

389912



Ref. 6600/5

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u> <u>C11</u>
SUBCLASE <u>C</u> <u>B</u>

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 COMPUESTOS ODORANTES", a favor de la firma francesa SOCIETE ANONYME DES ETABLISSEMENTS ROURE-BERTRAND FILS & JUSTIN DUPONT, residente en GRASSE (Francia)..

= . . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos compuestos de la fórmula general



I

5.

en la que R representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 3 átomos de carbono (como metilo, etilo, propilo o isopropilo) o un grupo fenílico,

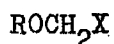
10. y a su uso como odorante para fines de perfumería. El invento



se refiere también a composiciones de perfume que contienen un hidroxietér de la fórmula general I en el que R tiene el significado que se ha indicado antes, lo mismo que a un procedimiento para preparar estos nuevos compuestos.

5. Según este invento, se establece un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula I, el cual comprende hacer reaccionar una triciclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]decan-9-ona, en presencia de magnesio, con un éter halometílico de la fórmula general

10.



II

en la que X representa un átomo de halógeno (en particular, un átomo de cloro) y R tiene el mismo significado que antes,

y luego hidrolizar el producto de la reacción.

15.

La reacción de las triciclododecanonas utilizadas como material de partida con los éteres halometílicos de la fórmula general II y la hidrólisis consecutiva del producto de la reacción pueden efectuarse convenientemente por el método general indicado para la preparación de monoéteres de glicoles terciarios a partir de cetonas y éteres clorometílicos por H. Normant y C. Crisan en Bull. Soc. Chim. Fr. 1959, páginas 459-462.

20.

Se recomienda utilizar éteres metílicos de la fórmula II desprovistos de HX y recién destilados.

25.

El magnesio se usa de preferencia en forma finamente dividida; por ejemplo, en forma de doladuras de magnesio. El magnesio puede usarse también convenientemente en mezcla



con cloruro de mercurio (por ejemplo, alrededor de 0,5 a 1,5 g por mol de magnesio), en forma de amalgama.

La reacción se efectúa convenientemente en presencia de un disolvente (como el tetrahidrofurano), el cual debe estar exento de agua y de peróxido.

5.

Según un método preferido para la realización del procedimiento de este invento, se disuelve primeramente una porción del éter halometílico de la fórmula general II en tetrahidrofurano y luego se añade la solución al magnesio.

10.

Una vez iniciada la reacción, se enfría la mezcla hasta más o menos  $-15^{\circ}\text{C}$  a  $+12^{\circ}\text{C}$  y se añade el resto de la solución de éter halometílico junto con la solución de la triciclododecagona en tetrahidrofurano. Durante la adición de estas dos soluciones, que puede efectuarse por cualquier orden, es preferible mantener la temperatura de la reacción entre  $-15^{\circ}\text{C}$  y  $+12^{\circ}\text{C}$ .

15.

La hidrólisis del complejo de reacción obtenido puede efectuarse por cualquier método conveniente; por ejemplo, mediante tratamiento con solución saturada de cloruro amónico o con ácido sulfúrico diluido. La elaboración final y el aislamiento del hidroxietéer de la fórmula I deseado pueden efectuarse también por los métodos normales.

20.

25.

Los hidroxietéeres de la fórmula general I muestran excelentes propiedades odorantes y por lo tanto pueden usarse para fines de perfumería. Se los puede utilizar, por ejemplo, en la preparación de composiciones perfumadas (perfumes, etc.) o para perfumar productos cosméticos (jabones, lociones, cremas, etc.) o agentes de limpieza o de lavado. La proporción del



hidroxiéter de la fórmula I que se usa en las composiciones perfumadas (por ejemplo, los perfumes) o en los productos perfumados (por ejemplo, los jabones), puede variar dentro de amplios límites según el uso final deseado. Así, por ejemplo, en las composiciones perfumadas la proporción puede variar de 0,1 a 50% en peso, y para los productos comerciales y cosméticos la proporción puede variar entre 0,01 y 5% en peso.

El compuesto de la fórmula I en que R representa un grupo etílico, o sea el 9-etoximetil-9-hidroxi-triciclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]decano es un compuesto conforme a este invento particularmente preferido a causa de sus propiedades odorantes especialmente ventajosas. Este compuesto tiene un olor complejo, reminiscente tanto de la madera de sándalo como del castoreo. El olor tiene también un ligero componente ambarino. Las propiedades odorantes de este compuesto permiten usarlo en una gama particularmente amplia de productos; se le puede utilizar no solo en perfumes finos, sino también en una diversidad de bases de perfume para usar en los jabones, los agentes de limpieza, los productos cosméticos, etc. Los respectivos compuestos en los que R es metilo o isopropilo tienen olores fundamentalmente semejantes. Todos los compuestos tienen una nota de madera de sándalo, de castoreo y de ámbar en sus olores. No obstante, para fines de perfumeria se prefiere el olor del compuesto en que R es etilo.

La cetona que sirve de material de partida (triciclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]decan-9-ona) normalmente existe en dos formas isoméricas (endo y exo). La modificación de la función 9-ceto según el procedimiento de este invento proporciona una posibilidad más para la formación de dos estereoisómeros a partir



de cada una de las formas isoméricas de los materiales de partida. El producto final de la fórmula general I puede ser por tanto una mezcla de cuatro estereoisómeros.

El invento se ilustra a continuación haciendo referencia a los Ejemplos que siguen.

5.

EJEMPLO 1

10. En un matraz de 2 litros de capacidad y cuatro tubuladuras se depositaron 31,4 g (1,29 moles) de magnesio, que se cubrieron con un poco de tetrahidrofurano. Se añadió 1 g de cloruro de mercurio y se agitó la mezcla por 5 minutos. En un embudo de goteo unido al matraz de cuatro tubuladuras se depositaron 132,5 g (1,4 moles) de éter clorometilético ( $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), desprovisto de HCl y recién destilado, y cuatro veces el volumen de tetrahidrofurano. Se hicieron pasar al matraz 25 cc de esta solución y se refrigeró el matraz cuando la reacción se hubo iniciado. En cuanto la temperatura hubo descendido hasta 10°C, se añadieron despacio y simultáneamente, en el curso de 3 horas y con agitación continua, el resto de la solución de éter clorometilético mencionada antes y también una solución de 150 g (1 mol) de triciclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]decan-9-ona diluida con dos veces el volumen de tetrahidrofurano. Durante este tiempo y asimismo en las cuatro horas que siguieron, se mantuvo la temperatura alrededor de 10°C. La triciclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]decan-9-ona utilizada se hallaba principalmente en la forma exo, con solo una pequeña proporción de la forma endo. Se dejó que la mezcla reaccional llegara a la temperatura del ambiente y, después de dejarla reposar por una noche, se la enfrió hasta unos 2-5° y luego

15.

20.

25.

389912

= 6 =



se la hidrolizó con ácido sulfúrico al 10%. Resultó 9-etoxi-  
metil-9-hidroxi-triciclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]decano en cantidad de  
150 g. Rendimiento: 71% respecto a la cetona de partida.

Basándose en el análisis cromatográfico y también en los

5. datos del NMR se consideró que el producto era en el as-  
pecto estérico principalmente un solo isómero.

Punto de ebullición 86-88°C/0,5 mm;  $n_D^{20} = 1.4925 - 1.4927$

IR:  $\checkmark$  (OH) ligado 3480  $\text{cm}^{-1}$

$\checkmark$  (OH) libre 3575  $\text{cm}^{-1}$

10.

$\checkmark$  (-C-O-C-) 1105  $\text{cm}^{-1}$

El producto tenía un olor reminiscente de la madera  
de sándalo y también del castoreo. El olor tenía asimismo  
una ligera nota ambarina.

#### EJEMPLO 2

15.

En un matraz de 1 litro provisto de agitador y embu-  
do de goteo se introdujeron 8 g de doladuras de magnesio, que  
se cubrieron con 30 cc de tetrahidrofurano anhidro. Se aña-  
dieron 0,3 g de cloruro mercúrico y en cuanto se hubo inicia-  
do la reacción por adición de unas gotas de éter clorometil-

20.

metílico, se enfrió el matraz hasta -125°C y se añadieron 30  
g de éter clorometilmetílico diluidos con 40 cc de tetrahidro-  
furano anhidro mientras se mantenía la temperatura a -12°C.

Al cabo de 90 minutos de agitación a -12°C, se instilaron

37,5 g de triciclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]decan-9-ona, diluidos con 40 cc

25.

de tetrahidrofurano anhidro. A continuación se mantuvo la tem-  
peratura a -12°C por 6 horas más después de la adición de la  
triciclodecanona. Se procedió a la hidrólisis con 345 g de



ácido sulfúrico al 10% y después de extraer por tres veces con 50 cc de éter se lavó el producto con 10 cc de una solución acuosa de bicarbonato sódico al 9% y luego con cloruro sódico acuoso saturado, hasta que la solución resultó neutra.

5. Se eliminó entonces el disolvente y se destiló el producto. Se obtuvieron 20,9 g (lo que representa un rendimiento del 43%) de 9-metoximetil-9-hidroxitriciclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]decano, con las características siguientes:

Punto de ebullición: 80-81°C/0,5 mm;  $n_D^{15}$  1,4994

10. Espectro infrarrojo:  $\nu$  (OH-alcohólico) asociado en 3500 y 3580  $\text{cm}^{-1}$

$\nu$  (C-O-alcohólico) en 1110  $\text{cm}^{-1}$

$\nu$  (C-O-éter) en 1185 y 948  $\text{cm}^{-1}$ .

15. La cromatografía gaseosa indicó que existía un solo producto. Este producto tenía un olor reminiscente de la madera de sándalo y también del castoreo. Existía también una nota ambarina muy ténue en el olor. No obstante, el olor era más frutoso que el del compuesto del Ejemplo 1.

### EJEMPLO 3

20. En un matraz de 1 litro provisto de agitador y embudo de goteo se introdujeron 14,6 g de boladuras de magnesio, que se cubrieron con 20 cc de tetrahidrofurano anhidro. Se añadieron 0,3 g de cloruro mercúrico y cuando se hubo iniciado la reacción por adición de unas gotas de éter clorometilisopropílico,
25. se enfrió el matraz hasta -12°C y se añadieron 54 g de éter clorometilisopropílico diluidos con 40 cc de tetrahidrofurano anhidro, en un período de 1/2 hora, durante el cual se mantuvo la temperatura a -12°C. Al cabo de 90 minutos de agi-

= 8 = 389912



tación a  $-12^{\circ}\text{C}$ , se instilaron 37,5 g de triciclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]-decan-9-ona diluidos con 50 cc de tetrahidrofurano anhidro. Se mantuvo la temperatura a  $-12^{\circ}\text{C}$  por 6 horas más después de la adición de la triciclodecanona y se procedió a la hidrólisis con 345 g de ácido sulfúrico al 10%. Después de extraer tres veces con 50 cc de éter, se lavó el producto con 10 cc de solución acuosa al 9% de bicarbonato sódico, hasta que la solución resultó neutra. Luego se eliminó el disolvente y se destiló el producto. Se obtuvieron 19,8 g (lo que representa un rendimiento del 40%) de 9-isopropiloximetil-9-hidroxitriciclo[5,2,1,0<sup>2,5</sup>]decano, de las características siguientes:

Punto de ebullición:  $95-96^{\circ}/0,5\text{ mm}$ ;  $n_D^{15} = 1,4864$

Espectro infrarrojo:  $\checkmark$  (OH-alcohólico) asociado en  $3570$  y  $3480\text{ cm}^{-1}$

15.

$\checkmark$  (C-O-alcohólico) en  $1125\text{ cm}^{-1}$

$\checkmark$  (C-O-éter) en  $1085$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$

$\checkmark$  ( $\delta\text{CH}_3$  dimetilo) en  $1370$  y  $1380\text{ cm}^{-1}$

20.

La cromatografía de gases indicó que existía un solo producto. Este tenía un olor reminiscente de la madera de sándalo y también del castoreo. El olor presentaba además una marcada nota ambarina.

#### EJEMPLO 4

	<u>Partes en peso</u>
Esencia de bergamota Zest	170
25. Esencia de limón Zest	60
Esencia de Ylang Ylang	90
Esencia de geranio	80



	<u>Partes en peso</u>
Aldehido de C-9 al 100%	1
Aldehido de C-10 al 100%	1
Aldehido de C-11 al 100%	3
5. Aldehido de C-12 al 50%	3
Hidroxidihidrocitronelal	50
Acetaldehido de fenilo al 50%	10
Lila (absoluta)	140
Silenol	171
10. Aldehido de C-14	1
Mezcla de 1-etoxi-4-(1-etoxivinil)-3,3,5,5-	
-tetrametilciclo-1-hexano y 4-(1-etoxivinil)-	
-3,3,5,5-tetrametilciclo-hexanona	40
Ambreta almizclada	20
15. 9-Etoximetil-9-hidroxitriciclo[5,2,1,0 <sup>2,6</sup> ]	
decano	160
	<hr style="width: 10%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	1000

EEJEMPLO 5

	<u>Partes en peso</u>
Esencia de espliego Laragne al 40%	10
20. Esencia de brogamota Zest	120
Esencia de limón Zest	50
Esencia de Ylang Ylang (Nossi-Bé Extra)	20
Acetato de bencilo	30
Acetato de linalilo	80
25. Alcohol feniletílico	50
Centifol	10
Geraniol extra	10

= 10 389912



	Hidroxidihidrocitronelal	40
	Esencia de Costus (al 10%)	5
	Essence d'Oeillet	40
	Metilionona	120
5.	Acetato de cariofilenilo	80
	Tabaco (concreto)	20
	Cumarina	100
	Cetona almizclada	10
	Ciclopentadecanolida	5
10.	9-Etoximetil-9-hidroxitriciclo[5,2,1,0 <sup>2,6</sup> ]	
	decano	<u>200</u>
		1000.

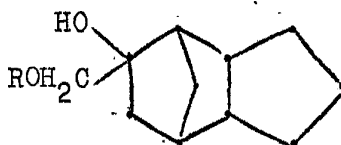
= . =

#### N O T A

15. 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. 5068/70 del 6 de Abril de 1970.

1. Un procedimiento para la preparación de compuestos odorantes de la fórmula general

20.



I

25.

en la que R representa un grupo alquílico con 1 a 3 átomos de carbono o un grupo

M E



fenílico

caracterizado por hacerse reaccionar triciclo[5,2;1,0<sup>2</sup>,6]-  
-decan-9-ona, en presencia de magnesio, con un éter halo-  
metílico de la fórmula general

5.

$\text{ROCH}_2\text{X}$

II

en la que X representa un átomo de halógeno  
y R tiene el mismo significado que antes,  
e hidrolizarse el producto de reacción resultante.

10.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado en que R representa un grupo metílico.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado en que R representa un grupo etílico.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado en que R representa un grupo isopropílico.

15.

5. Un procedimiento para la preparación de com-  
puestos odorantes.

Según se describe y reivindica en la presente  
memoria de consta de 11 hojas foliadas y escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, a 5 de Abril de 1971  
p.a.

*ME*

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO