

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	478433	18 A1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION		
			0 MAR. 1979	

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

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO P 28 10 107.7	9 de marzo de 1.978	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C04D307/13/A61K7/46	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 13-OXABICICLO[10,3,0]-PENTA-DECANO.

71 SOLICITANTE (S) HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT-AUF AKTIEN.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Düsseldorf, República Federal Alemana.

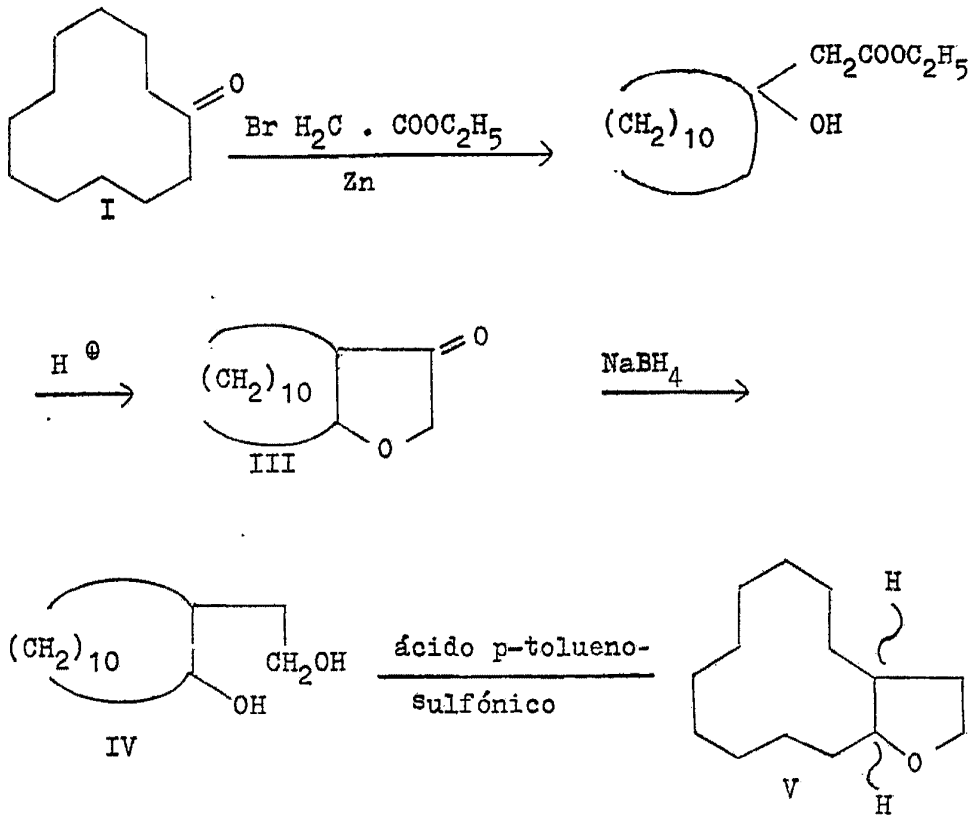
72 INVENTOR (ES) Dr. Peter Meins, Dr. Klaus Bruns.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.

El objeto de la presente invención es la obtención de 13-oxabicyclo[10,3,0]-pentadecano.

La obtención del nuevo compuesto se efectúa según el procedimiento descrito a continuación. Como producto de partida para la síntesis sirve la ciclododecanona (I), que se hace reaccionar con éster bromoacético según Reformatsky a correspondiente ésterhidroxi (II), que en medio fuertemente ácido se transpone bajo calentamiento fácilmente a la lactona (III). A continuación se transforma la lactona con borohidruro sódico en isopropanol en el diol (IV) del que, por deshidratación en tolueno en presencia de ácido p-toluenosulfónico, se obtiene el 13-oxabicyclo[10,3,0]-pentadecano (V) como mezcla de dos estereoisómeros aproximadamente en proporción 2:1. La obtención transcurre según el siguiente esquema de reacción:



El 13-oxabicyclo[10,3,0]-pentadecano obtenido según el procedimiento de la presente invención se caracteriza por una nota Ambra caliente, agradable, así como una extraordinaria resistencia a la adhesión. Otra ventaja es su muy buena capacidad de combinación a nuevas composiciones a las cuales les imprime asimismo una resistencia a la adhesión especial.

El 13-oxabicyclo[10,3,0]-pentadecano se puede mezclar con otros odorantes en las más distintas proporciones cuantitativas a nuevas composiciones de sustancias odorantes. Por lo general oscilará su proporción en las composiciones de sustancias odorantes en cantidades de un 1 hasta 50% en peso, referido a la composición total. Tales composiciones pueden servir directamente como perfume ó también para perfumar cosméticos, tales como cremas, lociones, aguas odorantes, aerosoles, jabones de tocador, etc. Pero también se pueden emplear para mejorar el olor de productos industriales, tales como detergentes y agentes de limpieza, suavizadores, agentes para el tratamiento de textiles. Para el perfumado de los distintos productos se agregan a éstos las composiciones por lo general en concentraciones de un 0,05 hasta 2% en peso.

Los ejemplos a continuación explican con más detalle el objeto de la invención.

EJEMPLO

Preparación del 13-oxabicyclo[10,3,0]-pentadecano.

a) Obtención del hidroxíster.

En una suspensión de 33 g de polvo de zinc en tolueno/benceno (140/160 cc) que se activó con algunos cris-

tales de yodo, se gotea bajo agitación y reflujo durante 4 horas una solución de 182 g (1 mol) de ciclododecanona y 167 g (1 mol) de bromoacetato de etilo en tolueno/benceno (140/160 cc) y después se sigue calentando durante otras dos horas bajo reflujo. El polvo de zinc empleado se trató previamente de la siguiente manera: polvo de zinc se agitó durante unos 20 minutos en ácido clorhídrico al 100%, se separó por succión, se lavó con agua hasta estar neutro y se lavó secó con acetona. A continuación se secó en vacío a 50°C.

Después de enfriar la mezcla de reacción se disolvió el polvo de zinc sin reaccionar, bajo agitación y enfriamiento, con unos 300 cc de ácido sulfúrico enfriado con hielo (al 10%), la fase orgánica se separó, se lavó con solución 2-n de sosa, ácido sulfúrico 2-n y finalmente con agua hasta estar neutro. Después de secar sobre sulfato sódico se retiró el disolvente y el hidroxíster obtenido se liberó en vacío a la bomba de aceite de la ciclododecanona sin reaccionar.

b) Preparación de la lactona.

El producto hidroxíster en bruto obtenido (270 g) se agrega bajo fuerte agitación a 60°C a 1080 cc de ácido sulfúrico al 80%. La mezcla se agita intensamente durante una hora a 60°C y después de enfriar se vierte sobre hielo y se sigue agitando hasta que el hielo está totalmente fundido. Después se extrae con éter, la fase etérica se lava con solución 2-n de sosa y a continuación con agua hasta estar neutro. Después de secar sobre sulfato sódico y separar por destilación el disolvente queda la lactona como masa cristalina.

c) Preparación del diol.

La lactona en bruto obtenida (204 g) se disuelve en 3600 cc de isopropanol. Bajo agitación se agregan 45,6 g (1,2 moles) de borohidruro sódico y la mezcla se calienta durante 3 horas bajo agitación al reflujo. Terminada la reacción se vierte la mezcla en dos veces su cantidad de agua. La mezcla se extrae varias veces con éter, los extractos se secan, el disolvente se retira y el producto en bruto se destila en vacío a la bomba de aceite.

El diol obtenido representa un líquido viscoso, incoloro, con un p.eb. $0,6$ de $172-175^{\circ}\text{C}$.

d) Preparación del 13-oxabicyclo[10,3,0]-pentadecano.

El diol obtenido (208 g) se disuelve en 640 cc de tolueno, se agregan 17,2 g de ácido p-toluenosulfónico y la solución se calienta durante 2 horas en el separador de agua. Terminada la reacción se lava con solución 2-n de sosa, después con agua, hasta estar neutro y la solución se seca sobre sulfato sódico. Después de retirar el disolvente se destila en vacío a la bomba de aceite. El 13-oxabicyclo[10,3,0]-pentadecano obtenido es un líquido incoloro con las siguientes características:

p.eb. $0,15$ $92-94^{\circ}\text{C}$

IR (película): 1000 - 1.100, mas. 1057/cm (CH-O-CH_2)

$^1\text{H-RMN}$: δ 3,82 (t, 2H) (O-CH_2)

El olor se caracteriza como una nota Ambra caliente.

A continuación se mencionan además dos composiciones de sustancia odorante para señalar las posibilidades de empleo del compuesto obtenido según la presente invención.

Composición de sustancia odorante de base madera-Ambra.

	13-oxabicyclo[10,3,0]pentadecano	250 partes en peso
	Biosambrene (Henkel KGaA)	250 " "
	Acetato de cedrilo	250 " "
5	Alcohol cinamónico	80 " "
	Ionona	70 " "
	Galaxólido (IFF)	70 " "
	Metilnonilacetaldehído al 5% en DEP	30 " "

Composición de Ambra sintética

10	13-oxabicyclo[10,3,0]pentadecano	250 partes en peso
	Boisambrene (Hen el KGaA)	250 " "
	Aceite de salbei de moscatel	140 " "
	Metilionona	100 " "
	Cedrenol	50 " "
15	2-acetil-4-isopropil-5,5-dimetil-1,3-dioxano	50 " "
	Cetonmoschus	50 " "
	Res. Benzoe Siam	30 " "
	Res. Tolu	30 " "
	Pentadecanólido	20 " "
20	Aceite de Patchouli	20 " "
	Etilvanilina	10 " "

25 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 en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de 13-oxabicyclo[7.0.3.0]-pentadecano, caracterizado porque se hacen reaccionar ciclodecanona con éster bromoacético al correspondiente hidroxíster, éste se transpone a la lactona, la lactona se transforma con borohidruro sódico en el diol y el diol se deshidrata al 13-oxabicyclo[7.0.3.0]-pentadecano en forma de dos esteroisómeros.

10 2.- Procedimiento para la obtención de 13-oxabicyclo[7.0.3.0]-pentadecano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, -8 MAR. 1970

15 HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN J. M. GOMEZ ACEBO Y POMEU
p. p. Firmado J. Suarez 