

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	448607		
		42	FECHA DE PUBLICACION		

(R&P.: 6510/128-001)

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
	51	NUMERO			
		5436/74	19-4-74		SUIZA
		1772/75	13-2-75		SUIZA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C//A61K		española nº 436.716

62	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DERIVADOS DE CICLOGERANOLIO"

71	SOLICITANTE (S)
	L. GIVAUDAN Y CIE., S.A.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	VERNIER-GENEVE

72	INVENTOR (ES)
	Paul Albert Ochsner y Hanspeter Schenk

73	TITULAR (ES)
	L. GIVAUDAN Y CIE., S.A.

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

448607

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
DERIVADOS DE CICLOGERANOILO", a favor de la firma suiza
L. GIVAUDAN & CIE, S.A., residente en VERNIER-GENEVE
(Suiza).

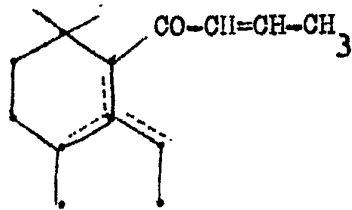
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nuevos odorantes.
Mas concretamente el invento se refiere a nuevos odorantes,
a un procedimiento para su preparaci3n y a composiciones
odorantes que los contienen. El invento se refiere tambi3n
5. a un m3todo para impartir olor a materiales por medio de
dichos odorantes.

Los nuevos odorantes proporcionados por el presen-
te invento son compuestos de la f3rmula general

5.



(I)

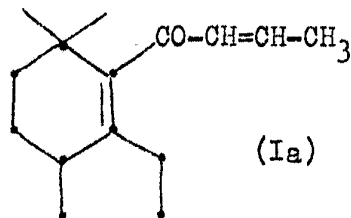
en la que

una de las tres líneas de trazos representa un enlace adicional.

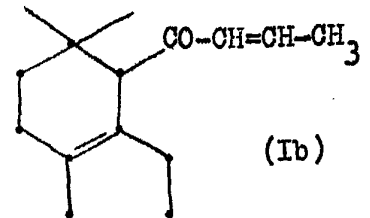
10.

Se apreciará que la fórmula I anterior abarca los compuestos Ia, Ib y Ic siguientes:

15.

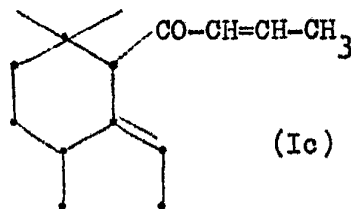


(Ia)



(Ib)

20.



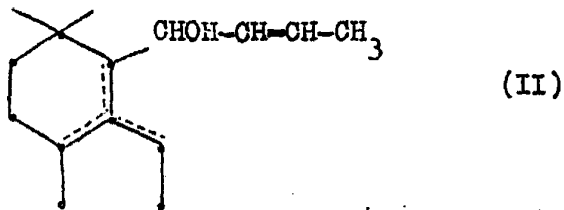
(Ic)

los isómeros cis-trans, los isómeros configurativos y las mezclas de estos compuestos.

25.

Según el procedimiento proporcionado por el presente invento, los compuestos de la fórmula I anterior se preparan

a) oxidando un alcohol de la fórmula general

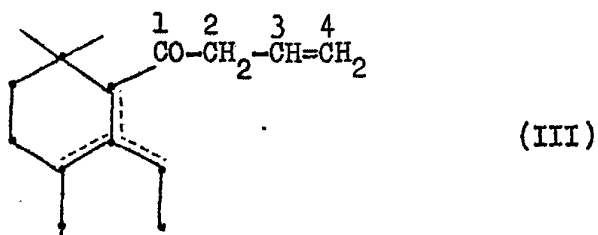


5.

en la que las líneas de trazos tienen el significado antes
citado,
o bien

10.

b) isomerizando el doble enlace en la posición 3,4
de la cadena lateral de un compuesto de la fórmula general

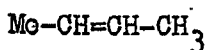


15.

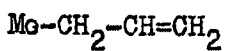
en la que las líneas de trazos tienen el significado antes
indicado,
o bien

20.

c) acilando un compuesto organometálico de la
fórmula general



o



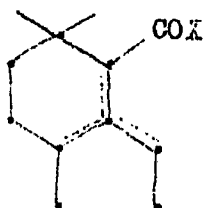
(IVa)

en donde

25.

Me representa una función metálica tal como
Li, Zn, Cd o Mg,

con un derivado ciclograafílico substituido de la fórmula
general



(V)

5.

en la que

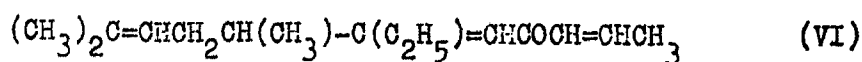
X representa un átomo o grupo partiente,
(o sea un átomo de halógeno o un grupo -O-alquílico,
-O-arílico, -O-CO-arílico o -O-CO-alquílico)
y las líneas de trazos tienen el significado
antes indicado.

10.

e isomerizando el producto obtenido cuando se utiliza un com-
puesto organometálico de la fórmula IVb,
o bien

15.

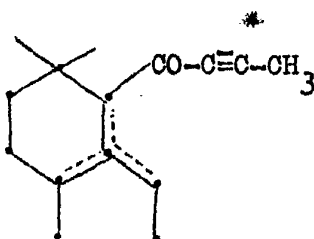
d) tratando la cetona de la fórmula



con un agente de ciclización ácido,
o bien

20.

e) hidrogenando parcialmente una cetona de la
fórmula general



(VII)

25.

en la que las líneas de trazos tienen el significado
antes indicado,
en el triple enlace.

La oxidación de un alcohol de la fórmula II, de

- conformidad con la variante a) del procedimiento, puede llevarse a cabo según métodos de por sí conocidos. Los agentes de oxidación apropiados son, por ejemplo, carbonato de plata en presencia de tierra de diatomeas y derivados que contienen oxígeno tal como óxidos de metales de transición (por ejemplo, cromo, manganeso o níquel). Un agente de oxidación especialmente preferido es el dióxido de manganeso/piridina [J.R. Holum, J. Org. Chem. 26, 4814 (1961)]. En este método la oxidación se lleva a cabo, de preferencia, a la temperatura del ambiente en un disolvente inerte (por ejemplo pentano o hexano). Además se prefiere también el trióxido de cromo.
- 5.
- 10.

- Cuando en calidad de agente oxidante se utiliza dióxido de manganeso la configuración geométrica del material de partida (alcohol cis o trans de la fórmula II o sus mezclas) está protegida casi por completo. Cuando se utiliza trióxido de cromo, de preferencia en presencia de una base orgánica tal como piridina, la cetona obtenida tiene una configuración trans independientemente de si el material de partida alcohólico de la fórmula II tiene una configuración cis o trans.
- 15.
- 20.

- La isomerización del doble enlace en la posición 3,4 de la cadena lateral de un compuesto de la fórmula III de conformidad con la variante b) del procedimiento, puede llevarse a cabo según métodos conocidos de por sí con la ayuda de un agente de isomerización ácido o básico o mediante calentamiento.
- 25.

Los agentes ácidos de isomerización apropiados son, por ejemplo, ácidos minerales fuertes (por ejemplo,

- ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido perclórico, cloruro de hidrógeno, etc) y ácidos orgánicos (por ejemplo ácido p-toluensulfónico, ácido trifluoroacético, etc.). La isomerización acídica puede llevarse a cabo en un disolvente orgánico tal como un hidrocarburo alifático o aromático, que puede ser clorado, un éster o un éter. Convenientemente se utiliza el benceno.
- 5.

- Los agentes de isomerización básicos apropiados son las bases inorgánicas tales como hidróxidos de metal alcalino (por ejemplo hidróxido sódico, etc.), los hidróxidos metálicos alcalinotérreos (por ejemplo, hidróxido cálcico, etc.), y las bases orgánicas tales como aminas (por ejemplo, dimetilanilina).
- 10.

- La acilación de un compuesto metalorgánico de la fórmula IVa o IVb con un derivado ciclogeranoílico de la fórmula V, de conformidad con la variante c) del procedimiento puede llevarse a cabo según métodos de por sí conocidos. En calidad de derivado de ciclogeranoilo de la fórmula V se utiliza, de preferencia, un haluro (por ejemplo, un cloruro bromuro o yoduro) o un ciclogeraniato (por ejemplo, un metilo, etilo o ciclogeraniato de metal alcalino).
- 15.
- 20.

- En la variante c) del procedimiento se adiciona, primero, de conveniencia, un compuesto organometálico de la fórmula IVa o IVb a un disolvente (por ejemplo un hidrocarburo tal como benceno o tolueno) y luego se adiciona, convenientemente a la temperatura del ambiente, el derivado de ciclogeranoilo de la fórmula V. Para asegurar la completa reacción la mezcla se calienta a continuación, por ejemplo, a la temperatura de reflujo de la mezcla; véase, por ejemplo,
- 25.

Büchi y col., *Helv. Chim. Acta* 54, 1967 (1971).

El producto obtenido de un compuesto metalorgánico de la fórmula IVb se isomeriza, convenientemente, mediante tratamiento alcalino, de conformidad con métodos de por sí conocidos; por ejemplo, mediante tratamiento con carbonato potásico/acetona, tercibutilato potásico/tercibutanol, etc.

5.

La ciclización ácida de la cetona de la fórmula VI de conformidad con la modalidad d) del procedimiento puede llevarse a cabo siguiendo métodos de por sí conocidos.

10.

En calidad de agente de ciclización ácida puede utilizarse un ácido protónico tal como un ácido mineral (por ejemplo ácido fosfórico o ácido sulfúrico), un ácido orgánico (por ejemplo ácido fórmico) o un ácido Lewis (por ejemplo cloruro de aluminio, cloruro de zinc, trifluoruro de boro oterato, trifluoruro de boro, tetracloruro de estaño, etc). [véase, por ejemplo, Bedoukian, *Perfumery and Favouring Synthotics*, Elsevier, New York (1967)]. La ciclización se lleva a cabo, de preferencia, utilizando tetracloruro de estaño en un disolvente inerte, (por ejemplo benceno o tolueno).

15.

20.

La hidrogenación parcial del triple enlace de una cetona de la fórmula VII de conformidad con la variante e) del procedimiento puede llevarse a cabo según métodos de por sí conocidos. La hidrogenación parcial puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador Lindlar [carbón paladiado desactivado: *Helv. Chim. Acta* 35, 446 (1952)]. El compuesto resultante de la fórmula I tiene la configuración cis en la cadena lateral.

25.

En caso deseado, los isómeros trans correspondientes pueden obtenerse mediante la isomerización de los isóme-

ros cis con el empleo de un ácido en un disolvente inerte.

- La isomerización puede llevarse a cabo por medio de un ácido protónico, especialmente aquellos que enolizan cetonas de forma conocida, tal como el ácido p-toluensulfónico, el ácido trifluoroacético y el ácido clorhídrico. Sin embargo, pueden utilizarse también ácidos Lewis tal como trifluoruro de boro o yodo. La isomerización se lleva a cabo convenientemente en un disolvente inerte (por ejemplo, un hidrocarburo aromático como benceno o tolueno, un hidrocarburo alifático o cicloalifático, como heptano o ciclohexano o un éter como monoglina, diglina o dioxano). La temperatura con que se lleva a cabo la isomerización no es crítica. La isomerización puede llevarse a cabo, por ejemplo, mezclando la sustancia que ha de isomerizarse con el disolvente y una cantidad catalítica del agente de isomerización ácido y puede dejarse en reposo la mezcla a la temperatura ambiente durante varias horas (por ejemplo 12 horas).
- 5.
- 10.
- 15.

- Los compuestos de la fórmula I o sus mezclas isoméricas poseen propiedades odorantes particulares. Así pues, por ejemplo, el olor de una mezcla de los compuestos de las fórmulas Ia, Ib y Ic es típicamente agréste (rústico), caracterizándose las notas olorosas como: tendentes a semillas de tabaco y eucalipto, ahumado, (isougenol), frutoso.
- 20.

- Estas notas olorosas son sorprendentemente por completo distintas de las del 2,3,6,6-tetrametil-1-crotonil-ciclohexeno(1 y 2) estrechamente relacionado estructuralmente. Esta mezcla isomérica proporciona, en particular, una nota leñosa, con cierta reminiscencia a quinolina y nueces, debilmente especiada.
- 25.

Los compuestos de la fórmula I o su mezcla isomérica, debido a sus interesantes propiedades olorosas pueden utilizarse como odorantes; por ejemplo, en perfumería, para la fabricación de composiciones odorantes tales como perfu-

5. mos o para productos perfumantes de una serie de tipos tales como, por ejemplo, jabones, agentes de lavado, detergentos sólidos o líquidos, aerosoles u otros productos cosméticos tales como ungüentos, leche facial, maquillajes, pintalabios, sales para el baño, esencias para el baño, etc.

10. La mezcla isomérica de los compuestos de la fórmula I, debido a sus notas muy naturales, es especialmente apropiada para modificar composiciones conocidas; por ejemplo esencias de tipo de chipre. Resulta muy apropiada para combinarse con notas leñosas tales como las que se obtienen, por
15. ejemplo, cuando se utiliza acetato de p-tercibutilciclohexilo, aceite de sándalo, aceite de pachulí, acetato de cedril, metil-ionona, etc.

La concentración de la mezcla de compuestos de la fórmula I puede variar dentro de amplios límites según sea
20. el uso a que se destine; por ejemplo, entre alrededor de 1% en peso (detergentes) y alrededor de 15% en peso (soluciones alcohólicas). En bases o concentrados de perfumes las concentraciones pueden, evidentemente, ser superiores.

Se apreciará, por tanto, que el presente invento
25. incluye dentro de su alcance:

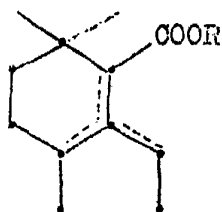
a) una composición odorante que contiene como ingrediente esencial que imparte olor un compuesto de la fórmula I antes expuesta, y

b) un método para impartir un olor a materias mediante

La aplicación o incorporación de una cantidad que imparte olor de un compuesto de la fórmula I antes expuesta.

5. En un aspecto ulterior del presente invento se ha descubierto que los derivados de ciclogeranoilo de la fórmula V requeridos como materiales de partida para la variante c) del procedimiento precedente, en donde X representa -O-(alquilo de C₁₋₄) o bien -O-arilo, poseen asimismo valiosas propiedades odorantes y pueden utilizarse como odorantes debido a sus interesantes propiedades olorosas.

10. Los derivados de ciclogeranoilo referidos en el párrafo precedente son nuevos y forman parte también de este invento. Estos pueden formularse de forma genérica como sigue:



(Va)

20. en donde

R representa un grupo de alquilo de C₁₋₄ o arilo, especialmente fenilo, y las líneas indicadas con trazos tienen el significado antes indicado.

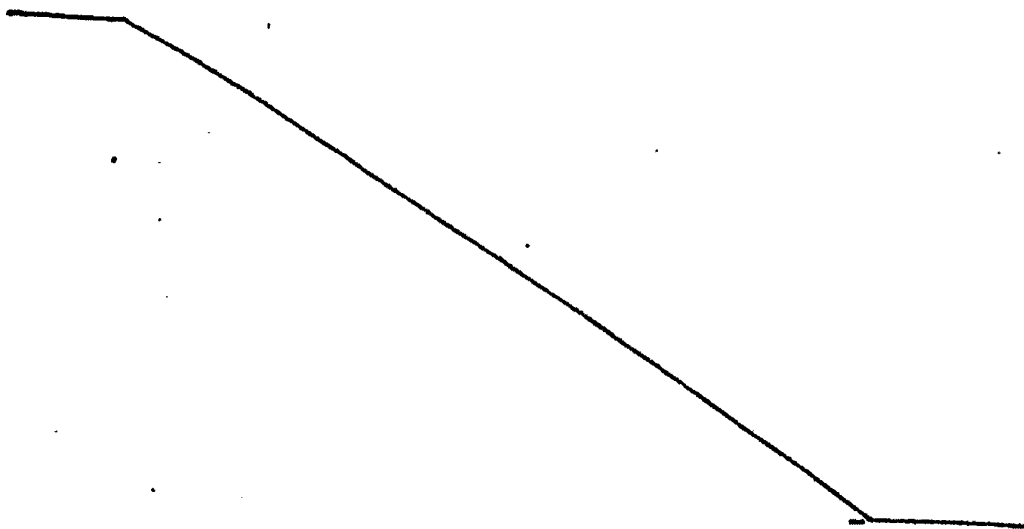
25. Las propiedades odorantes de los derivados de ciclogeranoilo de la fórmula Va se asemejan a las que presentan los compuestos de la fórmula I. En el caso de estos derivados de ciclogeranoilo son notables las notas frutosas y de tabaco y, en particular, la nota que tiene reminiscencia a las se-

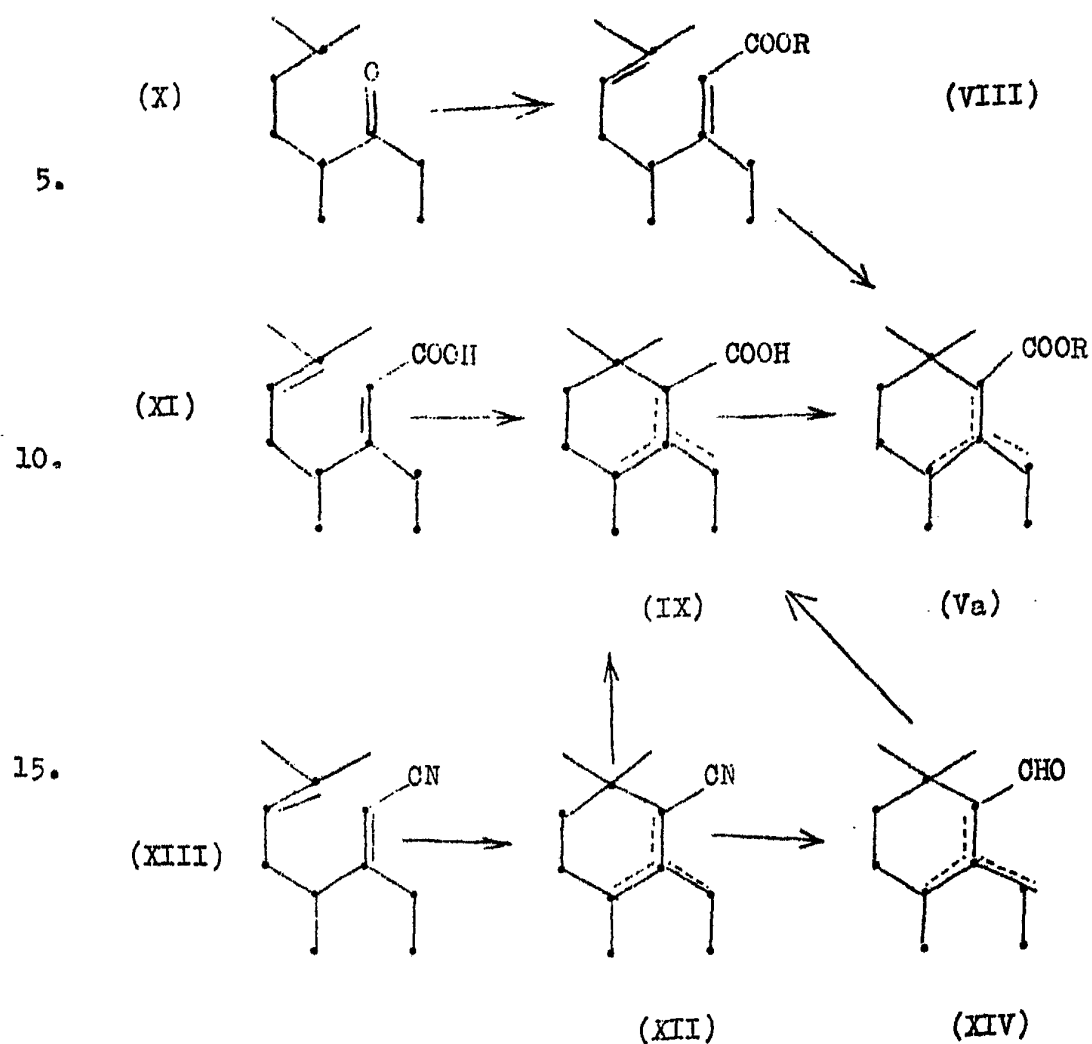
millas de eucalipto.

Los derivados de ciclogerancilo de la fórmula Va anterior pueden utilizarse para los mismos fines que los compuestos de la fórmula I. Se apreciará por tanto que el invento incluye dentro de su alcance:

5. a) una composición odorante que contiene como ingrediente esencial que imparte olor un derivado de ciclogerancilo de la fórmula Va anterior,
y
10. b) un método para impartir un olor a materiales mediante la aplicación o incorporación a éstos de una cantidad que imparte olor de un derivado de ciclogerancilo de la fórmula Va.

15. Los derivados de ciclogerancilo de la fórmula Va pueden prepararse según métodos de por sí conocidos. La preparación se ilustra en el esquema reaccional siguiente, en donde R y las líneas de trazos tienen el significado antes indicado:





Haciendo referencia al esquema reaccional, la ciclización de un compuesto de la fórmula VIII puede llevarse a cabo siguiendo métodos de por sí conocidos. Los agentes de ciclización apropiados son ácidos protónicos inorgánicos y orgánicos (por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido metansulfónico, ácido fórmico, ácido acético, etc) y los ácidos Lewis (por ejemplo, trifluoruro de boro, tetracloruro de estaño, cloruro de zinc, etc). El ácido utilizado determina en determinada extensión la

relación de isómero de los derivados de ciclogeraniolo de la fórmula Va. Así pues, por ejemplo, el ácido fórmico con un contenido del 10% de ácido sulfúrico concentrado da fundamentalmente el alfa-isómero y el ácido fosfórico proporciona una mezcla en donde predominan los alfa y gamma-isómeros.

5.

La ciclización puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de disolvente. Los disolventes apropiados son los disolventes inertes tales como hexano, benceno, nitrometano, etc. La temperatura no es crítica. La ciclización puede llevarse a cabo a la temperatura del ambiente o a una temperatura superior o inferior a la temperatura del ambiente.

10.

Los compuestos de la fórmula VIII se preparan, convenientemente, a partir de 4,7-dimetil-6-octen-3-ona de la fórmula X. Por ejemplo, esta cetona puede hacerse reaccionar con un carbalocoximetilendietilfosfonato apropiado bajo las condiciones de una reacción Horner-Wittig [modificación de Wadsworth/Emmons, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1733 (1961)] en presencia de un hidruro de alquilo o alcoholato alcalino en calidad de la base.

15.

20.

La reacción se lleva a cabo, convenientemente, en un disolvente aprótico, tal como benceno, tolueno, dimetoxietano, etc. La temperatura con que se lleva a cabo la reacción no es crítica. La reacción se lleva a cabo, de preferencia, a una temperatura de alrededor de 40^o-60^oC, pero puede llevarse a cabo también a una temperatura superior o inferior.

25.

También es posible hacer reaccionar 4,7-dimetil-

- 6-octen-3-ona con éster bromoaacético/zinc bajo condiciones de una reacción Reformatzky y disociar el agua del hidroxidéster formado inicialmente. Esta reacción se efectúa convenientemente en un disolvente inerte tal como éter dietílico, benceno, tolueno, etc. La disociación del agua del hidroxidéster inicialmente obtenido se lleva a cabo, de preferencia, utilizando tribromuro de fósforo en piridina [Shrinor, *Organic Reactions*, 1, 1 (1947)].
- 5.

- La esterificación de un ácido de la fórmula IX se lleva a cabo, convenientemente, mediante tratamiento de una sal respectiva (por ejemplo una sal alcalina) con un haluro de alquilo apropiado (por ejemplo yoduro de etilo) en alcohol [véase, por ejemplo, Houben-Woyl, *Methoden der Organischen Chemie* VIII, 541 (1952)]. La temperatura con que se lleva a cabo este tratamiento no es crítica, pero se efectúa, de preferencia, a la temperatura del ambiente.
- 10.
- 15.

- Un ácido de la fórmula IX se obtiene del ácido de la fórmula XI o de un nitrilo de la fórmula XIII, en caso necesario, a través de un aldehído de la fórmula XIV. La ciclización del ácido de la fórmula XI puede llevarse a cabo bajo las condiciones antes citadas para la ciclización de un compuesto de la fórmula VIII. La ciclización de un nitrilo de la fórmula XIII puede llevarse a cabo también de modo análogo. Un nitrilo cíclico de la fórmula XII puede saponificarse a un ácido de la fórmula IX según métodos conocidos (por ejemplo utilizando un álcali). Un nitrilo cíclico de la fórmula XII puede convertirse también en un aldehído de la fórmula XIV, por ejemplo, mediante reducción con el empleo de hidruro de diisobutil-aluminio [Miller y col, *J. Org. Chem.*
- 20.
- 25.

24, 627 (1959)]. La reducción se lleva a cabo, convenientemente, en un disolvente inerte, tal como hexano o tolueno y, de preferencia, a la temperatura del ambiente. Luego se oxida el aldehído obtenido para formar un ácido de la fórmula IX utilizando, convenientemente, nitrato de plata/álcali [véase, por ejemplo, Walborsky y col. J. Amer. Chem. Soc. 73, 2593 (1951)]. Esta oxidación se lleva a cabo, convenientemente, en una mezcla de alcohol/agua y a la temperatura del ambiente.

10. Los ésteres alquílicos de C_{1-4} de la fórmula VIII, los ácidos de la fórmula IX, los nitrilos cíclicos de la fórmula XII y los aldehídos de la fórmula XIV son nuevos y se apreciará que éstos también forman parte de este invento.

Los ejemplos que siguen ilustran el presente invento.

15. EJEMPLO 1.

En un matraz de fondo redondo, equipado con agitador y termómetro se introducen 2,7 kg de hexano seco, 1 kg de dióxido de manganeso [J. Chem. Soc. (1952), 1104] y 100 g de 2-etil-3,6,6-trimetil-1-(1-hidroxi-2-butenil)-2-ciclohexeno (conteniendo alrededor del 85% de alfa-isómero). Se agita la mezcla durante 48 horas a 20°C. A continuación se filtra la mezcla sobre tierra de diatomeas y se lava con éter. Se separa el disolvente del filtrado mediante destilación y de este modo se obtienen 95 g de 2-etil-3,6,6-trimetil-1-crotonil-2-ciclohexeno bruto. La proporción de isómeros corresponde a la que se dá mas adelante para el material de partida.

Mediante destilación se obtienen 58,8 g (rendi-

miento del 58,9%) del material puro de punto de ebullición 63^o-66^oC/0,07-1 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,4945 - 1,4959$.

El 2-etil-3,6,6-trimetil-1-(1-hidroxi-2-butenil)-2-ciclohexeno utilizado como material de partida puede prepararse como sigue:

5. En un matraz de fondo redondo, equipado con termómetro y agitador, se adicionan 162 g (0,9 mol) de 3-etil-4,7-dimetil-octa-2,6-dienal y 220 cc de éter dietílico. Se instilan, con agitación, 102 g (1,1 mol) de anilina recién destilada y luego se agita la mezcla durante 1 hora y media más. Se separa por decantación el agua formada y se seca la solución etérea de la base de Schiff formada sobre sulfato sódico.
10. Se enfrían a -20^oC en un matraz de fondo redondo, bajo atmósfera de nitrógeno, 880 g de ácido sulfúrico concentrado. Luego se adiciona, al cabo de 1 hora y a esta temperatura la solución etérea de la base de Schiff. Se agita la mezcla durante 30 minutos mas a -20^oC y se vierte sobre 1 kilo y medio de hielo triturado. Se extrae la mezcla con éter, se lava tres veces con agua, luego con solución de carbonato sódico al 10% y por último de nuevo con agua. Después de la evaporación del éter quedan 128 g de 2-etil-3,6,6-trimetil-1-formil-2-ciclohexeno bruto que, después de destilación fraccionada, dá 62,2 g (38,4%) de material puro (conteniendo alfa-isómero al 85%); punto de ebullición 83^o-88^oC; $n_D^{20} = 1,4773$.

En un matraz de fondo redondo, equipado con agitador, condensador, termómetro y embudo de goteo, se adicionan 25,2 g (1,05 g-átomos) de doladuras de magnesio en 80 cc

- de tetrahidrofurano seco. A continuación se adicionan lentamente, con agitación, 133,1 g (1,1 g-átomos) de bromuro de 1-propeno en 150 cc de tetrahidrofurano seco. Se lleva la mezcla a la temperatura de reflujo durante 30 minutos y luego se deja que se enfríe (12 horas). Luego se adiciona a 10°C, una solución de 180,3 g (1 mol) del aldehído obtenido según el párrafo precedente en 250 cc de tetrahidrofurano seco. Se mantiene la mezcla a 40°C durante 6 horas, se deja enfriar de nuevo, se adiciona éter y se descompone la mezcla por medio de una solución saturada de cloruro amónico. Se lava la fase orgánica con agua, con ácido tartárico y luego otra vez con agua. Después de la evaporación del disolvente se obtienen 239 g de 2-etil-3,6,6-trimetil-1-(1-hidroxi-2-butenil)-2-ciclohexeno bruto (conteniendo alrededor del 85% de alfa-isómero) cuya destilación produce 117 g (53%) de producto puro de punto de ebullición 88°-95°C/0,2 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,4923-1,4942$.

EJEMPLO 2.

- Se adicionan cuidadosamente 50 g (0,224 mol) de éster etílico de ácido c,t-3-etil-4,7-dimetil-2,6-octadienoico a una solución, enfriada a 5°-10°C, de 450 cc de ácido fórmico y 50 cc de ácido sulfúrico concentrado. Después de completada la adición, se deja que la mezcla alcance la temperatura del ambiente. Luego se agita a la temperatura del ambiente durante 1 hora. Se vierte la mezcla sobre hielo y se extrae tres veces con hexano. Los extractos de hexano combinados se lavan una vez con agua, dos veces con solución de bicarbonato sódico y tres veces con agua, se secan sobre sulfato sódico y se evaporan. La destilación fraccionada del

producto (49,1 g) dá 37 g (72%) de éster etílico de ácido 2-etil-3,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-carboxílico puro de punto de fusión 63^o-64^oC/0,05 mm de Hg, $n_D^{20} = 1,4645$.

5. El éster etílico de ácido c,t-3-etil-4,7-dimetil-2,6-octadienoico utilizado como material de partida pueden obtenerse como sigue:

10. En un matraz de cuatro tubuladuras, equipado con agitador mecánico, embudo de goteo y termómetro, se introduce una solución de 13,6 g (0,59 g-átomos) de sodio en 335 cc de etanol. Se instala en el matraz a 0^o-10^oC, durante 1 hora y media, una solución de 77 g (0,5 mol) de 4,7-dimetil-6-octen-3-ona y 145,6 g (0,65 mol) de carbetoimetilendietilfosfonato en 300 cc de tolueno. Luego se calienta la mezcla a 40^o-45^oC durante 15 horas y a 60^oC durante 5 horas. A 15. continuación se vierte la mezcla sobre agua helada y se extrae tres veces con hexano. Se lavan los extractos hexánicos combinados tres veces con agua, se secan sobre sulfato sódico y se evaporan. Se destila fraccionadamente el producto 20. bruto. Se obtiene a 67^o-69^oC/0,05 mm de Hg 76,2 g (67%) de éster etílico de ácido c,t-3-etil-4,7-dimetil-2,6-octadienoico; $n_D^{20} = 1,4667$.

EJEMPLO 3.

25. Se enfría a 5^o-10^oC una mezcla de 81 cc de ácido fórmico concentrado y 9 cc de ácido sulfúrico concentrado y se adicionan con cuidado a esta temperatura 10 g (39,7 mmol) de éster n-butílico de ácido 3-etil-4,7-dimetil-2,6-octadienoico. Se deja que la mezcla alcance la temperatura del ambiente y luego se agita a esta temperatura durante 1 hora aproximadamente. Luego se vierte la mezcla sobre hielo y se

extrae tres veces con hexano. Las soluciones hexánicas combinadas se lavan una vez con agua, dos veces con solución de bicarbonato sódico y tres veces con agua, se secan sobre sulfato sódico y se concentran. Se destila fraccionadamente el producto bruto (9,1 g). Se obtienen 6,9 g (69%) de éster n-butílico de ácido 2-etil-3,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-carboxílico puro de punto de fusión 73^o-74^oC/0,03 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,4663$.

El éster n-butílico de ácido 3-etil-4,7-dimetil-2,6-octadienoico utilizado como material de partida puede obtenerse trans-esterificando el éster etílico correspondiente como sigue:

En un matraz lleno de nitrógeno y enfriado a unos 5^oC se introduce una solución de 100 mg de sodio en 85 cc de n-butanol. A esta temperatura se adicionan 20 g (0,09 mol) de éster etílico de ácido 3-etil-4,7-dimetil-2,6-octadienoico. Se calienta luego la mezcla a 60^oC durante 5 horas y a 100^oC durante 3 horas. Para la elaboración final se acidifica la mezcla con unas pocas gotas de ácido acético glacial y luego la mayor parte del n-butanol se separa por destilación en un evaporador giratorio. Se recoge el residuo en n-hexano, se lava dos veces con solución de bicarbonato sódico y tres veces con agua, se seca sobre sulfato sódico y se evapora. La destilación fraccionada del producto bruto (19,3 g) dá 16,4 g (73%) de éster n-butílico de ácido 3-etil-4,7-dimetil-2,6-octadienoico puro de punto de ebullición 90^o-92^oC/0,04 mm de Hg, $n_D^{20} = 1,4677$.

EJEMPLO 4.

Se adicionan unos pocos cristales de difenilo a una

- suspensión, enfriada a $5^{\circ}\text{--}10^{\circ}\text{C}$ y mantenida bajo atmósfera de nitrógeno, de 2,4 g (0,35 g-átomos) de hilo de litio finamente cortado en 40 cc de tetrahidrofurano absoluto. Luego se adicionan 2 cc de una solución de 9,4 g (70 mmol) de éter alil-fenílico en 10 cc de éter absoluto. Después de producirse una coloración verdusca se instila el resto de la solución a -15°C . Después de completada la adición se agita la mezcla a 0°C durante 30 minutos. Se separa por decantación la solución de alil-litio resultante del exceso de litio y se transfiere a un embudo de goteo. Se instila esta solución en una solución, enfriada a -60°C y mantenida bajo nitrógeno, de 4,48 g (20 mmol) de éster etílico de ácido 2-etil-3,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-carboxílico en 40 cc de éter absoluto. Después de completada la adición se deja que se caliente la mezcla hasta la temperatura del ambiente, se vierte sobre agua helada y se extrae con tres porciones de hexano. Se lavan los extractos hexánicos combinados hasta neutralidad con tres porciones de agua, se secan sobre sulfato sódico y se evaporan. La destilación fraccionada del residuo da 3,75 g (85%) de 2-etil-3,6,6-trimetil-1-[but-3-enoil]-2-ciclohexeno; punto de fusión $57^{\circ}\text{--}58^{\circ}\text{C}/0,04$ mm de Hg; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4865$.
- Se agita a la temperatura del ambiente, bajo nitrógeno y durante 24 horas una suspensión de 3,5 g (15,9 mmol) de 2-etil-3,6,6-trimetil-1-[but-3-enoil]-2-ciclohexeno y 2,0 g de carbonato potásico en 40 cc de acetona. Se separa la sal por filtración y se concentra el filtrado. Después de destilación fraccionada del residuo se obtienen 3,2 g (91,5%) de 2-etil-3,6,6-trimetil-1-crotonil-2-ciclohexeno; punto de ebullición $59^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}/0,04$ mm de Hg; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4952$.

EJEMPLO 5.

	<u>Composición odorante (chipre)</u>	<u>Partes en peso</u>
	Compuesto I (mezcla isomérica)	100
	Acetato de estiralilo	20
5.	Metilnonilacetaldehido (10% en ftalato de dietilo)	20
	Acetato de vetiverilo	50
	Rodinol	50
	Aceite de pachulí	50
10.	Musgo de arbol absoluto (50% en ftalato dietílico)	50
	p-tercibutil-alfa-metilhidrocinamal-	
	dehido	100
	Hidroxioitronolal	100
15.	Metiliozona	100
	Ambreta almizolada	100
	Cumarina	100
	Esencia de bergatoma Reggio	160
20.		1000

La nota olorosa de la composición es leñosa con ligera reminiscencia a hierbas secas, suavemente tendente a flores marchitas. La composición es apropiada, por ejemplo, para perfumar lociones de afeitado.

25. EJEMPLO 6.

	<u>Composición odorante</u>	<u>Partes en peso</u>
	Ester etílico de ácido 2-etil-	
	-3,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-	
	carboxílico	100

	Laurina	760
	Linalol	70
	n-hexilsalicilato	30
	Ciclamenaldohido	20
5.	Galbanumolilo concentrado	<u>20</u>
		<u>1000</u>

La adición de los nuevos ésteres confieren mayor actividad a la composición y mejoran la difusión.

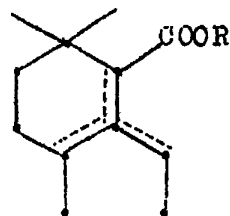
= . =

10.

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, como divisionales de la solicitud de patente de invención nº 436.716 de fecha 18.4.75, con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 5436/74 del 19 de Abril de 1974 y nº 1772/75 del 13 de Febrero de 1975.

20. 1. Un procedimiento para la preparación de un derivado de ciclogeranilo, apto para impartir olor a materiales por incorporación a los mismos de una cantidad adecuada del citado derivado, que responde a la fórmula general



(Va)

25. en la que

R representa un grupo de alquilo de C₁₋₄ o de arilo y una de las tres líneas de trazos repre-

