

384542



Ref. 6510/30

RECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLAS: C07	C11
SUBCLASE C	B

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

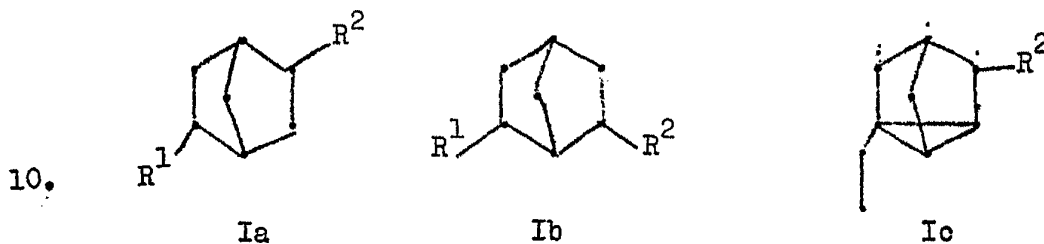
por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE NORBORNILO" a favor de la firma suiza L. GIVAUDAN & CIE. SOCIETE ANONYME, residente en VERNIER-GENEVE (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo grupo de derivados de triciclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptanos y biciclo-(2.2.1)-heptanos y las mezclas de ellos, que son útiles en perfumería.

5. Los nuevos derivados tienen las fórmulas estructurales Ia, Ib y Ic



= 2 =

384542



donde R^1 representa etilideno o etilo y R^2 representa alcanoiloxilo de C_1-C_5 , hidroxilo u oxo.

Los derivados de triciclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptanos

(nortricciclenos) y biciclo-(2.2.1)-heptanos (horbornanos)

5. se han conocido durante muchos años, pero ninguno ha sido útil para formular perfumes. Estos derivados descritos en la patente norteamericana Nº 2.738.356, en la patente norteamericana Nº 3.345.419, en la patente inglesa Nº 717.010, en J. Am. Chem. Soc., 89, 2563-69 (1967), en J. Am. Chem. Soc., 82, 6362-66 (1960) y en J. Am. Chem. Soc., 84, 3918-25 (1962), que incluyen alcoholes, ésteres y cetonas, tienen olores alcanforáceos, químicos y pungentes y por lo tanto no son útiles para la formulación de perfumes. Resultó por consiguiente inesperado hallar que los nuevos compuestos de las fórmulas Ia, Ib y Ic tenían una amplia variedad de olores inusitados, interesantes y útiles, tales como olores grasos, especiados, frutosos, florales, cítricos, leñosos, verdes y rosados. Los nuevos compuestos son útiles en la preparación de toda clase de perfumes, tales como colonias, perfumes florales individuales y perfumes de fantasía individuales.
- 10.
- 15.
- 20.

La evidencia específica de la utilidad inesperada de los nuevos compuestos de este invento en comparación con los compuestos revelados en la patente norteamericana

25. Nº 2.738.356 la proporcionan los Ejemplos XII o VI que

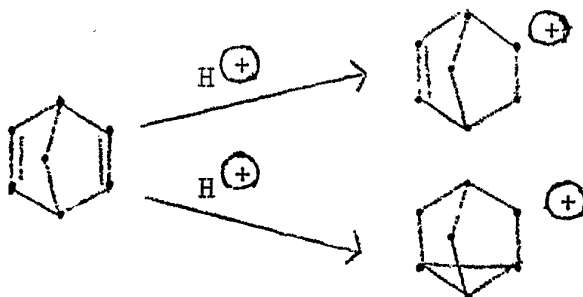


se exponen más adelante. Cuando los nuevos compuestos de este invento se substituyen por los ésteres indicados en la patente norteamericana Nº 2.738.356, las composiciones resultantes carecen de utilidad perfumística.

5. Debe tenerse también en cuenta que los productos químicos para uso de perfumería no solo debe tener olores deseables, sinó también otras propiedades, tales como atoxicidad en las cantidades utilizadas e insensibilidad para la piel. Aunque los nuevos compuestos de este invento satisfacen estos requisitos, ello resultó inesperado, como puede verse refiriéndose a S. Winstein, J, Am. Chem. Soc., 83, 1516 (1961), donde se informa de que varios derivados con el mismo esqueleto de carbono cíclico que los nuevos compuestos de este invento manifiestan reacciones de sensibilidad cutánea y son muy tóxicos.
- 10.
- 15.

Se sabe (Chem. Eng. News, 45, 87-97, 1967) que el norbornadieno en presencia de ácidos existe tanto en forma de norbornenilo como de iones de triciclen-(tricyclo-(2.2.1,0^{2,6})-heptanil)-carbonio.

20.



25.

384542



Se sabe también que el norbornadieno reacciona con los ácidos orgánicos (Che, Eng. News, 45, 95, -1957- y patente norteamericana Nº 2.738.356) en presencia de ácidos protonadores, para formar derivados de triciclo-(2.2.1.0².6)-heptilo y norbornenilo.

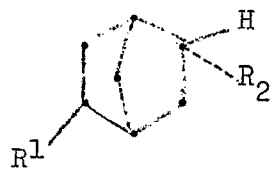
En presencia de ácidos protonadores, el etilidennorborneno existe en forma de una mezcla de iones de carbonio, que reacciona con los ácidos orgánicos para formar una mezcla de ésteres. Además de las reacciones al sistema norbornadiénico, se sabe que se forma el endoisómero menos estable termodinámicamente y que es equilibrado al exoisómero, más estable, dando una mezcla de los isómeros.

Este invento implica por lo tanto proporcionar nuevos derivados de norbornano y nortricicleno, derivados del etilidennorborneno petroquímico, barato y fácilmente asequible, con buenos rendimientos. Se trata pues, de materiales de perfumería baratos, que están en demanda para la fabricación de perfumes.

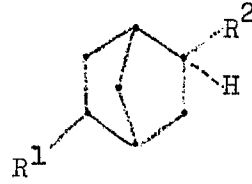
Los compuestos de este invento, salvo en el caso de las cetonas, pueden existir tanto en la forma endoisomérica como en la forma exoisomérica. Esto se ejemplifica así:

= 5 =

384542

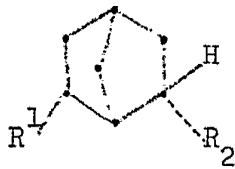


endo

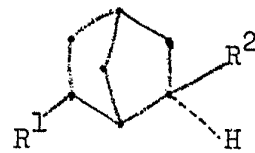


exo

I'a

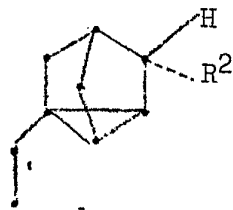


endo

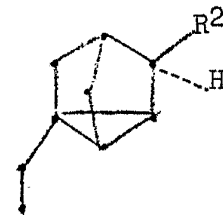


exo

I'b



endo



exo

I'c

= 6 =
384542

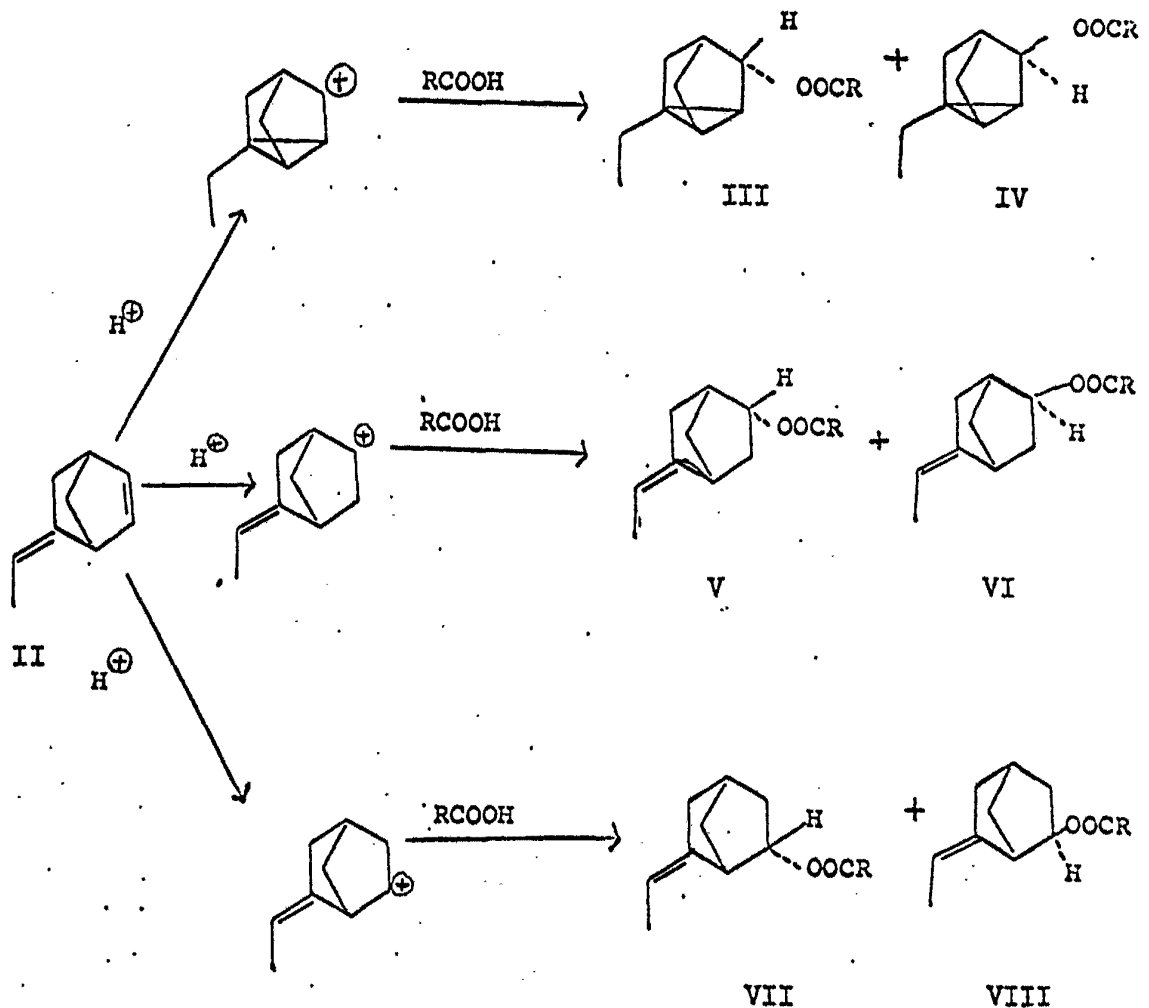


Los nuevos compuestos de las fórmulas Ia, Ib y Ic pueden prepararse por reacción de 5-etiliden-2-norborneno con un ácido alcanoico de 1 a 5 átomos de carbono, en presencia de un catalizador protonante, y, si se desea, hidrogenando y/o saponificando en cualquier orden de sucesión los ésteres así obtenidos y, si se desea todavía, oxidando los alcoholes obtenidos para formar cetonas.

- 5.
- ésteres así obtenidos y, si se desea todavía, oxidando los alcoholes obtenidos para formar cetonas.

La ecuación que sigue ilustra esquemáticamente el procedimiento de la parte del invento pertinente a la preparación de los nuevos ésteres:

10.

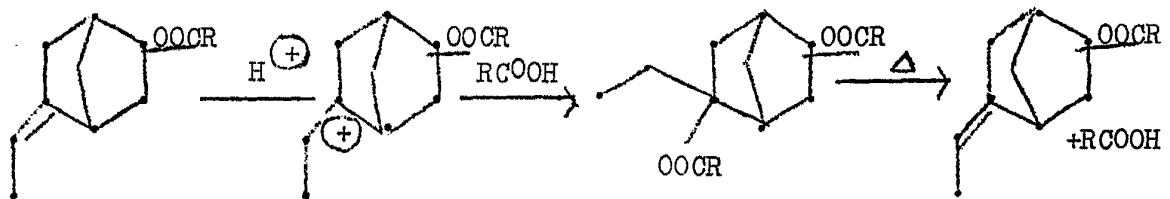


3784542



El efectuar el procedimiento en cuestión, se obtiene una mezcla de ésteres de este invento constituida por III a VIII, o sea los ésteres endo y exo-6-etiltriciclo-(2,2.1.0^{2.6})-hept-3-ílicos (III y IV) y los ésteres endo y exo-5-etilidennorborn-2 y 3-ílicos (V, VI, VII y VIII).

Además de las reacciones anteriores, expuestas esquemáticamente, se produce una reacción colateral en la que una porción de los ésteres V, VI, VII y VIII se protona todavía y reacciona con una molécula adicional de un ácido orgánico, para formar ésteres diaciloxílicos, que, con el calentamiento, de ordinario durante la destilación, se vuelven a convertir en los monoésteres (V, VI, VII y VIII):



V, VI, VII, VIII

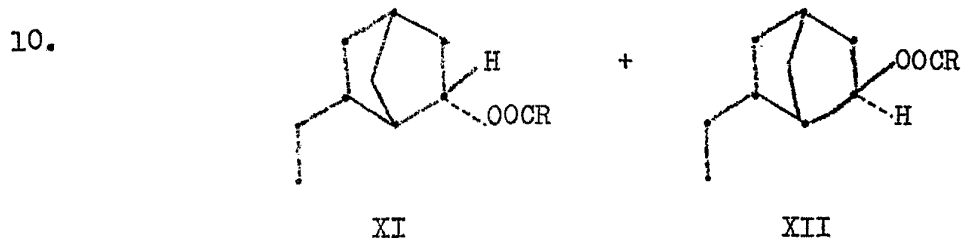
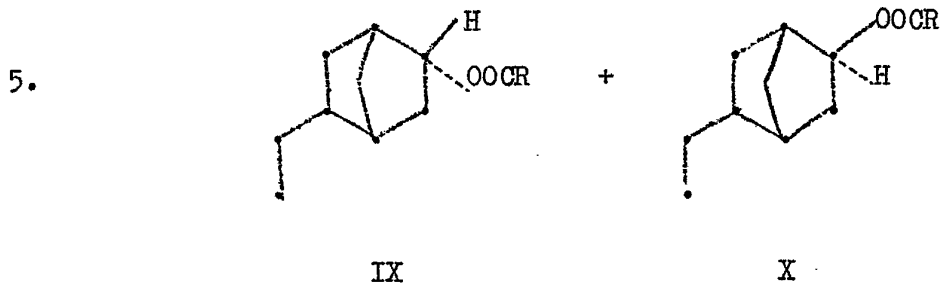
V, VI, VII, VIII

Otra mezcla de ésteres puede obtenerse hidrogenando la mezcla anterior de ésteres que contiene III, IV, V, VI, VII y VIII. Los ésteres endo y exo-6-etiltriciclo-(2,2.1.0^{2.6})-hept-3-ílicos (III y IV) se recuperan sin alteración y los ésteres endo y exo-5-etilidennorborn-2 y 3-ílicos (V, VI, VII y VIII) se convierten en los respecti-

384542

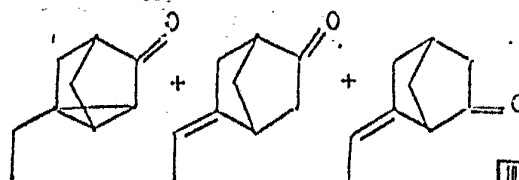


vos ésteres endo y exo-5-etilnorborn-2 y 3-ílicos (IX, X, XI y XII), respectivamente. Las fórmulas de estos últimos son:

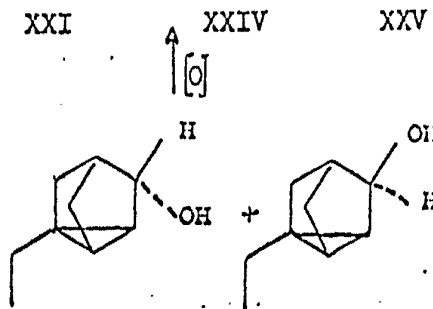
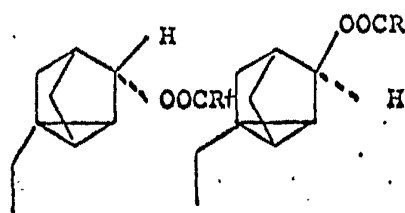


15. La preparación de la mezcla de alcoholes y cetonas, de acuerdo con este invento, puede representarse esquemáticamente así:

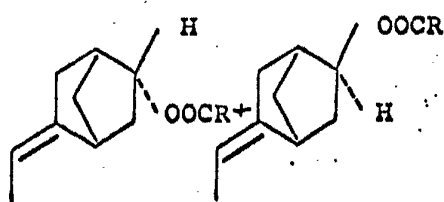
384542



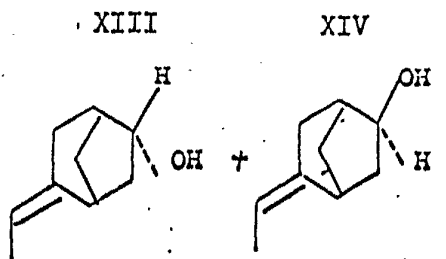
5.



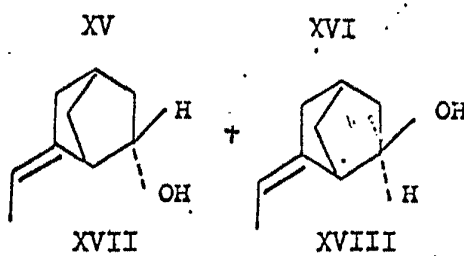
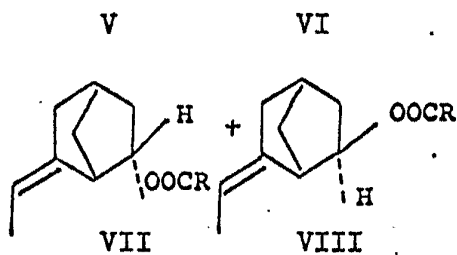
10.



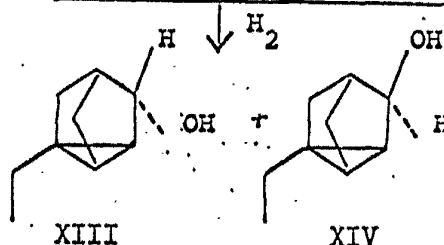
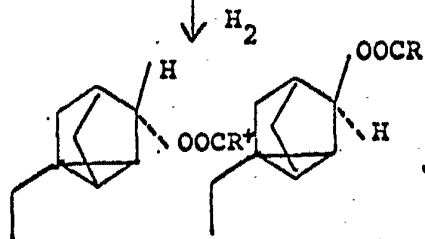
NaOH



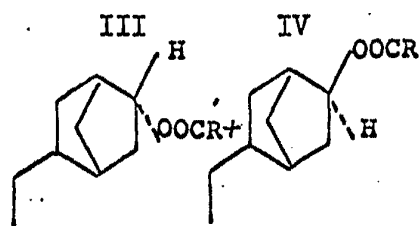
15.



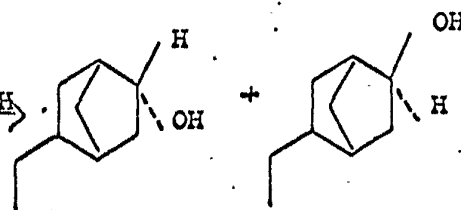
20.



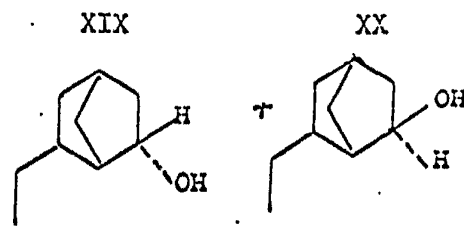
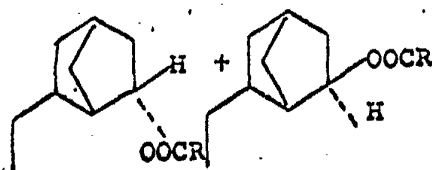
25.



NaOH

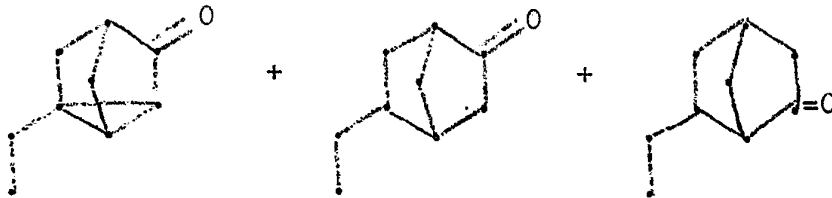


30.



35.

[O]



5. XXIII XXIV XXV

10. Una mezcla de alcoholes de este invento que puede prepararse es endo y exo-6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptan-3-ol (XIII y XIV) y endo y exo-5-etilnorboren-2- y 3-oles (XV, XVI, XVII y XVIII) preparados por la saponificación de los ésteres III, IV, V, VI, VII y VIII respectivamente.

15. Otra mezcla de alcoholes de este invento que puede prepararse es endo y exo-6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptan-3-ol (XIII y XIV) y endo y exo-5-etilnorboren-2 y 3-ol (XIX, XX, XXI y XXII), preparada por la saponificación de la mezcla de ésteres parcialmente hidrogenados II, IV, IX, X, XI y XII, respectivamente.

Una mezcla de cetonas de este invento es la que consta de una mezcla de 6-etil-triciclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptan-

384542



-3-ol (XIII y XIV) y endo y exo-5-etilnorbornan-2 y 3-ol (XIX, XX, XXI y XXII), preparada por la saponificación de la mezcla de ésteres parcialmente hidrogenados II, IV, IX, X, XI y XII, respectivamente.

5. Una mezcla de cetonas de este invento es la que consta de una mezcla de 6-etil-triciclo-(2.2.1.0^{2.6})heptan-3-ona XXIII y 5-etilnorborn-2 y 3-bornanona XXIV y XXV, preparada por oxidación de la mezcla de los alcoholes XIII, XIV, XIX, XX, XXI y XXII.

10. En la reacción del etilidennorborneno con ácidos orgánicos puede servir de catalizador para la reacción cualquier ácido protonante, como el ácido fórmico, el sulfúrico, el fosfórico, el toluensulfónico, el trifluoruro de boro, el eterato de trifluoruro de boro, el hidrato de trifluoruro de boro y las resinas ácidas. En la reacción del ácido fórmico con etildennorborneno no se necesita ningún catalizador complementario.

15. La cantidad de catalizador no es crítica. De preferencia se usa alrededor de 1 a 5% de catalizador respecto a la cantidad de ácido orgánico utilizado. Si se quiere, pueden usarse cantidades menores o mayores de catalizador. Por ejemplo, pueden usarse cantidades tan bajas como el 0,1% o tan altas como el 50%, respecto a la cantidad de ácido orgánico utilizada. El uso de cantidades bajas de catalizador da por resultado reacciones lentas (o sea períodos largos
- 20.
- 25.



384542

de reacción), mientras que el uso de cantidades grandes de catalizador no solo puede acelerar indebidamente la reacción, sino que resulta antieconómico.

5. La proporción de ácido orgánico respecto a etilidennorborneno no es crítica. Sin embargo, los excesos molares amplios de ácidos orgánicos favorecen la reacción. Se prefiere usar de 1 a 5 moles de ácido orgánico por mol de etilidennorborneno.

10. La temperatura de reacción no es crítica. Las temperaturas de 20°C o inferiores dan reacciones lentas, mientras que a 150°C los rendimientos son malos. En las condiciones preferidas, se prefiere una temperatura de reacción de 50°C a 100°C.

15. Las condiciones para la saponificación de los ésteres de este invento no son críticas y pueden establecerse por procedimientos conocidos, tales como reflujo con hidróxido sódico o potásico/^{acuoso}o alcohólico.

20. Las condiciones para la hidrogenación de los ésteres o los alcoholes de este invento no son críticas. Las hidrogenaciones pueden efectuarse sin uso de disolvente o en disolventes tales como el benceno, el tolueno o los alcoholes, con 1 a 5% de níquel Raney o 1 a 2% de carbón paladiado al 5% como catalizador, presión de hidrógeno de 50 a 250 libras por pulgada cuadrada (= 3,4 a 17 atmósferas)
25. y temperatura de 50 a 150°C.



384542

- Las condiciones para la oxidación de los alcoholes que los convierte en las cetonas de este invento no son críticas y pueden establecerse por cualquier método conocido para la oxidación de alcoholes a cetonas. Se prefiere, por ejemplo, el conocido uso del dicromato sódico y el ácido sulfúrico como catalizador de oxidación, a 30-50°C.
- 5.

- Las mezclas de este invento tienen inusitadas características olorosas y son valiosos materiales de perfumería. Los compuestos de las mezclas pueden separarse por destilación en vacío y los diversos isómeros tienen olores muy interesantes. Los productos de este invento son valiosos también como intermediarios para la síntesis de otros ingredientes perfumísticos.
- 10.

- Las estructuras de los componentes de las mezclas de este invento se basan en reacciones químicas, consideraciones termodinámicas, datos físicos, tales como cromatografía en fase de vapor (CFV), absorción infrarroja y espectroscopia de la resonancia magnética nuclear.
- 15.

- Para ilustrar todavía más este invento se exponen los ejemplos que siguen. Los ejemplos I a XI demuestran la preparación de los nuevos materiales mencionados en el título de cada ejemplo. Los ejemplos XII a XVI demuestran formulaciones de perfume que incorporan los nuevos materiales de este invento.
- 20.

- Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.
- 25.



EJEMPLO 1

384542

Acetatos de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2,6})-hept-3-ilo y de 5-etiliden-norborn-2 y 3-ilo.

5. En un matraz de reacción provisto de agitador, termómetro, embudo de goteo y condensador se cargaron 180 g de ácido acético, 6 g de ácido sulfúrico (al 96%) y 1 g de agua.

10. Se agitó el contenido y se le calentó a 50°. A esta temperatura, con ligera refrigeración y en un período de 30 minutos se aportaron 120,4 g de etilidennorborneno. Se agitó la preparación a 60° por 3 horas, se le añadieron 300 cc de agua y 100 cc de benceno y se la agitó por 5 minutos. Luego se dejó sedimentar la preparación y se separó la capa inferior de ácido. Se extrajo la capa de ácido con 3 x 50 cc de benceno y se la desecho. Se combinaron las capas bencénicas, se lavaron con 3 x 50 cc de agua y luego se neutralizaron utilizando NaHCO₃ al 10%. Después de destilar el benceno bajo presión reducida, quedó un residuo de 171,5 g de ésteres brutos. El producto bruto se destiló en vacío de 6,0 mm de Hg, utilizando una columna de 27 cm empacada con hélices de vidrio, y se obtuvieron: 1) una fracción de 12 g, de punto de ebullición 26-84°/6 mm; 2) 121 g de ésteres, de punto de ebullición 84-88°/6 mm; 3) 16 g de ésteres, de punto de ebullición 88-95°/6 mm; y 14 g de residuo.



384542

- La fracción 2, de 121 g de ésteres, se redestiló como antes, a 5 mm, y dió: 1) 14 g de ésteres, de punto de ebullición 81-83^o/5 mm; 2) 106 g de ésteres, de punto de ebullición 83-94^o/5 mm; y 1,5 g de residuo. La redestilación
5. de las fracciones 1 y 3 de la primera destilación con la fracción 1 de la segunda destilación dio 25,2 g más del producto, los cuales se combinaron con la fracción 2 de la segunda destilación. El rendimiento total fue de 131,2 g (72,2% de la teoría) del producto deseado, que dio el análisis siguiente: índice de saponificación, 307,7; $n_D^{20} = 1,4737$;
10. gravedad específica 25^o/25^o = 1,0127.

El producto tiene olor verde, graso y cátrico, con una nota de melocotón.

- (Mezcla): El espectro infrarrojo (límpido) muestra,
15. entre otras, una banda amplia e intensa alrededor de 5,72 micras, típica del grupo carbonílico en el éster, y una absorción extensa en la región de las 8 micras para el acetoxilo. El espectro de resonancia magnética nuclear en $CDCl_3$ revela las señales esperadas, por ejemplo un singlete en
20. 2,0 ppm, típico del metilo del grupo acetílico.

La cromatografía en fase de vapor (CFV), a 150^o, SE 30 columnas, mostró que se hallaban presentes 5 componentes en el porcentaje en peso siguiente:

- 1 - 8.9
25. 2 - 28.3

= 16 =



384542

3 - 6.4

4 - 12.0

5 - 44.4

- La hidrogenación de la mezcla de este ejemplo
5. estableció que los componentes 1 y 2 demostrados por la cromatografía en fase de vapor no estaban hidrogenados y eran derivados etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptílicos, mientras que los componentes 3, 4 y 5 estaban insaturados y se hidrogenan dando ésteres saturados. Así pues, los componentes
10. 3, 4 y 5 son derivados etilidennorbornílicos.

- La saponificación del producto deseado procedente de la reacción de etilidennorborneno y ácido acético en presencia de un catalizador protonante dio una mezcla de alcoholes constituida, según demostró la cromatografía en fase de vapor, por cinco componentes:
- 15.

1) 11,1%, 2) 35,1%, 3) 3,0%, 4) 40,5%, 5) 10,3%.

- La hidrogenación del etilidennorborneno dio principalmente un isómero idéntico al componente 4 de la alcohólica. La hidrogenación de la mezcla de alcoholes produjo la hidrogenación de los componentes 3, 4 y 5, dando una mezcla que, según la cromatografía en fase de vapor, consta de cuatro componentes:
- 20.

1) 7,0%, 2) 26,6%, 3) 48,2%, 4) 18,2%

- (los componentes 3 y 4 son los productos hidrogenados de los componentes 3, 4 y 5 anteriores). La oxidación de la mezcla
- 25.



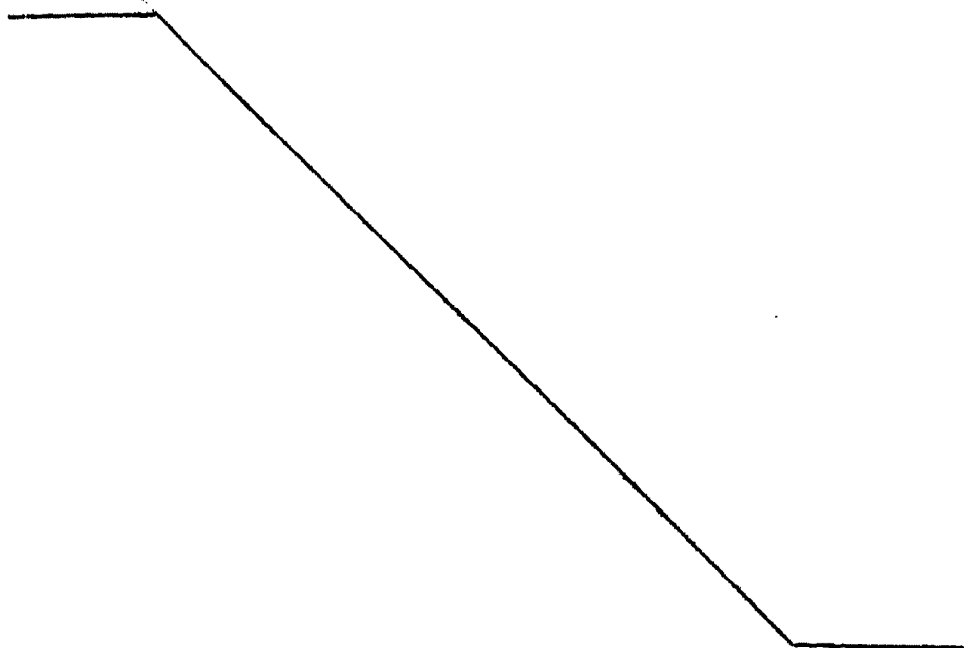
384542

de alcoholes hidrogenados dio una mezcla de cetonas, que la cromatografía en fase de vapor demostró estar constituida principalmente (96,4%) por dos cetonas (13,8% y 82,6%) y una cetona secundaria (2%). Estos datos indican que la mezcla

5. consta principalmente de dos pares de endoisómeros y exoisómeros, un par etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptílico y un par etilnorbornílico, más un par etilnorbornílico secundario.

10. Los componentes de la mezcla de los acetatos se separaron por destilación en vacío utilizando una columna de bandas de spin Nester/Faust NAF 100.

En la tabla que sigue se exponen datos complementarios referentes a los cinco componentes anteriores.

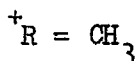


= 18 =



384542

	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Componente 5
	Isómero A(I) ⁺	Isómero B(II) ⁺	Isómero C(V) ⁺	Isómero D(VI) ⁺	Isómero U(IV) ⁺
Punto de ebullición	76.5 ^o /5mm	81,5 ^o /5 mm	85,5 ^o /5 mm	86.5 ^o /5 mm	83.0 ^o /5 mm
Pureza (CFV)	100%	100%	100%	100%	95%
Pureza ⁺⁺	100%	100%	100%	100%	100%
n _D ²⁰	1.4610	1.4639	1.4780	1.4788	1.4791
% C	73.26	73,25	73.24	73.18	73,29
% H	9.07	9.01	9.12	9.09	9.10
Calculado para C ₁₁ H ₁₆ O ₂					
%C	73.30	73.30	73.80	73.30	73.30
%H	8.95	8.95	8.95	8.95	8.95



⁺⁺A partir del índice de saponificación.

384542



(Isómeros aislados): El espectro infrarrojo y el de resonancia magnética nuclear de cada isómero puro muestran las bandas y señales esperadas, comparables a la estructura asignada y de acuerdo con la mezcla original.

5. EJEMPLO II

Propionatos de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2,6})-hept-3-ilo y 5-etilidennorborn-2 y 3-ilo

En un matraz de reacción provisto de agitador, termómetro, embudo de goteo y condensador se cargaron:

10. 444 g de ácido propiónico
 12 g de ácido sulfúrico al 96%
 2 g de agua.

15. Se sometió el contenido a agitación y calentamiento a 60° y, a esta temperatura, refrigerando ligeramente en un período de 30 minutos, se aportaron 240,4 g de etilidennorborneno. Se agitó la preparación a 60° por 5 horas, se añadieron 600 cc de agua y 200 cc de benceno y se prosiguió la agitación por 5 minutos. Luego se dejó sedimentar la preparación y se separó la capa inferior de ácido. Se extrajo la capa de ácido con 2 x 50 cc de benceno y se la desechó. Se combinaron las capas bencénicas, se lavaron tres veces con 100 cc de agua y luego se neutralizaron utilizando NaHCO₃ al 10%.
20. Destilando el benceno bajo presión reducida, quedó un

384542



residuo de 350 g de ésteres brutos. El producto bruto se destiló en vacío de 3,0 mm, utilizando una columna de 37 cm empacada de hélices de vidrio, y se recogieron las fracciones siguientes:

5. 1) 9,0 g, de punto de ebullición 68-82°/3 mm; 2) 285 g, de punto de ebullición 82-95°/3 mm; 3) 16 g, de punto de ebullición 95-108°/3 mm; y 28 g de residuo.

Se disolvió en hexano la fracción 2, de 285 g, y se la neutralizó con bicarbonato sódico al 10%. Se retiró la capa acuosa y se eliminó el hexano por destilación. Redestilando como antes el material residual, a 0,3 mm, se recogieron las fracciones siguientes:

15. 1) 4,5 g, de punto de ebullición 50-58°/0,3 mm; 2) 16 g, de punto de ebullición 58-62°/0,3 mm; 3) 241,5 g, de punto de ebullición 62-64°/0,3 mm; 4) 20 g, de punto de ebullición 66-70°/0,3 mm; y 2,0 g de residuo.

La redestilación de las fracciones (1 y 3 de la primera destilación y 1, 2 y 4 de la segunda destilación) dio 43,6 g más del producto deseado. El rendimiento total, fracción 3, de 241,5 g, más 43,6 g, fue de 285,1 g (61% de la teoría). El producto dio el análisis siguiente:

Índice de saponificación	287
n_D^{20}	1,4728
Gravedad específica 25°/25°	0,9923.

25. El producto tiene un olor leñoso y verde fresco, con notas de sassafrass y anetol y carácter ligeramente frutal.

La cromatografía en fase de vapor (175° - columna SE 30) mostró los cuatro componentes siguientes:

384542



- 1) 8,2%, 2) 25,0%, 3) 15,4%, 4) 51,4%.

El espectro infrarrojo (nítido) muestra una banda intensa en 5,75 micras, típica de la absorción del carbonilo, y una banda ancha en la región de las 8,4 micras, para el propionato. La resonancia magnética nuclear (60 mec CDCl_3) manifiesta las señales esperadas.

EJEMPLO III

Butiratos de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-hept-3-ilo y de 5-etiliden-norborn-2- y 3-ilo

10. Se elaboraron de la manera que se ha descrito en el Ejemplo I:

264,3 g de ácido butírico
6,0 g de ácido sulfúrico (al 96%)
1,0 g de agua

15. 120,2 g de etilidennorborneno

Los ésteres brutos ascendieron a 195 g y se purificaron por destilación de la manera que se ha descrito en el Ejemplo II. Se obtuvieron 156,2 g del producto deseado, de punto de ebullición 73^o/0,5 mm, 10,8 g de fracciones de punto de ebullición 40 a 74^o/0,5 mm y 18,5 g de residuo. El rendimiento fue del 75% de la teoría y el producto dio el análisis siguiente:

Índice de saponificación 267,2

384542



n_D^{20}	1,4700
Gravedad específica 25°/25°	0,9796

El producto tiene olor verde, graso y mantecoso.

La cromatografía en fase de vapor (200°, columna de 20 M)

5. ^{los}mostró/cuatro componentes siguientes:

1) 8,8%, 2) 29,1%, 3) 18,3%, 4) 43,8%.

10. El espectro infrarrojo (nítido) muestra una banda intensa en 5,78 micras, típica de la absorción del carbonilo, y una banda ancha en la región de las 8,5 micras, para los butiratos. La resonancia magnética nuclear (60 mec $CDCl_3$) muestra las señales esperadas.

EJEMPLO IV

Isobutiratos de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-hept-3-ilo y de 5-etiliden-norborn-2 y 3-ilo.

15. Se elaboraron de la manera que se ha descrito en el Ejemplo I:

264,3 g de ácido isobutírico

6,0 g de ácido sulfúrico

1,0 g de agua

20. 120,2 g de etilidennorborneno.

Los ésteres brutos ascendieron a 180 g. Se purificó el producto bruto por destilación en vacío de la manera que se ha descrito en el Ejemplo II, lo que dio 131,8 g



384542

(63,2% de la teoría) del producto deseado, de punto de ebullición 63-65°/0,6 mm, 6,2 g de fracciones de punto de ebullición 50 a 67°/0,6 mm y 32,5 g de residuo. El producto deseado dio el análisis siguiente:

5.	Indice de saponificación	266,7
	n_D^{20}	1,4650
	Gravedad específica 25°/25°	0,9730.

El olor del producto es verde, rosado-frutoso, parecido al del acetato de geranilo.

10. La cromatografía en fase de vapor según norma 3141 (175°, columna de 20 M) mostró los cuatro componentes siguientes:

1) 9,6%, 2) 28,4%, 3) 18,1%, 4) 43,9%.

El espectro infrarrojo (nítido) muestra una banda intensa en 5,72 micras, típica de la absorción del carbonilo, y un doblete amplio en 8,3 y 8,6 micras para los isobutiratos. La resonancia magnética nuclear (60 mec $CDCl_3$) muestra las señales esperadas.

EJEMPLO V

20. Pivalatos de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-hept-3-ilo y de 5-etiliden-norborn-2 y 3-ilo

Se elaboraron de la manera que se ha descrito en el Ejemplo I



384542

306,4 g de ácido pivalico
6,0 g de ácido sulfúrico (al 96%)
1,0 g de agua
120,2 g de etilidennorborneno.

5. Los ésteres brutos ascendieron a 204 g. Se purificaron éstos por destilación en vacío de la manera que se ha descrito en el Ejemplo II y se obtuvieron 167,8 g (75,3% de la teoría) del producto deseado, de punto de ebullición 67-69°/0,5 mm, 9,2 g de fracciones de punto de ebullición de 33 a 72°/0,5 mm y 15,0 g de residuo. El producto dio el análisis siguiente:

Índice de saponificación	245,1
n_D^{20}	1,4645
Gravedad específica 25°/25°	0,9521.

15. La cromatografía en fase de vapor (175°, columna de 20 M) mostró los tres componentes siguientes:

1) 15,5%, 2) 15,3%, 3) 69,2%.

El producto tiene olor oleoso, floral, con una nota de rosa.

20. El espectro infrarrojo (nítido) muestra una banda intensa en 5,8 micras, típica de la absorción del carbonilo, y una banda amplia en la región de las 8,7 micras, para los pivalatos. La resonancia magnética nuclear (60 mec $CDCl_3$) muestra las señales esperadas.

384542



EJEMPLO VI

Formiatos de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-hept-3-ilo y de 5-etiliden-norborn-2 y 3-ilo

- En un matraz de reacción provisto de agitador,
5. termómetro, embudo de goteo y condensador se cargaron 70 g de ácido fórmico al 98% y se calentó el contenido a 70°. En el curso de 10 minutos se aportaron 120 g de etilidennorborneno, se calentó la preparación a 100° y se la agitó por 4.1/2 horas.
10. La elaboración de la mezcla de la manera que se ha descrito en el Ejemplo I dio 146 g de ésteres brutos.
- Los ésteres brutos se purificaron por destilación en vacío de la manera que se ha descrito en el Ejemplo II, lo que dio 125.3 g (75,3% de la teoría) del producto deseado,
15. de punto de ebullición 69-71°/6 mm, 13,3 g de fracciones de punto de ebullición de 38 a 76°/6 mm y 11,5 g de residuo. El análisis del producto dio el resultado siguiente:
- | | |
|------------------------------|--------|
| Indice de saponificación | 327,3 |
| n _D ²⁰ | 1,4713 |
20. La cromatografía en fase de vapor (150°, columna de 20 M) reveló cuatro compuestos, a saber:
- 1) 7,9%, 2) 62,0%, 3) 10,8%, 4) 19,3%.
- El producto tiene olor verde, graso, especioso, leñoso-alcanforáceo, semejante al del cilantro.



384542

- El espectro infrarrojo (nítido) muestra una banda intensa de 5,80 micras, típica de una absorción de carbonilo, y una banda ancha en la región de las 8,5 micras, para el formiato. La resonancia magnética nuclear (60 mec CDCl_3) muestra las señales separadas.
- 5.

EJEMPLO VII

Acetatos de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-hept-3-ilo y de 5-etil-norborn-2 y 3-ilo

- En una sacudidora Parr se hidrogenaron a 78° y 2,7-3,4 atmósferas de presión de hidrógeno 100,0 g de una mezcla de acetatos de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-hept-3-ilo y 5-etilidennorborn-2 y 3-ilo (preparada de la manera que se ha descrito en el Ejemplo I) y 10 g de catalizador de níquel Raney, por un período de 2.1/2 horas, al final del cual ya no se absorbía más hidrógeno. El hidrógeno absorbido correspondió a 0,298 moles de hidrógeno y la preparación quedó hidrogenada al 54%, lo que corresponde a la hidrogenación para convertir los acetatos de 5-etilidennorborn-2 y 3-ilo en los respectivos acetatos de 5-etilnorborn-2 y 3-ilo.
- 10.
- 15.
20. Para cerciorarse de que la hidrogenación era completa, se filtró la mezcla, se añadieron 5 g de paladio (al 5% sobre carbón) y se hidrogenó la preparación a 78° y 50 libras (3,4 atmósferas) de presión de hidrógeno por 2 horas todavía. No se absorbió ya más hidrógeno.



384542

Se separó el catalizador por filtración y se destiló en vacío de 6 mm el producto bruto, 99 g, utilizando una columna de 37 cm empacada de hélices de vidrio. Se obtuvieron 95 g (94% de la teoría) del producto deseado, de punto de ebullición 79-83°/6 mm, 2,8 g de fracciones de punto de ebullición de 76 a 85°/6 mm y 1,0 g de residuo.

El producto dio el análisis siguiente:

	Indice de saponificación	299,1
	n_D^{20}	1,4607
10.	Gravedad específica 25°/25°	0,9925.

La cromatografía en fase de vapor (150°, columna SE 30) mostró cinco componentes, a saber:

1) 9,7%, 2) 30,0%, 3) 36,6%, 4) 15,8%, 5) 7,9%.

El olor del producto ^{es} especioso, sugerente del anis, leñoso-pino-alcanforáceo, con carácter de tujona.

El espectro infrarrojo (nítido) muestra una banda intensa en 5,75 micras, típica de una absorción de carbonilo, y una banda ancha en la región de las 8,1 micras, para el acetato. La resonancia magnética nuclear (60 mec CDCl₃) muestra las señales esperadas.

EJEMPLO VIII

Propionatos de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-hept-3-ilo y de 5-etilnorborn-2 y 3-ilo



384542

Utilizando una sacudidora Parr, se hidrogenaron a 60-70° y 2,7-3,4 atmósferas de presión de hidrógeno 233 g de una mezcla de propionatos de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-hept-3-ilo y 5-etilidennorborn-2 y 3-ilo (preparadas tal como se ha descrito en el Ejemplo II) y 5 g de carbón paladiado al 5%. La hidrogenación se practicó por 5 horas, al final de cuyo tiempo era completa. El hidrógeno absorbido correspondió a 1,04 moles de hidrógeno y la preparación estaba hidrogenada al 86%, lo que corresponde a la hidrogenación para convertir los propionatos de 5-etilidennorborn-2 y 3-ilo en los respectivos propionatos de 5-etilnorborn-2 y 3-ilo. Se filtró la mezcla, se lavó con benceno la torta del filtro y se eliminó el benceno bajo presión reducida. Luego se destiló el producto bruto, 223 g, en vacío de 6 mm, utilizando una columna de 37 cm empacada de hélices de vidrio. Se obtuvieron 231,7 g (97,6% de la teoría) del producto deseado, de punto de ebullición 99-101°/6 mm, 0,8 g de punto de ebullición 90-105°/6 mm y 0,5 g de residuo. El análisis del producto dio los datos siguientes:

20.	Indice de saponificación	285,7
	n ²⁰ _D	1,4592
	Gravedad específica	0,9771.

La cromatografía en fase de vapor (175°, columna SE 30) mostró cinco componente, a saber:

25. 1) 4,2%, 2) 14%, 3) 33,3%, 4) 27,1%, 5) 21,4%.



384542

El espectro infrarrojo (nítido) muestra una banda intensa en 5,75 micras, típica de una absorción de carbonilo, y una banda ancha en la región de las 8,4 micras, para los propionatos. La resonancia magnética nuclear (60 mec

5. CDCl_3) muestra las señales esperadas.

El producto tiene olor frutoso verde, verde leñoso, con una nota de anis. Este olor es semejante al de los propionatos del Ejemplo II, pero de carácter más suave y menos verde.

10. EJEMPLO IX

6-Etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptan-3 oles y 5-etilidennorbornan-2 y 3-oles

Se sometieron a reflujo (77°) y agitación, por 8 horas, 100 g de una mezcla de acetatos de 6-etiltriciclo-
15. -(2.2.1.0^{2.6})-hept-3-ilo y 5-etilidennorborn-2 y 3-ilo (preparados como en el Ejemplo I), 200 g de metanol y 137 g de hidróxido potásico acuoso al 45%. Se añadieron 200 cc de agua y se destiló el metanol a una temperatura de crisol de 90°. Luego se añadieron 100 cc de benceno, se separó la
20. capa acuosa del fondo y se extrajo dos veces con 50 cc de benceno. Los extractos de aceite y benceno, combinados, se lavaron neutramente con agua y se eliminó el benceno bajo presión reducida. La mezcla residual bruta de alcoholes,

= 30 =

384542



75 g, se destiló en vacío de 6 mm utilizando una columna de 37 cm empacada de hélices de vidrio. Se obtuvieron 70,6 g (92,5% de la teoría) del producto deseado, de punto de ebullición 82-85°/6 mm, 1,5 g de fracciones de punto de ebullición de 73 a 87°/6 mm y 2,0 g de residuo. El producto dio el análisis siguiente:

Índice de saponificación (después de acetilación) 306,7

$$n_D^{20} = 1,4975$$

La cromatografía en fase de vapor (150°, columna 20 M) mostró los cinco componentes siguientes:

1) 11,1%, 2) 35,1%, 3) 3,0%, 4) 40,5%, 5) 10,3%.

El producto tiene olor terso, verde, leñoso y alcanforáceo.

El espectro infrarrojo (nítido) muestra una banda intensa en 3,00 micras, típica de la absorción de alcohol, y una banda ancha en la región de las 9,5 micras, para el alcohol secundario. La resonancia magnética nuclear (60 mec CDCl_3) muestra las señales esperadas.

EJEMPLO 10

20. 6-Etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptan-3-oles y 5-etilnorbornan-2 y 3-oles

Se añadió hidrógeno a una mezcla de 86,0 g de etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptan-3-oles y 5-etilidennorbornan-

384542



-2 y 3-oles (preparados tal como se ha descrito en el Ejemplo IX) y 2,0 g de paladio (al 5% sobre carbón), en un recipiente de acero inoxidable, utilizando una sacudidora Parr, a 60° y con 2,7 a 3,4 atmósferas de presión de hidrógeno.

5. La hidrogenación se completó en 5 horas. El hidrógeno absorbido fue 0,37 moles de hidrógeno, 61% de hidrogenación, lo que corresponde a la hidrogenación para convertir los 5-etilidennorbornanoles en 5-etilnorbornanoles.

10. Se filtró la preparación y se destiló a 5 mm la mezcla bruta de alcoholes, utilizando una columna de 37 cm empacada de hélices de vidrio. Se obtuvieron 82,2 g (94% de la teoría) del producto deseado, de punto de ebullición 80-82°/5 mm, 1,8 g de fracciones de punto de ebullición de 76 a 84°/5 mm y 1,5 g de residuo. El producto dio en el análisis los datos siguientes:

Indice de saponificación después de acetilación	302,5
n_D^{20}	1,4825

15. La cromatografía en fase de vapor (175°, columna 20 M) mostró los cuatro componentes siguientes:
- 1) 7,0%, 2) 26,6%, 3) 48,2%, 4) 18,2%.

El producto tiene olor verde, leñoso y de menta.

20. El espectro infrarrojo (nítido) muestra una banda intensa en 2,9 micras, típica de la absorción de alcohol, y una banda ancha en la región de 9,5 micras, para el alcohol secundario. La resonancia magnética nuclear (60 mec $CDCl_3$)



384542

muestra las señales esperadas.

EJEMPLO XI

6-Etiltricyclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptan-3-ona y 5-etilnorbormnan-
-2 y 3-onas

5. Se sometieron a calentamiento a 50° y agitación 175 g de una mezcla de etiltricyclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptan-3-oles y 5-etilnorbormnan-2 y 3-oles (preparados tal como se ha descrito en el Ejemplo X), 155 g de dicromato sódico y 1135 g de agua. Refrigerando y en un período de 30 minutos, se añadieron 326 g de ácido sulfúrico al 62.1/2%. Luego se agitó la mezcla por 4 horas a 50°, se añadieron 100 cc de benceno y se separaron las capas. La capa ácido acuosa se extrajo por dos veces con 100 cc de benceno. Los extractos de aceite y benceno se combinaron y se lavaron con 50 cc de agua, se neutralizaron con bicarbonato sódico al 10% y se lavaron neutramente con agua. Eliminando el benceno bajo presión reducida, quedaron 156 g de cetonas brutas. La mezcla de cetonas brutas se destilo en vacío utilizando una columna de 37 cm empacada de hélices de vidrio. Se obtuvieron
10. 113,2 g (65,5% de la teoría) del producto deseado, de punto de ebullición 59-62°/4 mm, 1,8 g de fracciones de punto de ebullición de 53 a 100°/4 mm, 13 g de fracciones de punto
- 15.
- 20.

384542



de ebullición de 83 a 98^o/0,5 mm y 26,0 g de residuo. El producto dio el análisis siguiente:

Indice de carbonilo	391,8
n_{D}^{20}	1,4732.

5. La cromatografía en fase de vapor (175^o, columna 20 M) muestra cinco componentes, como sigue:

1) 0,9%, 2) 13,8%, 3) 82,6%, 4) 2,0%, 5) 0,7%.

El producto tiene un interesantes olor leñoso verde, intenso.

10. El espectro infrarrojo (nítido) muestra una banda intensa en 5,7 micras, típica de una absorción de carbonilo. La resonancia magnética nuclear (60 mec CDCl₃) muestra las señales esperadas,

EJEMPLO XII

15. La mezcla de acetatos de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-hept-3-ilo y 4-etilidennorborn-2 y 3-ilo (Ejemplo I) tiene olor verde, frutoso, ligeramente graso y se ha comprobado que se combina bien con las notas de pino, como los acetatos de bornilo e isobornilo. Dicha mezcla de acetatos se incorporó, en la proporción de 3% en peso, a la formulación de
20. aroma de pino siguiente:

= 34 =



384542

	<u>partes en peso</u>
Acetato de bornilo	144,0
Esencia de copaiba	82,0
Bálsamo de abeto	131,0
5. beta-Ionona	7,0
Acetato de isobornilo	400,0
Láudano absoluto	10,0
Esencia de lavanda	41,0
Linalol	70,0
10. Acetato de linalilo	33,0
Esencia de pachulí	8,0
Isocanfliciclohexanol	33,0
Vainillina, al 10% en ftalato de dietilo	3,0
Ylang borbón	8,0
15. Acetatos del Ejemplo I	<u>30,0</u>
	1000,0

La incorporación de los acetatos del Ejemplo I al perfume de pino anterior dio realce y produjo una nota interesante original, que implica una mejora material respecto a la fragancia en estos acetatos. Los acetos del Ejemplo I pueden usarse en proporción de 0,1 a 10% en la mayoría de las composiciones de perfume, y en concentraciones superiores, mayores del 50%, para obtener efectos especiales.



384542

EJEMPLO XIII

La mezcla de propionatos de 6-etiltriciclo-
 -(2.2.1.0^{2.6})-hept-3-ilo y 4-etilidennorborn-2- y 3-ilo (Ejem-
 plo II) tiene olor leñoso verde y fresco, con caracter ligera-
 5. mente frutal. Se ha comprobado que estos ésteres de propio-
 nato se combinan bien con las notas de heliotropina y de al-
 dehido anísico y se han incorporado en proporción de 1% en
 peso da la base heliotropo siguiente:

		<u>partes en peso</u>
10.	Aldehido anísico	10
	Ftalato de dietilo	500
	Geraniol	20
	Heliotropina	250
	Xilol almizclado	10
15.	Esencia de naranja	20
	Bálsamo del Perú	20
	Esencia de rosa (Búlgara)	10
	Vainillina	150
	Propionatos del Ejemplo II	<u>10</u>
20.		1000

El uso de los propionatos del Ejemplo II en la
 formulación anterior reforzó y abrigillanto el caracter floral
 de la fragancia y produjo un efecto placentero que no se
 obtiene cuando se omiten estos propionatos.

384542



Los ésteres de propionato pueden usarse en proporción de 0,1 a 10% en la mayoría de las composiciones de perfume; no obstante, para efectos especiales pueden utilizarse concentraciones mayores.

5. EJEMPLO XIV

La mezcla de propionatos de 6-etiltriciclo--(2.2.1.0^{2.6})-hept-3-ilo y 5-etilnorbon-2 y 3-ilo del Ejemplo VIII tiene un olor leñoso suave, con carácter frutal ligeramente verde, y se combina bien en las formulaciones de perfume. Los ésteres de propionato se incorporaron en proporción de 5% en peso al perfume de jazmin siguiente:

	<u>partes en peso</u>
Metilantranilato de hidroxicitronelal, base Schiff al 10% en ftalato de dietilo	19
Acetato de bencilo	190
15. Esencia de Cananga	30
Acetato de para-cresilfenilo, al 1% en ftalato de dietilo	19
Aldehido hexilcinámico	65
Hidroxicitronelal	105
Linalol	220
20. Ambreta almizclada	21
Alcohol feniletílico	200

384542



Isocanfilciclohexanol	43
Undecalactona, al 10% en ftalato de dietilo	19
Ylang borbón	19
Esteres de propionato del Ejemplo VIII	<u>50</u>

5. 1000

La presencia de los ésteres de propionato del Ejemplo VIII en la formulación anterior de jazmin contribuye con un carácter leñoso y frutal muy agradable a la nota culminante, lo cual constituye una mejora material respecto a la formulación sin los propionatos. Estos ésteres de propionato pueden usarse normalmente en proporción de 0,1 a 10% en la mayoría de las composiciones de perfume. Se los puede usar en concentraciones superiores cuando se desean efectos especiales.

10.

15. EJEMPLO XV

La mezcla de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptan-2-oles y 5-etilidennorbornan-2 y 3-oles del Ejemplo IX y la mezcla de 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-heptandoles y 5-etilnorbornan-2 y 3-oles del Ejemplo X tienen olores semejantes, leñosos, verdes e intensos, y son valiosos materiales perfumísticos. Se amalgaman bien con las formulaciones que contienen cumarinas y salicilato de amilo.

20.

Los alcoholes anteriores de los Ejemplos IX y X se formularon en la base siguiente de helecho, en la propor-



384542

ción de 5% en peso:

	<u>partes en peso</u>
Salicilato de amilo	121
Acetato de bencilo	364
Esencia de bergamota	242
5. Cumarina	121
Esencia de lavanda	12
Acetato de linalilo	12
Ambreta almizclada	24
Musgo de roble, al 10% en ftalato de dietilo	12
10. Esencia de pachulí	6
Isocanfilciclohexanol	24
Vainillina, al 10% en ftalato de dietilo	12
Alcoholes del Ejemplo IX o alcoholes del Ejemplo X	50
	<hr style="width: 10%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 1000

15. El uso de los alcoholes del Ejemplo IX o los alcoholes del Ejemplo X en la base de helecho anterior añadió fuerza y realce a la fragancia, al mismo tiempo que produjo una nota leñosa interesante y original. Este importante efecto oloroso sería difícil de producir con el uso de los materiales de perfumería existentes.

Estos alcoholes pueden usarse en proporción de 0,1 a 10% en las composiciones de perfume.



384542

EJEMPLO XVI

La mezcla de cetonas, 6-etiltriciclo-(2.2.1.0^{2.6})-
-heptan-3-ona y 5-etilnorbornan-2 y 3-onas del Ejemplo XI
tiene un olor leñoso y verde vigoroso y se combina bien con
5. las carvonas, las cumarinas y el salicilato de amilo. Las
cetonas se formularon en la base de helecho siguiente en la
proporción de 2% en peso:

	<u>partes en peso</u>
Salicilato de amino	124
10. Acetato de bencilo	345
Esencia de bergamota	230
l-Carvona	60
Cumarina	124
Esencia de lavanda	12
15. Acetato de linalilo	11
Ambreta almizclada	23
Musgo de roble, al 10% en ftalato de dietilo	11
Esencia de pachuli	5
Isocanfliciclohexanol	23
20. Vainillina, al 10% en ftalato de dietilo	12
Cetonas del Ejemplo XI	<u>20</u>
	1000

La incorporación de las cetonas del Ejemplo XI
a la base de helecho anterior añadió cuerpo y vigor a la



384542

fragancia y realzó la nota de carvona. La fragancia sin las cetonas no es agradable ni fuerte como la que contiene las cetonas. Estas pueden usarse en concentraciones que varían de 0,1% a 10% en las composiciones de perfume.

5. Los materiales hechos de acuerdo con los Ejemplos III a VII inclusive pueden substituir a los otros ésteres de este invento en las formulaciones expuestas en los Ejemplos XII a XIV, dando prácticamente los mismos resultados, entendiéndose que cada uno de los ésteres imparte su propio matiz característico a la formulación.

10. Los materiales hechos de acuerdo con los Ejemplos III a VII inclusive pueden usarse en cantidades de 0,1 a 10% en peso aproximadamente respecto a las formulaciones de perfume. Si se desea pueden usarse cantidades mayores, por ejemplo alrededor del 50%, o aún más, respecto a la formulación de perfume.

- 15.

384542

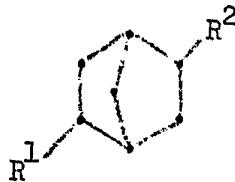


N O T A

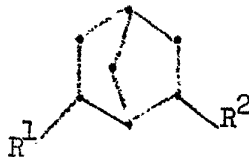
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 864,158 del 6.10.69.

5. 1. Un procedimiento para la preparación de derivados de norbonilo que corresponden a las fórmulas generales Ia, Ib y Ic

10.

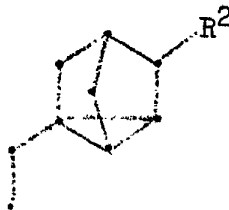


Ia



Ib

15.



Ic

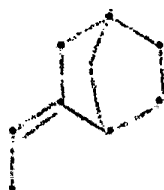
en las que R¹ es etilideno o etilo y R² es



384542

alcanoiloxilo de C_1-C_5 , hidroxilo u oxo, caracterizado por hacerse reaccionar 5-etiliden-2-norborneno de la fórmula

5.



II

10. con un ácido alcanoico de 1 a 5 átomos de carbono, en presencia de un catalizador protonante, y, si se desea, hidrogenarse y/o saponificarse por el orden de sucesión que se desee los ésteres así obtenidos y, si se desea todavía, oxidarse los alcoholes obtenidos para formar cetonas.

15. 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar 5-etiliden-2-norborneno con ácido acético.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar 5-etiliden-2-norborneno con ácido propiónico.

20. 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar 5-etiliden-2-norborneno con ácido butírico.



5. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar 5-etiliden-2-norborneno con ácido isobutírico.
6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar 5-etiliden-2-norborneno con ácido pivalico.
7. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar 5-etiliden-2-norborneno con ácido fórmico.
10. 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar 5-etiliden-2-norborneno con ácido acético e hidrogenarse los ésteres obtenidos.
9. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar 5-etiliden-2-norborneno con ácido propiónico e hidrogenarse los ésteres obtenidos.
15. 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar 5-etiliden-2-norborneno con un ácido alcanoico de C_1-C_5 y saponificarse los ésteres obtenidos.
20. 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar 5-etiliden-2-norborneno con un ácido alcanoico de C_1-C_5 e hidrogenarse y saponificarse por el orden de sucesión que se desee los ésteres obtenidos.

= 44 =

384542



12. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar 5-etiliden-2-norborneno con un ácido alcánico de C_1-C_5 , hidrogenarse y saponificarse por el orden de sucesión que se desee los ésteres obtenidos y oxidarse los alcoholes obtenidos de la saponificación de los ésteres, para formar cetonas.

13. Un procedimiento para la preparación de derivados de norbornilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 42 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de Octubre de 1970

p.a.

JAIMÉ ICERN

P. B.

EDUARDO SANZ HERRERO