

412768

Ref. 6510/90

Int. Cl.: C07D // C11B

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 EPOXIDOS",  
a favor de la firma suiza L. GIVAUDAN & CIE. S.A., resi-  
dente en 1214 VERNIER-GENEVE (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los substituidos sintéticos para el ámbar gris son muy buscados en el arte de la perfumería; existen muchos de estos substituidos, pero la búsqueda continúa para obtener compuestos de fácil aseguibilidad y baratos que tengan esta cualidad odorante. Se conocen varios compuestos que presentan un esqueleto de decahidro-naftaleno tricíclico y tienen olor de ámbar. No obstante, estos compuestos contienen un anillo tetrahidrofuránico o tetrahidropiránico (véase Stoll, patente norteamericana 3 029 255; Enninga y Beets, patente norteamericana 3 045 028; Chodroff y Vazirani, patente norteamericana

na 3 417 107; y Chem. and Ind. N.Z., 3, 4 -1967-). Hasta ahora no se había informado de compuestos que tuvieran el esqueleto de decahidronaftaleno tricíclico y que contuvieran un anillo oxiránico (en la designación del número de anillos, "tricíclico" se refiere al esqueleto de hidrocarburo básico; la presencia del anillo oxiránico haría desde luego que el producto se designara como compuesto tetracíclico).

10. En las memorias de las patentes belgas nº 778 170 y 778 173 se revelan ciertos hidrocarburos olefínicos que en ella se designan como hidrocarburos A e hidrocarburos B. Estos hidrocarburos de  $C_{15}H_{24}$  son dos de los productos producidos por la isomerización del tuyopseno con ácido fuerte. El hidrocarburo A es el 15. 7,8a-etano-1,1,7-trimetil-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno. El hidrocarburo B es el 6,8a-etano-1,1,6-trimetil-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno. La manera de preparar los hidrocarburos A y B se expone también en Journal of Organic Chemistry, 37, 1 (1972).

20. El invento que aquí se presenta proporciona un procedimiento para la epoxidación de estos hidrocarburos de  $C_{15}H_{24}$ .

25. La epoxidación puede efectuarse sobre el hidrocarburo A o el hidrocarburo B por separado o sobre una mezcla de dichos hidrocarburos, para obtener, respectivamente, epóxido del hidrocarburo A, epóxido del hidrocarburo B o una mezcla de dichos epóxidos.

Los epóxidos obtenidos presentan, ya sea individualmente, ya sea en forma de mezclas, un potente olor

ambarino y son extremadamente útiles como materiales de perfume para lograr notas de ámbar leñoso en las composiciones perfumantes u odorantes. Las composiciones odorantes a las que se haya añadido una cantidad olfatoriamente

5. eficaz de estos nuevos epóxidos forman en consecuencia también parte de este invento, como los propios epóxidos.

Los materiales de partida para la preparación de los nuevos epóxidos de este invento pueden obtenerse de acuerdo con cualquiera de los procedimientos ex-

10. puestos en las memorias de las patentes belgas nº 778 170 y 778 173. Se ha comprobado que es conveniente preparar

estos hidrocarburos añadiendo el tuyopseno a una mezcla de ácido acético glacial y ácido polifosfórico a unos 40°C y en un período de unos 5 minutos, agitando la mez-

15. cla a esta temperatura por otro período de tiempo más (de conveniencia, unas 3 horas) y templeando la reacción por vertimiento de ella en un exceso de agua. Los com-

ponentes insolubles en agua se separan de la manera ordinaria, se lavan para eximirlos del ácido y cualquier

20. disolvente utilizado en el proceso de extracción y se destilan bajo presión reducida. La cromatografía líquidogaseosa del residuo después de eliminar los eventuales

disolventes de extracción indica la presencia de 8 componentes. Los componentes 6 y 7 contienen los hidrocarburos

25. A y B deseados. Se ha comprobado que es conveniente aislar los hidrocarburos A y B del residuo mediante destilación bajo presión reducida, utilizando una buena columna de fraccionamiento.

En vista de la relación estructural extrema-

- damente afín de los productos de la reacción de isomerización, resulta difícil separarlos, y para obtener los hidrocarburos A y B puros es deseable usar, o bien refraccionamiento de las fracciones obtenidas, bajo presión reducida,
5. o bien cromatografía preparatoria de fase de vapor.

No obstante, cuando una fracción contiene menos de un 5%, por ejemplo, de componentes distintos de los hidrocarburos A o B, se la puede utilizar sin más purificación.

10. En vista de nuestro hallazgo de que no hay diferencia esencial en las propiedades odorantes del epóxido derivado del hidrocarburo A y las del epóxido derivado del hidrocarburo B, no es necesaria la separación del hidrocarburo A aparte del hidrocarburo B antes de la etapa de epoxidación.
- 15.

La epoxidación de los hidrocarburos A y B puede efectuarse por cualquier método de epoxidación de los conocidos en la práctica. No obstante, se prefiere especialmente utilizar perácidos como agente epoxidante.

20. Puede usarse cualquier perácido de asequibilidad fácil, como el ácido perftálico, el ácido perbenzoico, el ácido meta-cloroperbenzoico o el ácido peracético. El ácido peracético es el perácido más barato y de más fácil asequibilidad, por cuyos motivos se le prefiere. Sin embargo, cuando el ácido peracético se utiliza en su forma comercial, se le debe quitar primeramente el contenido de 1%, aproximadamente, de ácido sulfúrico que se le añade como estabilizador. Este exclusión del ácido sulfúrico debe realizarse añadiendo una sañ básica (como, por ejem-
- 25.

5. plo, acetato sódico o carbonato sódico). Se ha comprobado que es preferible utilizar el carbonato sódico como agente neutralizante. Deben añadirse al perácido entre 0,5 y 1 mol, y preferentemente alrededor de 0,75 moles, de carbonato sódico por mol de hidrocarburo que haya de oxidarse.

10. Las condiciones generales de reacción para la etapa de epoxidación no son críticas. Sin embargo, se ha comprobado que es conveniente utilizar alrededor de 1 equivalente de perácido por mol de hidrocarburo que haya de utilizarse. Se prefiere en especial utilizar un ligero exceso del perácido (por ejemplo, de 0,05 moles, aproximadamente, a 0,2 moles, aproximadamente, de exceso de perácido por mol de hidrocarburo). La escala de temperatura en que se realiza la reacción tampoco es crítica y es eficaz una escala entre 0° y 50°C. No obstante, se ha comprobado que es preferible efectuar la reacción alrededor de 30°C.

20. La reacción puede realizarse en ausencia de disolventes adicionales. Sin embargo, hemos hallado que es preferible efectuar la reacción en un medio disolvente, de conveniencia un disolvente de hidrocarburo saturado o hidrocarburo halogenado (como el dicloruro de etileno, etcétera).

25. Se ha hallado que es aceptable preparar una mezcla del disolvente y los hidrocarburos A y B en carbonato sódico anhidro y, mientras se agita esta mezcla, añadirle el ácido peracético.

Una vez terminada la adición del perácido,

se agita la mezcla reaccional, de conveniencia por unos 30 minutos a unas 2 horas y preferiblemente por 1 hora aproximadamente, y se la temple añadiéndole agua. La cantidad de agua que se añade no constituye, como es lógico, factor crítico. No obstante, se ha comprobado que es apropiado utilizar un volumen de agua equivalente a 1,3 volúmenes aproximadamente del perácido usado.

- 5.
- Después de la agitación, se deja reposar la mezcla, se separan las fases acuosa y orgánica, se extrae la fase acuosa con el mismo disolvente que se ha utilizado, si la reacción se ha llevado a cabo con el uso de un disolvente, o si no utilizando uno de los disolventes idóneos para la reacción que se han indicado antes; se combinan las fases orgánicas, se lavan con agua, con una base inorgánica (como el carbonato sódico) acuosa y otra vez con agua y se excluye el disolvente, de preferencia a presión atmosférica más bien que a presión reducida.
- 10.
- 15.

- Luego se destila bajo presión reducida, y de conveniencia bajo una columna de fraccionamiento, el material residual, para obtener el epóxido deseado. Cuando se utilice una mezcla de los hidrocarburos A y B como material de partida se producirá una mezcla del epóxido del hidrocarburo A y del epóxido del hidrocarburo B; y, respectivamente, cuando se utilice hidrocarburo A o hidrocarburo B como único material de partida, se producirán los epóxidos correspondientes.
- 20.
- 25.

Estos epóxidos tienen fundamentalmente el mismo tipo de olor; no obstante, el epóxido del hidrocarburo B es mucho más intenso que el del hidrocarburo A.

EJEMPLOS

La instrumentación en los ejemplos que siguen es así:

5. A. Cromatografía de fase de vapor (vpc)  
A-1. 150°C, 60 cc/min., 15% de carbowax 20 M sobre Chromosorb P, columna de cobre de 1/4" de diámetro (1" = 2,54 cm) y 2 metros de longitud.  
A-2. 225°C, 60 cc/min., 15% de carbowax 20 M sobre Chromosorb P, columna de cobre de 2 metros y de 1/4" de diámetro.
10. B. Espectro vpc/masas.  
Perkin-Elmer 900, SCOT 3% de carbowax 20M, columna de acero inoxidable Perkin-Elmer 270 de 50' (1' = 30,48 cm) y de 0,02" de diámetro (doble enfoque), en línea con un Varian 620/i.
15. C. Absorción infrarroja (ir)  
Perkin-Elmer 457.
- D. Resonancia magnética nuclear (nmr)  
Varian A60A.
20. E. Columna de destilación Nester/Faust NFA-100, con banda autoanular centrifugadora de toflón, adquirida de Nester/Faust Manufacturing Corp., Newark, Delaware.

Ejemplo 1

25. Hidrocarburos tricíclicos de  $C_{15}H_{24}$  ricos en 6,8a-etano-1, 1,6-trimetil-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno y 7,8-etano-1,1,7-trimetil-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno.

En un matraz de reacción provisto de agita-

- dor, termómetro, embudo de alimentación y condensador se depositan 500 g de ácido acético glacial y 200 g de ácido polifosfórico (al 115%), Se agita la mezcla y se añaden 500 g de tuyopseno en un período de 5 minutos y a 40°C.
5. Se agita la preparación a 40°C durante 3 horas y se la vierte en 1000 g de agua. Se separa la fase oleosa y se extrae la fase acuosa dos veces con 100 cc de benceno cada vez. Se combinan los extractos oleosos y bencénicos y se lavan con 2 x 50 cc de agua, se alcalinizan con carbonato sódico al 10% y se lavan con agua salada hasta neutralidad. Excluyendo el benceno por destilación bajo presión reducida, quedan 505 g de hidrocarburos brutos. La cromatografía en fase de vapor (A-1) del producto bruto muestra ocho componentes: 1) 0,4%, 2) 1,3%, 3) 4,7% 4) 4,9%, 5) 9,3%, 6) 27,3%, 7) 44,5% y 8) 7,5%. Los componentes 1 a 4 son hidrocarburos tricíclicos de  $C_{15}H_{24}$  de estructura desconocida. El componente 5 es el 2,2,3,7-tetrametiltriciclo[5.2.2.0<sup>1,6</sup>]undec-3-eno. Los componentes 6 y 7 son los hidrocarburos tricíclicos de  $C_{15}H_{24}$  deseados y se designan como hidrocarburos A e hidrocarburos B. El componente 8 está constituido por chamigranos, principalmente el alfa-chamigrano.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se destila el producto bruto en vacío de 0,5 mm utilizando una columna empacada Goodloc de 2 pies y de 25 mm de diámetro ( 14 placas teóricas clasificadas) y una relación de reflujo de 20:1; se recogen las fracciones siguientes:
- 25.

1. 66,0 g; punto de ebullición. 51-65°C/0,5 mm;  $n_D^{20}$  1,4980; vpc (A-1); 8,2% de hidrocarburo A y 3,2%

- de hidrocarburo B.
2. 85,5 g; punto de ebullición, 65-66°C/0,5 mm;  $n_D^{20}$  1,5045; vpc (A-1): 35,4% de hidrocarburo A y 21,6% de hidrocarburo B.
  5. 3. 262,4 g; punto de ebullición, 66-76°C/0,5 mm;  $n_D^{20}$  1,5075; gravedad específica 25°C/25°C, 0,9442; vpc (A-1): 32,9% de hidrocarburo A, 59,7% de hidrocarburo B y 3,3% de alfa-chamigreno.
  10. 4. 32,0 g; punto de ebullición, 76-89°C/0,5 mm;  $n_D^{20}$  1,5150; vpc (A-1): 24,6% de hidrocarburo B, 47,2% de alfa-chamigreno y 28,4% de ésteres (acetatos).
  5. 10,5 g; punto de ebullición, 89-90/0,5 mm;  $n_D^{20}$  1,5184; vpc (A-1): 10,6% de beta-chamigreno (VIII)
  6. 35,1 de residuo.

15. La redestilación de las fracciones 1, 2 y 4 dará más material semejante al de la fracción 3, que son los productos deseados de la reacción.

Se preparan muestras de hidrocarburo A y B a partir de la fracción 2 anterior por destilación en vacío de 5 mm de Hg, utilizando una columna Nester/Faust (E) y cromatografía preparatoria de fase de vapor. He aquí los datos analíticos de los hidrocarburos:

Hidrocarburo A

Calculado para  $C_{15}H_{24}$ : C, 88,16%; H, 11,84%.

25. Hallado: C, 88,24%; H, 11,81%.

Espectro de masas (B): peso molar 204  
(31%), 189 (27%), 175 (100%), 161(8%), 148 (18%), 147  
(13%), 133 (20%), 119 (35%), 105 (39%), 95 (20%), 93 (16%),  
91 (24%), 81 (18%), 79 (17%), 77 (15%), 69 (8%), 67 (11%),

65 (7%), 55 (16%), 53 (10%), 43 (7%), 41 (33%).

Nmr (D) ( $\tau$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): centrado en 4,75 (1H, amplio,  $1/2 \text{ H} = 10\text{Hz}$ , multiplete, vinílico), centrado en 7,93 (2H, multiplete, alílico), centrado en 8,08 (2H, multiplete, alílico), 8,25, 8,92 (10H, multiplete, metileno), 9,00 (3H, singlete, metiloH), 9,13 (3H, singlete, metilo H) y 9,17 (3H, singlete, metilo H).

Ir (C) ( $\nu$ , máximo nítido): 2930 (s), 2910 (s), 2850 (s), 1664 (w), 1550 (s), 1383 (m), 1372 (w), 1367 (m), 1258 (w), 1188 (w), 1102 (w), 1070 (w), 985 (w), 960 (w), 840 (m), 795 (w), 662 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Hidrocarburo B

Calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ : C, 88,16%; H, 11,84%.

Hallado: C, 88,07%; H, 11,76%.

15. Espectro de masas (B): peso molecular 204 (42%), 189 (40%), 175 (100%), 161 (11%), 148 (25%), 147 (23%), 133 (25%), 119 (50%), 107 (17%), 105 (55%), 95 (25%), 93 (20%), 91 (29%), 81 (20%), 79 (20%), 77 (16%), 69 (9%), 67 (13%), 65 (9%), 55 (21%), 53 (11%), 43 (6%), 41 (34%).

20. Nmr (D) ( $\tau$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): concentrado en 4,72 (1H, amplio, H vinílico), 8,04 (4H, multiplete amplio, H alílico), 8,25-8,83 (10H, multiplete, metileno H), 9,19 (3H, singlete, metilo H) y 9,21 (6H, singlete, metilo H).

25. Ir (C) ( $\nu$ , máximo nítido): 2945 (s), 2920 (s), 2865 (s), 1670 (w), 1458 (s), 1440 (m), 1385 (m), 1376 (m), 1365 (m), 1345 (w), 1135 (w), 1070 (w), 960 (w), 838 (w), 815 (w), 770 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Ejemplo 2

Epoxietanotrimetildecahidronaftalenos (epóxido de hidrocarburo A y epóxido de hidrocarburo B)

- En un matraz de reacción provisto de agitador, termómetro, condensador y embudo de adición se depositan 260 g (2,45 moles) de carbonato sódico anhidro, 120 g (900 cc) de dicloruro de etileno y 6,12 g (3 moles) de los hidrocarburos A y B. Se agita vigorosamente esta mezcla mientras se introducen 620 g (3,28 moles) de ácido peracético al 40% en un período de una hora y mientras se mantiene la temperatura a 30° por refrigeración en la medida necesaria. Se agita la preparación a 30°C por una hora después de terminar la adición del ácido peracético, se añade agua (800 cc), se agita por 10 minutos y se deja reposar. Luego se separan las fases y se extrae la fase acuosa, una vez, con 150 cc de dicloruro de etileno. Las fases orgánicas, combinadas, se lavan con agua (200 cc), con carbonato sódico al 10% (200 cc) y otra vez con agua (200 cc). Se excluye el dicloruro de etileno disolvente bajo presión atmosférica y a 120° de temperatura del crisol. Luego se destila en vacío de 0,5 mm el material bruto (650 g) en una columna de 37 cm empacada con hélices de vidrio y con una relación de reflujo de 1:1. Se recogen las fracciones siguientes:
- 1). 184,0 g; punto de ebullición, 75-92°C/0,5 mm;  
 $n_D^{20}$  1,4815-1,4999.
  25. 2). 412,0 g; punto de ebullición, 92°C/0,5 mm;  $n_D^{20}$   
1,5010-1,5020.
  - 3). 13,3 g; punto de ebullición, 92-95°C/0,5 mm;  
 $n_D^{20}$  1,5025
  - 4). 16,0 g; punto de ebullición, 95-110°C/0,5 mm;  
 $n_D^{20}$  1,5075

5). 23,0 g; residuo.

La fracción 2 es el producto deseado de la reacción, una mezcla de los epóxidos de los hidrocarburos A y B.

5. La redestilación de las fracciones 1 y 3 (197,3 g) de la misma manera que antes e incrementando la relación de reflujo hasta 5:1 dio 141 g de suplementarios de producto idéntico a la fracción 2.

He aquí los datos analíticos de los epóxidos:  $n_D^{20}$  1,5015; gravedad específica 25°C/25°C, 1,0055;  $[\alpha]_D^{25}$  - 2,8°, vpc (A-2): 40% de epóxido del hidrocarburo A y 60% de epóxido de hidrocarburo B.

Calculado para  $C_{15}H_{24}O$ : C, 81,76% H, 10,98%.

Hallado: C, 81,91%; H, 10,97%.

15. Nmr (D) ( $\tau$ ,  $CDCl_3$ ): 7,15-6,90 (1H, retículo amplio), 9,26, 9,18, 0,16 (singletes 3H del epóxido del hidrocarburo B), 8,95, 8,99 y 9,20 (singletes 3H del epóxido de hidrocarburo A).

Ir (C) ( $\nu$ , máximo nítido): 1162, 1070, 981, 958, 888 y

20. 879  $cm^{-1}$ .

### Ejemplo 3

4,4a-epoxi-7,8a-etano-1,1,7-trimetildecahidronaftaleno (epóxido del hidrocarburo A)

25. Se somete a refrigeración a 10° y agitación una solución de 9,5 g (46 milimoles) de ácido m-cloroperbenzoico al 85% en 135 cc de benceno, mientras se añaden en el curso de 5 minutos 8,2 g (40 milimoles) de hidrocarburo A. Se deja la mezcla en agitación a 10° por 1 hora y a 25° por media hora y luego se la trata

- con 50 cc de hidróxido sódico acuoso al 10%. Se separa la fase orgánica, se la lava con agua y se excluye el disolvente bajo presión reducida. El aceite que queda se destila, lo que da 8,1 g del epóxido deseado, de punto de ebullición 90-95° a 0,3 mm,  $n_D^{20} = 1,5002$ , idéntico al epóxido secundario del Ejemplo 2 anterior.
5. Calculado para  $C_{15}H_{24}O$ : C, 81,76% H, 10,98:  
Hallado: C, 81,63; H, 11,08.
- Ir (C) ( $\nu$ , máximo nítido): 1195, 1162, 981, 950 y 879  $cm^{-1}$ .
10. NMR (D) ( $\tau$ ,  $CDCl_3$ ): 7,14-7,00 (1H, retículo amplio), 8,95 (3H, singlete), 8,99 (3H, singlete) y 9,20 (3H, singlete).
- Espectro de masas (B): 220 (48%), 191 (43%), 159 (39%), 135 (39%), 121 (53%), 119 (40%), 107 (62%), 105 (98%), 95 (55%), 93 (71%), 91 (61%), 81, (75%), 55 (75%), 43 (71%), 41 (100%).
- 15.

Ejemplo 4

20. 4,4a-epoxi-6,8a-etano-1,1,6-trimetildecahidronaftaleno (epóxido de hidrocarburo B)

- Se somete a refrigeración a 10° y agitación una solución de 7,2 g (35 milimoles) de ácido m-cloroperbenzoico al 85% en 115 cc de benceno, mientras se añaden en el curso de 5 minutos 6,1 g (30 milimoles) del hidrocarburo B. Se deja la mezcla en agitación a 10° por 1 hora y a 25° por media hora y luego se la trata con 50 cc de hidróxido sódico acuoso al 10%. Se separa la fase orgánica, se la lava con agua y se excluye el disolvente bajo presión reducida. Destilando el aceite
- 25.

residual, se obtienen 6,0 g del epóxido deseado, de punto de ebullición 105-110° a 0,7 mm;  $n_D^{20} = 1,5015$ , idéntico al epóxido principal del Ejemplo 2 anterior.

Calculado para  $C_{15}H_{24}O$ : C, 81,76; H, 10,98.

5. Hallado: C, 81,78; H, 11,16.

Ir (C) ( $\nu$ , máximo nítido): 1140, 1065, 1000, 980, 888, 859 y 738  $cm^{-1}$ .

Nmr (D) ( $\tau$ ,  $CDCl_3$ ): 7,15-6,90 (1H, retículo amplio), 9,16 (3H, singlete), 9,18 (3H, singlete), y 9,26 (3H, singlete).

10.

Espectro de masas (B): 220 (19%), 202 (30%), 177 (40%), 159 (39%), 133 (35%), 131 (35%), 121 (61%), 119 (50%), 107 (76%), 105 (72%), 93 (77%), 91 (61%), 81 (57%), 79 (56%), 55 (72%), 43 (98%), 41 (100%), 95 (70%).

15.

#### Ejemplo 5

#### Evaluaciones y comparaciones del olor

Se evaluaron los materiales siguientes:

1. 4,4a-epoxi-7,8a-etano-1,1,7-trimetildecahidronaftaleno (epóxido del hidrocarburo A), Ejemplo 3.
20. 2. 4,4a-epoxi-6,8a-etano-1,1,6-trimetildecahidronaftaleno (epóxido del hidrocarburo B), Ejemplo 4.
3. Mezcla de epóxido del hidrocarburo A (40%) y epóxido del hidrocarburo B (60%), Ejemplo 2.
4. Ambar gris.

25.

Todas las evaluaciones se realizaron aplicando 0,2 cc de cada material sobre teletas olfatorias y observando su olor. Los estudios de intensidad se realizaron evaluando una serie de diluciones en etanol de los materiales 1 a 3 y comparándolas con una solución patrón

en etanol de ámbar gris, material 4.

5. El material 1, epóxido puro de hidrocarburo A, tiene un olor fuerte ambarino-canforáceo, reminiscente del olor del ámbar gris. Pero es dos veces más intenso que el ámbar gris, material 4.

10. El material 2, epóxido puro del hidrocarburo B, tiene un olor extremadamente poderoso ambarino-leñoso, que está muy próximo a la nota de ámbar volátil del ámbar gris. Es aproximadamente cinco veces más intenso que el ámbar gris, material 4.

15. El material 3, una mezcla 40:60 de los epóxidos de los hidrocarburos A y B, tiene un olor extremadamente potente ambarino-leñoso, que es muy semejante al del material 2. La presencia de 40% de material 1 no cambia el olor efectivo del material 2, dado que el olor del material 1 sostiene el del material 2.

El material 3 es unas cinco veces más intenso que el del ámbar gris, material 4.

#### Ejemplos 6 a 8

20. (Ejemplos de composiciones odorantes)

25. Se prepara una base de fragancia (Ejemplo 6) utilizando los ingredientes reseñados en el Ejemplo 6. Los materiales 1 a 4 del Ejemplo 5 se combinan en la base de fragancia del Ejemplo 6 para obtener las fragancias de los Ejemplos 7 a 8.

Las características olorosas de las fragancias se estudian y comparan aplicando 10 cc de soluciones etanólicas al 10% de las fragancias a teletas olfatorias y observando el olor mientras se dejan evaporar las fra-

gancias a la temperatura del ambiente.

- La fragancia del Ejemplo 7 tiene una nota fresca de ámbar y más cuerpo y calor que los demostrados por la fragancia del Ejemplo 6 cuando carece del material
5. 1. El matiz ambarino que se advierte en el Ejemplo 7 es muy semejante al del Ejemplo 10 cuando el propio ámbar gris (material 4) se usa en él en concentración doble de la del material 1.

- La fragancia del Ejemplo 8 tiene una nota
10. de ámbar muy fina y más cuerpo y calor que los de las fragancias del Ejemplo 6 cuando carece del material 2. El matiz ambarino que se advierte en el Ejemplo 8 es muy semejante al del Ejemplo 10 cuando en éste el propio ámbar gris (material 4) se emplea en concentración cinco veces mayor
15. que la del material 2.

- La fragancia del Ejemplo 9 es virtualmente idéntica a la del Ejemplo 8. Las cualidades odorosas del material 3 en esta formulación no difieren de las de la formulación en la que se emplea el material puro 2 (Ejemplo 8), dado que la presencia de 40% del material 1 en el
20. material 3 sostiene el olor del material 2 contenido en ella. El matiz ambarino exhibido en el Ejemplo 9 es muy semejante al del Ejemplo 10 en que se emplea el propio ámbar gris (material 4) en concentración cinco veces mayor
25. que la del material 3.

La gama normal de concentración de los materiales 1 a 3 en las fragancias es de 0,05% a 10%. Pueden usarse también mayores cantidades según el tipo de fragancia y el efecto específico que se desee.

Los materiales 1 a 3 son por consiguiente odorantes finos y materiales de perfumes valiosos y pueden utilizarse para mejorar y hacer más deseable muchos tipos de fragancia. Estos materiales son nuevos y tienen un olor de ámbar gris natural, pero son más potentes y menos caros que el ámbar gris.

	<u>Ejemplos</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
	Aldehido C <sub>16</sub> , puro	1	1	1	1	1
	Acetato de bencilo	38	38	38	38	38
10.	Salicilato de bencilo	125	125	125	125	125
	Acetato de cedrilo	63	63	63	63	63
	Citronelol	34	34	34	34	34
	Formiato de citronelito	13	13	13	13	13
15.	Ftalato de dietilo	165	150	159	159	135
	Acetato de geranilo	15	15	15	15	15
	Hidroxicitronelal	97	97	97	97	97
	Esencia de limón	13	13	13	13	13
	Linalol	38	38	38	38	38
20.	Acetato de linalilo	84	84	84	84	84
	Gamma-metil-yonona	40	40	40	40	40
	Ambreta almizclada	13	13	13	13	13
	Cetona almizclada	13	13	13	13	13
	Musgo de encina, resina	6	6	6	6	6
25.	Esencia de pachulí	6	6	6	6	6
	Alcohol feniletílico	180	180	180	180	180
	Isocanfliciclohexanol	38	38	38	38	38
	Vainillina al 10%	5	5	5	5	5

	Esencia de vetiver	13	13	13	13	13
	Material 1 (epóxido de hidrocarburo A)		15			
	Material 2 (epóxido de hidrocarburo B)			6		
5.	Material 3 (epóxido de hidrocarburo A + epóxido de hidrocarburo B)				6	
	Material 4 (ámbar gris)					30
		1000	1000	1000	1000	1000

REIVINDICACIONES

10.

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 236.336 de fecha 20 de Marzo de 1972.

15.

1.- Un procedimiento para la preparación de epóxidos, aptos para la introducción de notas de ámbar en composiciones odorantes, caracterizado por hacerse reaccionar 6,8a-etano-1,1,6-trimetil-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno o 7,8a-etano-1,1,7-trimetil-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno, o una mezcla respectiva, con un agente epoxidante.

20.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el agente epoxidante es un perácido.

25.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el perácido es el ácido perftálico, el ácido perbenzoico, el ácido meta-cloroperbenzoico o el ácido peracético.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por comprender la etapa

suplementaria de aislar del producto de la reacción los epóxidos obtenidos.

5. 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por comprender la etapa suplementaria de separar dichos epóxidos en los componentes individuales.

6.- Un procedimiento para la preparación de epóxidos.

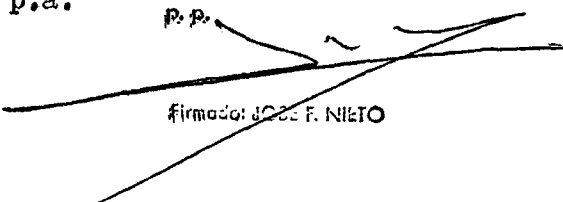
10. Según consta y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 de Marzo de 1973.

p.a.

JAI ME I SER N

p.p.

  
firmado: JOSE F. NIETO

fm.