

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCIÓN

19 ES

11 NUMERO
21 465.391
22 FECHA DE PRESENTACION
23 23-12-77.

10 A 1

20 JUL 1978

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	P 26 58 567.1	23 de Diciembre de 1976	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/A61K;C11D	

64 TITULO DE LA INVENCIÓN
Procedimiento mejorado para la obtención del trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter

71 SOLICITANTE (S)
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

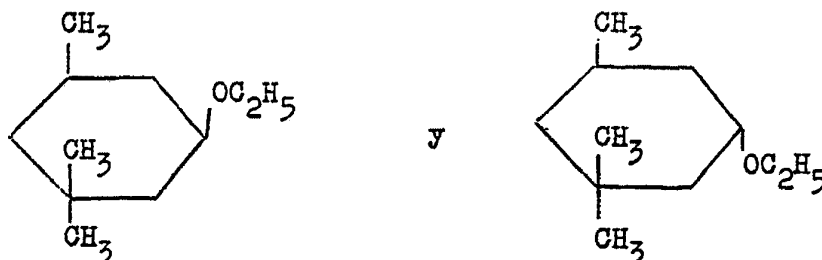
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Düsseldorf- República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Dr. Jens Conrad Dr. Klaus Bruns Dr. Peter Meinz

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Gomez-Acebo

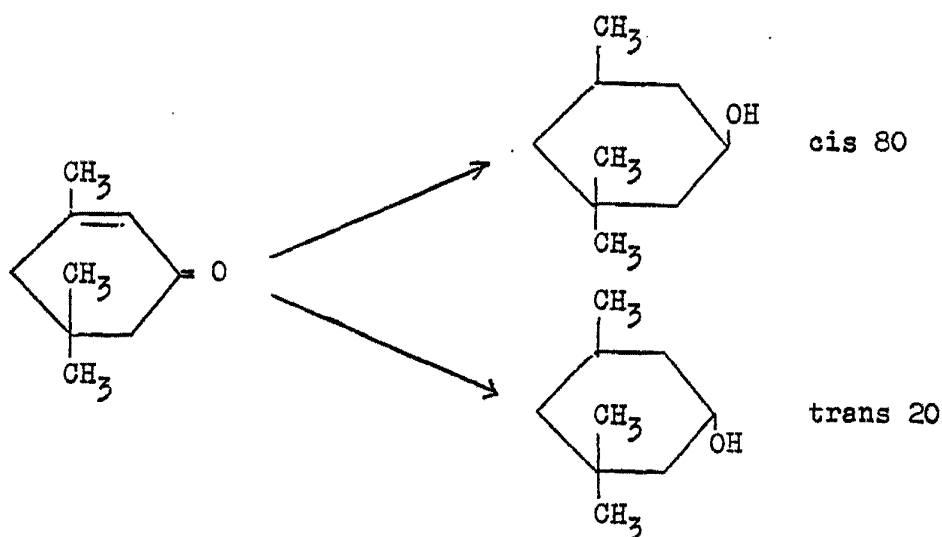
Se ha descubierto que los cis- y trans-trimetilciclohexiletéres de fórmula



5 se pueden emplear en forma ventajosa como materias olorosas en composiciones de las mas distintas notas de olor.

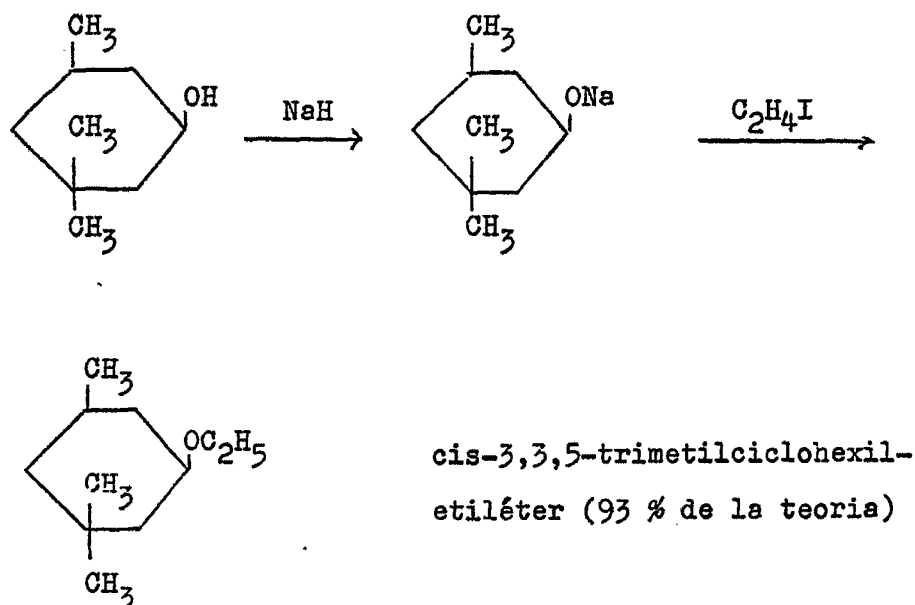
Otro objeto de la invención es la obtención mejorada del trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter perfumísticamente valioso, con solo reducidas mezclas en cis-éter, por hidrogenación del 3,3,5-trimetilciclohexenil-etiléter mediante catalizadores de níquel secos, especialmente níquel Girdler 10 49 A a 150 - 200^oC bajo una presión de hidrógeno de 10 - 200 bar y elaboración del producto de hidrogenación en la forma usual.

La obtención de los cis- y trans-trimetilciclohexil-etiléteres a emplear como materias olorosas según la presente invención se puede efectuar según los métodos usuales de la química orgánica, tal y como se ha descrito por ejemplo, por 15 C.A. Grob, W. Schwarz y H.P. Fischer en Helv. Chim. Acta 47, 1398, 1399 (1964). Según esto se transforma isoforona primeramente en los ciclohexanoles. En esta hidrogenación de isoforona 20 se forma en cantidad principal cis-3,3,5-trimetilciclohexanol junto con poco trans-3,3,5-trimetilciclohexanol, ascendiendo la proporción entre cis y trans aproximadamente a 80 : 20.



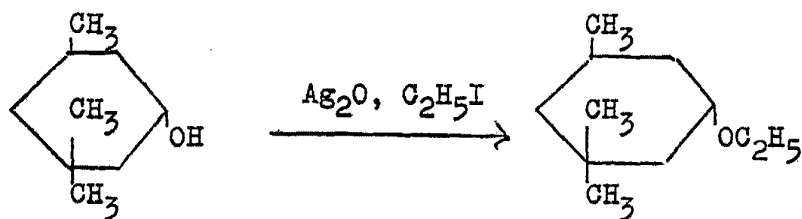
Mediante metalización con hidruro sódico y reacción con haluro etílico se puede obtener del cis-alcohol, con buen rendimiento, si bien con lenta velocidad de reacción, el correspondiente cis-éter.

5



En la correspondiente reacción del trans-alcohol se necesitan condiciones considerablemente mas fuertes, por ejem

plu ebullición durante varios dias con óxido de plata y ioduro etílico, obteniéndose, sin embargo, rendimientos peores.



trans-3,3,5-trimetilciclohexil-
etiléter (66 % de la teoria)

5

Tanto el cis- como también el trans-3,3,5-trime-
tilciclohexil-etiléter tienen notas de olor características,
perfumísticamente interesantes, hasta ahora no descritas. Una
ventaja especial de las materias olorosas según la presente in-
vención es su muy buena capacidad de combinación a nuevas tona-
lidades de olor.

10

Las notas de olor de los dos productos se pueden
describir como sigue:

cis-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter:

15

fructáceo, mentoso, herbáceo, de olor mas débil que el trans-éter,
la nota fructácea mas acentuada.

trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter:

herbáceo, mentoso, verde, esencialmente mas intenso en olor
que el cis-éter, la nota herbácea mas acentuada.

20

Desde el punto de vista perfumístico representa
el trans-éter el producto mucho mas valioso.

25

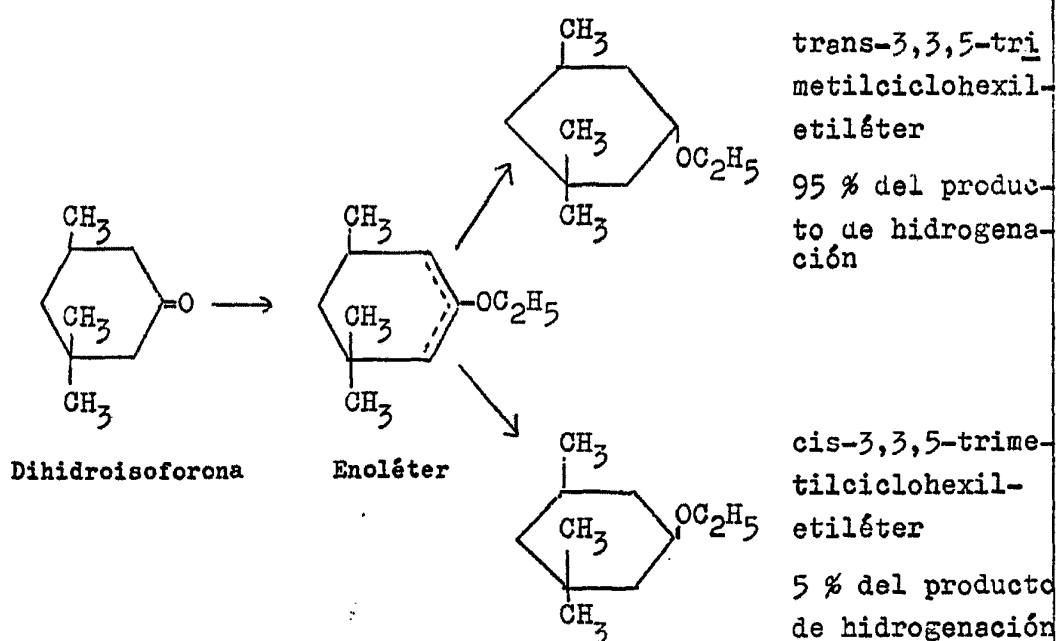
Como se ha indicado anteriormente, los métodos
convencionales para la obtención de los dos éteres a emplear
según la invención, especialmente para la obtención del trans-
éter, son procedimientos industrialmente insatisfactorios. Exi-
gen largos tiempos de reacción y además, en el caso del trans-

éter, suministran una rendimiento solo moderados. Existia por lo tanto el deseo de hallar un procedimiento industrialmente utilizable para la obtención del trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter.

5 Se ha descubierto ahora un procedimiento de obtención mejorado para el trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter en el que el enoléter, que se obtiene facilmente de dihidroisoforona, se hidrogena mediante catalizadores de niquel secos, especialmente niquel Girdler 49 A, a 150 - 200°C bajo una presión de hidrógeno de 10 - 200 bar y el producto de hidrogenación se elabora en la forma usual. Aquí se forma con una selectividad muy alta el trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter, aproximadamente un 95 % del producto de hidrogenación, junto con cantidades solo muy reducidas del cis-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter, aprox. un 5 % del producto de hidrogenación.

10

15 La reacción transcurre según el siguiente esquema:

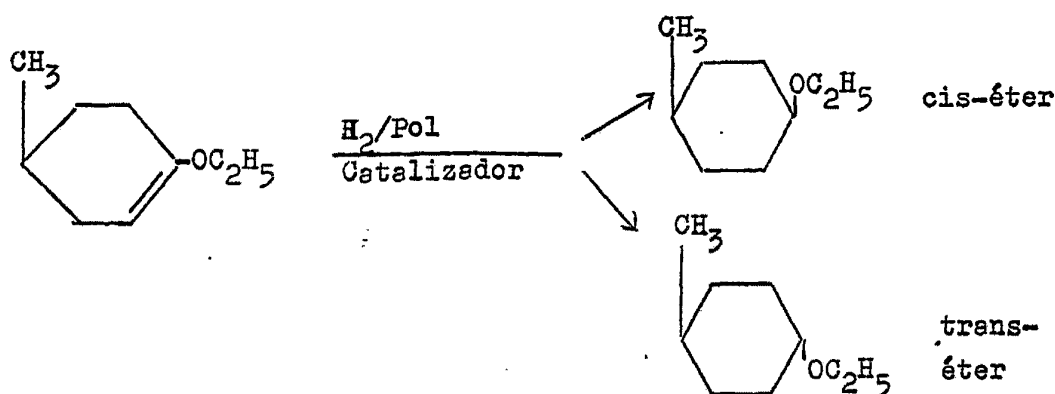


La adjudicación estereoquímica de los componentes del producto de hidrogenación se efectuó por comparación cromatográfica de gas con sustancias obtenidas convencionalmente de estereoquímica conocida.

5 La hidrogenación del enoléter se puede efectuar ventajosamente en sustancia, pero asimismo es posible una dilución con etanol. Lo esencial es, sin embargo, la exclusión de agua, ya que en caso contrario el enoléter se disocia parcialmente, lo que conduce a la formación de trimetilciclohexanona y trimetilciclohexanol como productos secundarios, que son difíciles de separar y falsifican el olor del producto final. De esto resulta el empleo según la presente invención de catalizadores de níquel no piroforos, manipulables en seco, especialmente de níquel Girdler 49 A.

15 La hidrogenación de enoléteres, que en dependencia de los catalizadores empleados conduce a éteres saturados además de una disociación mas o menos fuerte del enlace C-O, es en principio conocido por la literatura.

20 También se han realizado comprobaciones del desarrollo estereoquímico de la hidrogenación del 4-metilciclohexenil-etiléter mediante catalizadores de metal noble. (S.Nishimura, M. Katagiri, T. Watanabe, M. Uramoto, Bull. Chem. Soc. Japón 44, 166 - 172 (1971)).



En este procedimiento se obtienen por lo general mezclas de los cis- y trans-éteres predominando siempre el derivado cis. Bajo condiciones muy especiales, muy benignas, por ejemplo, hidrogenación con paladio en etanol a 25°C bajo presión normal se logra la obtención muy selectiva del cis-éter, pero sin embargo una influenciación del procedimiento en el sentido de una formación preferente del trans-éter no se ha podido lograr.

Por esta razón era extraordinariamente sorprendente que en la hidrogenación del enoléter según el procedimiento de la presente invención se formase con muy alta selectividad el trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter junto con muy poco cis-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter.

Los cis- y trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléteres a emplear como materias olorosas según la presente invención se pueden mezclar con otras materias olorosas en las más distintas proporciones cuantitativas a nuevas composiciones de materias olorosas. Por lo general oscilará la proporción de los cis- y trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléteres en las composiciones de materias olorosas entre cantidades de 1 a 50 % en peso, referido a la composición total. Tales composiciones se pueden emplear directamente como perfume o también preferentemente para perfumar cosméticos, tales como cremas, lociones, aguas odorantes, aerosoles, jabones de tocados, etc. También se pueden emplear para mejorar el olor de productos técnicos, tales como agentes de lavado y de limpieza, agentes de desinfección, agentes para el tratamiento de textiles, etc.

Los ejemplos a continuación explican con más detalle el objeto de la invención, sin por ello limitarle en forma alguna.

EjemplosObtención de trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter

280 g (2 moles) de 3,3,5-trimetilciclohexanona y 355 g (2 moles) de ortoformiato de trietilo se mezclan con 2 g de ácido p-toluenosulfónico y se agita durante 30 minutos. A continuación se separan por destilación unos 200 g de formiato de etilo y etanol (pié de la columna 70 - 115°, cabeza de la columna 56 - 77°C) y el residuo se fracciona en vacío. En rendimiento cuantitativo se obtienen 340 g de enoléter del p.eb. 59-63°C/17 mm Hg.

340 g del enoléter obtenido como arriba descrito se mezclan con 25 g de níquel Girdler 49 A y en el autoclave se calienta lentamente a 200°C bajo una presión de hidrógeno de 50 bar. A unos 170°C comienza la recepción de hidrógeno que ha terminado en el transcurso de 15 minutos. Se deja seguir reaccionando aún durante 1 hora a 200°C y presión de hidrogeno mas elevada de 180 bar, la mezcla se enfría, el producto se decanta del catalizador y a continuación se fracciona en vacío. Se obtienen 250 g, esto es un 74 % del rendimiento teórico, de 3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter del p.eb. 112 - 116°C/100 mm Hg y un índice de refracción $n_D^{20} = 1,4364$. El producto se reacción se compone en un 95 % del trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter y solo en un 5 % del cis-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter.

25 Obtención del cis-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter

La obtención se efectua según las indicaciones en Helvetica Chimica Acta 47, 1398 (1964). Para ello se hierven 142 g de cis-3,3,5-trimetilciclohexanol con 150 cc de tolueno y 60 g de hidruro sódico durante 24 horas bajo reflujo. A la sus-

5 pensión obtenida se goten lentamente 390 g de ioduro etílico y todo ello se calienta nuevamente durante 36 horas a 100°C. Después de agregar cuidadosamente 1000 cc de agua se separa la capa toluénica, se lava neutro con agua, se seca con sulfato sódico y a continuación se destila fraccionadamente. Se obtienen 150 g, lo que corresponde a un 90 % de la teoría, de cis-trimetilciclohexil-etiléter del punto de ebullición 108°C/56 mm Hg y un índice de refracción $n_D^{20} = 1,4389$.

Ejemplo 1

10 Composición de lavanda artificial

trans-3,3,5-trimetilciclohexil-			
etiléter (95 % forma trans, 5 % forma cis)		100	partes en peso
	Aceite de lavanda Abrialis	400	" "
	Aceite de lavanda acetilado	375	" "
15	Acetato de geranilo	30	" "
	Lavanda Absolue	25	" "
	Alilionona	20	" "
	Citronelol	20	" "
	Amilcetona etílica	15	" "
20	Sandel (H R)	10	" "
	Cumarina	5	" "

1.000 partes en peso
=====

Ejemplo 2Bouquet de flores fructosamente frescas

	cis-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter	150 partes en peso	
	Hidroxicitronelal	170	" "
5	Geranoil	150	" "
	Alcohol feniletílico	100	" "
	Feniletildimetilcarbinol	100	" "
	Alpha-amilcinamonaldehido	100	" "
	Terpineol	60	" "
10	Linalool	50	" "
	Acetato linalílico	30	" "
	Acetato terpinílico	25	" "
	Alpha-ionona	20	" "
	Alcohol hidrocinaónico	15	" "
15	Brasilato etilénico	10	" "

1.000 partes en peso

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

5 1.- Procedimiento mejorado para la obtención del trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter, con solo reducidas mezclas en cis-éter, especialmente un 95 % de trans-éter y un 5 % de cis-éter, caracterizado porque el 3,3,5-trimetilciclohexenil-etiléter se hidroliza con catalizadores de níquel secos, especialmente níquel Girdler 49 A a 150 - 200° bajo 10 - 200 bar de presión de hidrógeno y el producto de hidrogenación se elabora.

10 2.- Procedimiento mejorado para la obtención del trans-3,3,5-trimetilciclohexil-etiléter, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 13 ENE. 1978

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT

AUF AKTIEN

J. W. GUNDELMEYER & CO. KG
Königsplatz 10, D-4000 Düsseldorf

