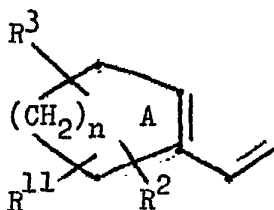
V



donde  $\underline{n}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen el mismo significado que antes.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que, con el fin de producir el anhídrido de ácido dicarboxílico de la fórmula general V, se hace reaccionar un dieno de la fórmula general.
- 5.

10.

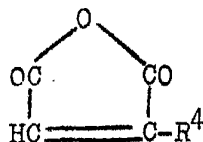


VI

donde  $\underline{n}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tienen el mismo significado que antes,

con un anhídrido de ácido dicarboxílico de la fórmula general

15.



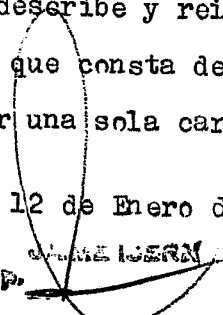
VII

donde  $R^4$  tiene el mismo significado que antes.



4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por tratarse 1,2-di-(hidroximetil)-2,5,5-trimetil-1,2,3,5,6,7,8,8a-octalina con un agente deshidratante y, si se quiere, hidratarse el 3a,6,6-trimetil-1,3,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahidro-nafta[1,2-c]furano asi obtenido:
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por tratarse con un agente deshidratante 1,2-di-(hidroximetil)-2,5,5-trimetil-1,2,3,9a-tetrahidrobenzocicloheptano y, si se quiere, hidratarse el 3a,6,6-trimetil-1,3,3a,4,6,7,8,9,10,10a,10b-decahidro-1H-ciclohept[e]isobenzofurano asi obtenido.
6. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por tratarse con un agente deshidratante 1,2-di-(hidroximetil)-2-metil-1,2,3,9a-tetrahidrobenzocicloheptano y, si se quiere, hidratarse el 3a-metil-1,3,3a,4,6,7,8,9,10,11,11a,11b-dodecahidro-ciclooct[e]isobenzofurano asi obtenido.
7. Un procedimiento para la producción de compuestos policíclicos.
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 62 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 12 de Enero de 1970

  
F. P. ~~JOSE RODRIGUEZ~~  
Firmado: JOSE RODRIGUEZ