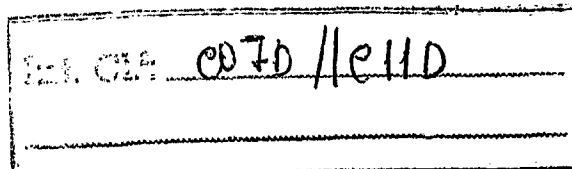


Ref. 6600/17

411625¹⁵



411625



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 NAFTOPIRANOS"
a favor de la firma francesa SOCIETE ANONYME DES ETABLIS-
SEMENTS ROURE-BERTRAND FILS & JUSTIN DUPONT, residente en
17 bis rue Legendre. PARIS (Francia).

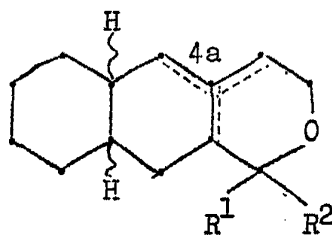
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

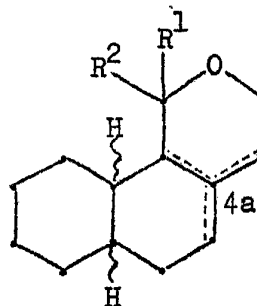
El presente invento se refiere a naftopiranos,
a un procedimiento para prepararlos y a los perfumes y
los productos odorantes que los contienen.

5. El invento tiene por objeto naftopiranos que
corresponden a la fórmula general

10.



ó



I

en donde



R^1 y R^2 representan cada uno un grupo alquílico inferior de 1 a 4 átomos de carbono y las líneas de puntos indican un enlace doble facultativo emanante del átomo de carbono en la posición 4a,

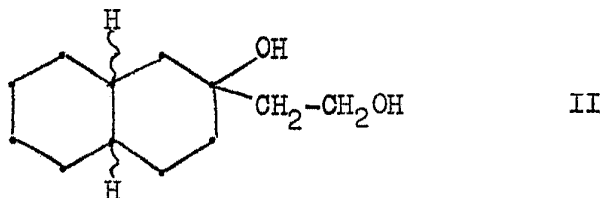
5.

y mezclas de estos naftopiranos.

R^1 y R^2 representan ambos preferentemente metilo.

Los naftopiranos conformes al invento pueden prepararse condensando la 2-hidroxietil-2-hidroxi-decalina correspondiente a la fórmula

10.



15.

con una dialquilo inferior-cetona de la fórmula



en la que

20.

R^1 y R^2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

y, eventualmente, sometiendo luego el producto, si se desea, a una hidrogenación catalítica.

25.

La cetona de la fórmula III es preferentemente la acetona; pero pueden utilizarse asimismo otras cetonas, como la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, la etilisobutilcetona, la metil-n-propil-cetona y la dietilcetona.

La condensación se realiza apropiadamente de for-

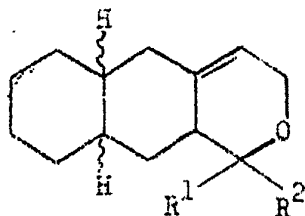


ma convencional recurriendo a un catalizador ácido.
 Como ejemplos de catalizadores ácidos apropiados cabe
 señalar: el ácido sulfúrico, el ácido perclórico, el
 ácido p-toluensulfónico y el eterato de trifluoruro
 de boro.

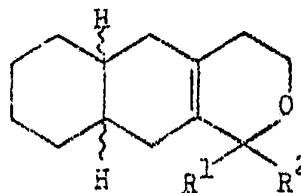
5.

La condensación origina una mezcla de isóme-
 ros que corresponden a las fórmulas siguientes

10.

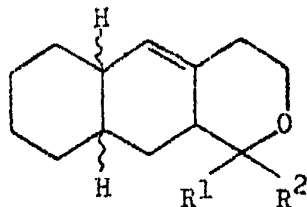


IV

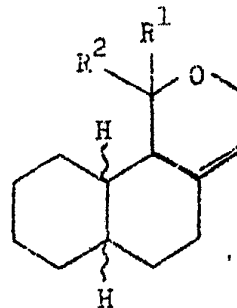


V

15.

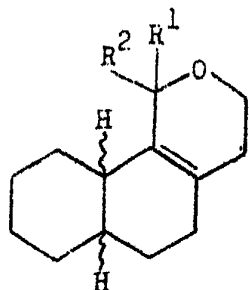


VI



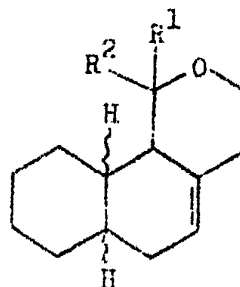
VII

20.



VIII

on las que



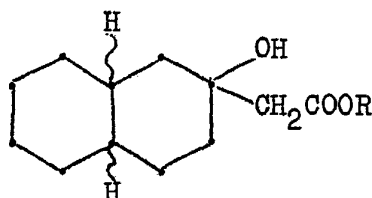
IX



R^1 y R^2 tienen el mismo significado que antes.

En las condiciones de reacción utilizadas aquí los compuestos de las fórmulas IV y VII se forman con los rendimientos más altos, mientras que los compuestos de las fórmulas V y VIII se forman sólo en escasa proporción. Los isómeros individuales de la mezcla de isómeros pueden separarse y aislarse en forma pura por procedimientos convencionales, como por ejemplo cromatografía.

10. El material de partida de la fórmula II puede prepararse apropiadamente reduciendo un éster respectivo de la fórmula



X

15.

en la que

R representa un grupo alquílico de 1 a 6 átomos de carbono.

20. La reducción puede efectuarse de manera apropiada con métodos convencionales, por ejemplo, mediante tratamiento con sodio en un disolvente adecuado, tal como el etanol anhidro, o con hidruro de diisobutil-aluminio.

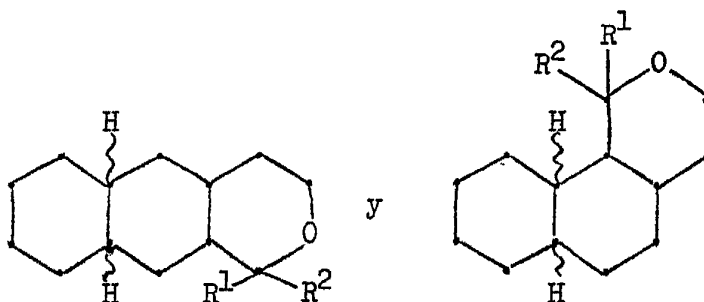
25. La hidrogenación catalítica de la mezcla de los isómeros IV a IX, para obtener los compuestos saturados de las fórmulas

411625



977

5.

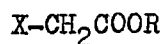


XIII

XIII

10. puede efectuarse con métodos convencionales, por ejemplo, utilizando como catalizador platino o paladio sobre carbón o bien níquel de Raney.

15. El material de partida correspondiente a la fórmula X puede prepararse de manera apropiada tratando la mezcla de las beta-decalonas cis y trans con un alfa-halo-ester correspondiente a la fórmula



(XI)

en la que

20. X representa un átomo de halógeno (de preferencia bromo) y

R representa un grupo alquílico de 1 a 6 átomos de carbono,

25. en presencia de zinc. Puede facilitarse el desarrollo de la reacción añadiendo una pequeña cantidad de activador de zinc. Como ejemplos de activadores apropiados cabe citar: el yodo, el cloruro mercuríco, el bromuro mercuríco y el cobre.

El grupo R es preferentemente un grupo metí-

411625



lico o etílico.

Los compuestos de la fórmula I tienen olores notables, que en términos generales recuerdan el olor del ambar gris. De ello se desprende que son interesan-

5. tes para la preparación de composiciones odorantes. Se los puede utilizar en la preparación de perfumes y para perfumar productos comerciales, como aguas de tocador, cosméticos, jabones, líquidos de lavado y otros productos. La cantidad en que pueden utilizarse los compuestos
10. de este invento es muy variable, según la naturaleza del producto y la intensidad del olor deseado. En la preparación de concentrados, por ejemplo, los naftopiranos pueden utilizarse apropiadamente en proporción de 1 a 15% en peso. Para la preparación de perfumes
15. del tipo floral, los compuestos pueden utilizarse en proporción de 1 a 5% en peso; y para los perfumes del tipo "chipre", en proporción de 5 a 10% en peso. La proporción de 5 a 10% en peso es asimismo apropiada para la preparación de concentrados utilizables en la
20. perfumación de jabones.

En ciertas aplicaciones pueden utilizarse concentraciones de 1 a 5% en peso de los compuestos de la fórmula I.

25. Los ejemplos que siguen se exponen a título de ilustración del invento.

EJEMPLO 1

Se disuelven en 1500 cc de acetona 94 g de 2-hidroxietil-2-hidroxi-decalina. Se añaden 30 cc

411625

15



13

- de ácido sulfúrico concentrado y se deja reposar por siete horas a la temperatura del ambiente. Luego se neutraliza con 1000 cc de solución acuosa de bicarbonato sódico al 9 %, se extrae con benceno, se lava hasta neutralidad y se rectifican los 70 g de producto bruto obtenidos. Resultan así 45 g de la mezcla de decahidro-1,1-dimetil-1H-nafto[2,3-c]piranos y decahidro-1,1-dimetil-1H-nafto[1,2-c]-piranos correspondiente a las fórmulas IV a IX expuestas antes. Esto representa un rendimiento del 40% aproximadamente. El producto tiene p.e._{1,0} = 88 - 90°C $n_D^{20} = 1,5110$.

El material de partida puede prepararse como sigue:

- (a) A 112 g de zinc electrolítico en polvo, que se recubre con benceno y al que se añaden unos cristales de cloruro mercuríco, se instilan algunos cc de una solución compuesta por la mezcla siguiente:

- 228 g de beta-decalona,
228 g de bromoacetato de etilo y
450 cc de benceno anhidro.

- Luego se somete a reflujo la mezcla para iniciar la reacción y, una vez iniciada ésta, se interrumpe el calentamiento y se añade, con agitación, el resto de la solución de manera que se mantenga el reflujo. Terminada la adición, se mantiene el reflujo durante dos horas todavía.

- Después del enfriamiento se hidroliza la masa con 850 cc de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 10%. Se extrae luego con benceno, se lavan las solucio-

nes bencénicas hasta neutralidad y se destila el benceno, lo que da 330 g de producto bruto, que se rectifica bajo 0,5 mm y que proporciona 310 g de 2-carboetoxi-

-metil-2-hidroxi-decalina pura, o sea un rendimiento de 86%, p.e.0,5 = 112 - 115°C $n_D^{15} = 1,4863$

5.

(b₁) Se adicionan 86,25 g de sodio cortado en trozos pequeños a 60 g de 2-carboetoxi-metil-2-hidroxi-decalina y 900 cc de alcohol etílico anhidro. Se produce reacción viva, que lleva la masa a reflujo, en el que se la mantiene durante una hora aproximadamente.

10.

Luego se enfría, se añaden 1000 cc de agua, se destila el alcohol y se recoge el residuo en un poco de agua caliente.

15.

Después de enfriamiento total, se extrae la masa tres veces con 250 cc de éter dietílico. Las soluciones etéreas se lavan hasta neutralidad y se destilan; de esta manera se obtienen 40 g de producto bruto, que se rectifica bajo 0,5 mm. Esta rectificación proporciona 22 g de 2-hidroxi-etil-2-hidroxi-decalina (p.e.0,5 = 138 - 140°C), lo que representa un coeficiente de transformación del 42% aproximadamente.

20.

(b₂) Se instila, en atmósfera de nitrógeno, una solución de 235 g de hidruro de diisobutil-aluminio en 300 cc de benceno anhidro a una mezcla de 120 g de 2-carboetoximetil-2-hidroxi-decalina y 120 cc de benceno anhidro. Durante la adición se mantiene la temperatura de la masa reaccional entre 15° y 20°C, temperatura que se mantiene todavía durante dos horas al final de la adición. Luego se enfría la masa hasta 0°C y se

25.

hidroliza con 1500 cc de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 10%. Se deja volver a la temperatura del ambiente, se decanta la fase orgánica y se extraen las aguas madres dos veces con 250 cc de benceno. Luego se reúnen los extractos bencénicos y se los lava hasta neutralidad:

5.

Después de destilar el disolvente en baño de agua, bajo presión reducida, se rectifica el producto, lo que proporciona 72 g de 2-hidroxietil-2-hidroxi-decalina (rendimiento: 72%), con p.e.₁ = 147°.

10.

EJEMPLO 2

En una autoclave de 250 cc se cargan 110 g de decahidrodimetilnaftopirano como el que se prepara por el procedimiento del ejemplo 1, seguido de 50 cc de alcohol etílico absoluto y 3,3 g de carbón paladiado al 5%. Luego se introduce hidrógeno bajo presión de 80 kg/cm². Al cabo de ocho horas a 120°C se detiene la hidrogenación. Después del enfriamiento y de filtrar el catalizador, se destila el alcohol bajo presión reducida, lo que da 100 g de producto bruto, que es rectificado. Se obtienen así 90 g de un producto (rendimiento: 80%) que presenta las constantes siguientes:

15.

$$p.e._{0,5} = 95 - 96^{\circ}C \quad n_D^{15} = 1,5010.$$

25. y que está constituido por una mezcla de perhidro-1,1-dimetil-nafto[2,3-c]pirano y perhidro-1,1-dimetil-nafto[1,2-c]pirano.

La utilización de los compuestos de este invento como agentes odorantes se ilustra en los ejemplos A a E que siguen.

411625

15 FEB.

EJEMPLO AConcentrado para perfume

	Esencia de ylang extra	40
	Esencia de bergamota Zeste Extra	120
5.	Acetato de benceno	50
	Alcohol fenil-etílico	80
	Metilionona	220
	Iris de Florencia absoluto	20
	Esencia de gálvano	20
10.	Aldehido fenil-acético al 50% en ftalato de etilo	20
	Aldehido C.11 (al 100%), al 10% en ftalato de etilo	20
	Rosa de mayo absoluta	20
15.	Jazmin absoluto	80
	Salicilato de bencilo	70
	Dioxa-2,7-cicloheptadecanona, al 50% en ftalato de etilo	60
	Acetato de vetiverilo	80
20.	Mezcla de los isómeros de las fórmulas IV a IX expuestas antes	<u>100</u>
		1000

EJEMPLO BConcentrado para perfume (tipo Chipre)

25.	Acetato de bencilo	10
	Esencia de artemisa	20
	Esencia de bergamota Zeste Extra	30
	Esencia de limón Zeste Extra	35
	Linalol	40



	Esencia de espliego Lagne al 50%	50
	Esencia de neroli	15
	Esencia de ylang-ylang Nossi Bé	40
	Rosa de mayo absoluta	20
5.	Aldehido de C.10 (100%) al 10% en ftalato de etilo	20
	Aldehido de C.11 (100%) al 10% en ftalato de etilo	30
	Aldehido alfa-amil-cinámico	50
10.	Esencia de coriandro	20
	Esencia de gálvano	2
	Esencia de geranio Borbón	10
	Geraniol	20
	Hidroxicitronelal	100
15.	Jazmín absoluto	100
	Musgo de encina absoluto	10
	Musgo silvestre absoluto	30
	Esencia de madera de sándalo de las Indias Orientales	30
20.	Metilionona	20
	Esencia de pechulí de Grasse	20
	Isobutil-quinoleína	8
	Salicilato de amilo	10
	Salicilato de bencilo	20
25.	Esencia de estoraque	10
	Esencia de vetiver Borbón	20
	Cumarina	20
	Dioxa-2,7-cicloheptadecanona al 50% en ftalato de etilo	30

411625



	Aldehido de C.16 (100%) al 10% en	
	ftalato de etilo	10
	Ambreta almizclada	60
	Cetona almizclada	20
5.	Mezcla de los isómeros de las fórmulas	
	IV a IX expuestas antes	<u>70</u>
		1000

EJEMPLO C

Agua de tocador

10.	Esencia de bergamota Zeste Extra	180
	Esencia de limón Zeste extra	260
	Acetato de bornilo	20
	Esencia de pino silvestre	30
	Linalol	40
15.	Esencia de geranio Borbón	20
	Esencia de espliego Laragne	100
	Esencia de artemisa	20
	Hidroxicitronelal	120
	Metilionona	20
20.	Eugeneol extra	10
	Salicilato de bencilo	60
	Esencia de salvia esclarea de Grasse	60
	Cetona almizclada	20
	Mezcla de los isómeros de las fórmulas	
25.	IV a IX citadas antes	<u>40</u>
		1000

EJEMPLO D

Perfume (Chipre)

Acetato de bencilo	50
--------------------	----

411625 5 FEB. 1973



	Acetato de linalilo	50
	Esencia de limón Zeste Extra	100
	Esencia de coriandro	20
	Esencia de néroli	5
5.	Esencia de ylang-ylang extra	50
	Aldehido de C.11 al 10% en ftalato de etilo	20
	Aldehido de C.12 al 5% en ftalato de etilo	20
10.	Aldehido alfa-hexil-cinámico	80
	Jazmin absoluto	80
	Rosa de mayo absoluta	50
	Citronelol	20
	Hidroxicitronelal	60
15.	Esencia de rosa de Oriente	40
	Acetato de estiralilo	10
	Acetato de cariofilenilo	80
	Musgo silvestre absoluto	30
	Cumarina	15
20.	Gamma-metil-ionona	80
	Esencia de pachulí	10
	Civeta absoluta al 10% en ftalato de etilo	20
	Resinoide de benjuí	20
25.	Dioxa-2,7-cicloheptadecanona	40
	Mezcla de perhidro-1,1-dimetil-nafto- [2,3-]-pirano y perhidro-1,1- dimetil-nafto-[1,2-c]-pirano	50
		<hr/> 1000

EJEMPLO E

<u>Perfumo (helecho)</u>		
	Esencia de petitgrain de Grasse	30
	Linalol	30
5.	Esencia de bergamota Zeste Extra	170
	Esencia de limón Zeste Extra	280
	Esencia de salvia esclãrea de Grasse	40
	Esencia de geranio Borbón	20
10.	Aldehido de C.12 al 5% en ftalato de etilo	20
	Musgo silvestre absoluto	40
	Esencia de vetiver Borbón	10
	Hidroxicitronelal	100
	Esencia de madera de sándalo	40
15.	Gamma-metil-ionona	30
	Dioxa 2,7-cicloheptadecanona	20
	Acetato de linalilo	70
20.	Mezcla de perhidro-1,1-dimetil-nafto -[2,3-c]-pirano y perhidro-1,1- -dimetil-nafto-[1,2-c]-pirano al 50% en fatalato de etilo	<u>100</u>
		1000

= . =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento,
se declaran nuevas y de propia invención, con priori-
dad de la solicitud de patente francesa nº 72.05139
del 16.2.72, las siguientes:

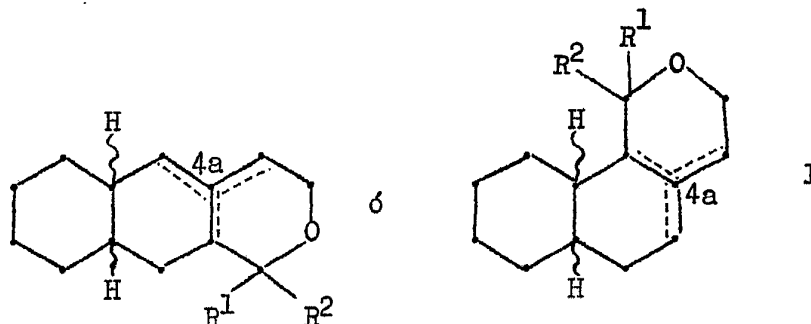


411625

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de naftopiranos de la fórmula general:

5.



10.

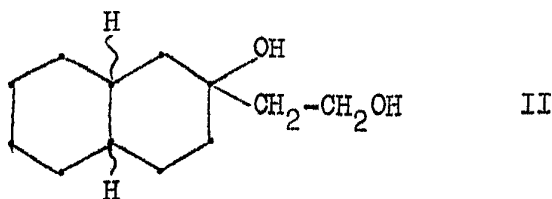
en las que

R^1 y R^2 representan, cada uno, un grupo alquí-
lico inferior de 1 a 4 átomos de carbono
y las líneas de puntos indican un doble
enlace facultativo emanente del átomo de
carbono en la posición 4a,

15.

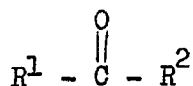
y sus mezclas, que comprende condensar 2-hidroxi-etil-2-
-hidroxi-decalina de la fórmula

20.



con un dialquilo inferior-cetona de la fórmula

25.



en la que





R^1 y R^2 tienen el significado indicado antes, y, si se desea, someter el producto así obtenido a hidrogenación catalítica.

5. 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque R^1 y R^2 representan cada uno un grupo metílico.

3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de un catalizador ácido.

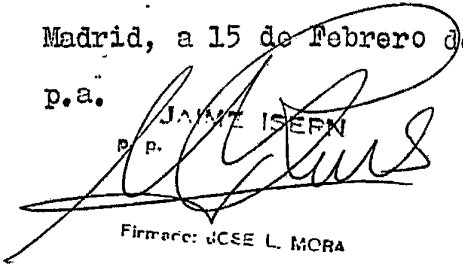
10. 4. Un procedimiento para la preparación de naftopiranos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Febrero de 1972

p.a.

JAVIER ISEERN
P. P.


Firmado: JOSÉ L. MORA

