

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 943**

51 Int. Cl.:

C07C 41/08 (2006.01)
C07C 41/16 (2006.01)
C07C 41/20 (2006.01)
C07C 43/115 (2006.01)
C07C 43/162 (2006.01)
C07C 43/178 (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01)
A23L 27/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.06.2012 PCT/EP2012/062546**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013 WO13004579**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2012 E 12730537 (3)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2726450**

54 Título: **Éteres de bis(hidroximetil)ciclohexanos**

30 Prioridad:

01.07.2011 EP 11172390
04.07.2011 US 201161504246 P
27.10.2011 US 201161551949 P
13.06.2012 US 201261658937 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2018

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

PELZER, RALF;
MERTEN, ROLAND;
FOURNIER, PIERRE y
BIEL, MARKUS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 659 943 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Éteres de bis(hidroximetil)ciclohexanos

La presente divulgación se refiere a éteres de 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexanos, a la preparación de dichos éteres, y al uso de dichos éteres como fragancia y como formulación auxiliar en preparaciones que comprenden fragancias.

Los derivados de 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano y sus derivados sustituidos con sustituyentes en el anillo ciclohexano y/o en los grupos metileno exocíclicos representan un interés como ingredientes en cosméticos, por ejemplo, como fragancias o bien como sustancias similares a la cera, o auxiliares de formulación, por ejemplo, en formulaciones cosméticas.

Las fragancias y auxiliares de formulación son de gran interés, especialmente en el campo de los cosméticos y también de los detergentes para lavado de ropa y para la limpieza. Las fragancias de origen natural son en su mayoría caras, a menudo limitadas en su cantidad disponible y, dependiendo de las fluctuaciones en las condiciones medioambientales, también están sujetas a variaciones en su contenido, pureza, etc. Es por lo tanto de gran interés el hecho de poder reemplazar, al menos parcialmente, las fragancias de origen natural con sustancias obtenibles de forma sintética. A menudo, a este respecto, la sustancia natural no se replica químicamente, pero los compuestos sintetizados químicamente se seleccionan como sustitutos de sustancias naturales dependiendo de su olor, cuando la sustancia sustituta y natural no tiene que tener necesariamente una similitud estructural química.

Sin embargo, puesto que pequeños cambios en la estructura química propician cambios masivos en las propiedades sensoriales tales como el olor o el sabor, la búsqueda específica de sustancias con ciertas propiedades sensoriales tales como un cierto olor es extremadamente difícil. La búsqueda de nuevas fragancias y saborizantes es por lo tanto en la mayoría de casos difícil y costosa sin saber si una sustancia con el olor y/o sabor deseados se encontrarán en realidad.

Los auxiliares de formulación adecuados, en particular, aquellos con buenas propiedades disolventes, son asimismo de gran interés en el campo de los cosméticos y también de los detergentes para lavado de ropa y de limpieza. En particular, para composiciones portadoras de olor tales como perfumes, se desean las sustancias que tienen buenas propiedades disolventes y muy baja, o incluso ninguna, toxicidad.

Aunque las síntesis individuales, incluyendo las síntesis de éter clásicas, ya se conocen, el acceso sintético directo sin ninguna cantidad, o sin una cantidad relativamente grande, de subproductos o sales, y también una purificación muy fácil, sin embargo, todavía no se ha publicado. La purificación fácil para dar sustancias puras y muy puras es, sin embargo, necesaria para las aplicaciones deseadas puesto que los malos olores pueden surgir incluso como resultado de cantidades mínimas de otras sustancias.

El documento JP 11-035969 A desvela una composición de perfume comprendiendo compuestos de 4-alcoximetilciclohexilmetanol con un olor tipo lirio del valle, en la que el radical alcoxi puede ser alquilo C1 a C10, cicloalquilo C3 a C10 o alqueno C2 a C10. Como radical alcoxi, estructuras preferidas tienen alquilo C1 a C5, cicloalquilo C3 a C5 o alqueno C3 a C5. Los radicales particularmente preferidos son metilo, etilo, isopropilo y alilo. También se desvelan procedimientos de preparación y también el uso de sustancias específicas como saborizantes/fragancias, especialmente en perfumes.

No se desvelan los diéteres de 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano y el monoéter 4-viniloximetilciclohexilmetanol.

El documento JP 11-029512 A desvela compuestos de 4-alcoximetilciclohexilmetanol con olor floral, en los que el radical alcoxi puede ser alquilo C2 a C10, cicloalquilo C3 a C10 o alqueno C4 a C10. Las estructuras preferidas tienen, como radical alcoxi, alquilo C2 a C5, cicloalquilo C5 a C6 o alqueno C4 a C5. Los radicales particularmente preferidos son etilo e isopropilo. También se desvelan procedimientos de preparación y también el uso de sustancias específicas como saborizantes/fragancias, en particular en perfumes.

No se desvelan los diéteres de 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano y el monoéter 4-viniloximetilciclohexilmetanol.

El documento JP 11-071312 A desvela ciclohexilalcanoles y mezclas de perfume comprendiendo los mismos. Estos compuestos tienen una nota de aroma a madera, floral ("fragancia muguet") con propiedades odoríferas de larga duración, considerada por hacerlos particularmente adecuados como fragancia, por ejemplo, en perfumes, artículos de higiene.

Los compuestos del tipo 1-(CR₁R₂-OH)-4-(CR₃R₄-OR₅)-ciclohexano muestran, como R₁ a R₄, radicales idénticos o diferentes seleccionados de alquilo C1 a C3 e hidrógeno, en los que no todos los radicales R₁, R₂, R₃ y R₄ son hidrógeno al mismo tiempo. R₅ es alquilo C1 a C3.

No se desvelan los diéteres del tipo 1,4-bis(alcoximetil)ciclohexano, del tipo 1-(CR₁R₂-OR₆)-4-(CR₃R₄-OR₅)-ciclohexano y los monoéteres del tipo 1-(CR₁R₂-OH)-4-(CR₃R₄-OR₅)-ciclohexano, en los que R₅ se selecciona de alquilo C4 a C6, cicloalquilo C3 a C6 y alqueno C2 a C5. Se menciona también 4-viniloximetilciclohexilmetanol.

El documento JP 11-071311 A desvela diéteres del tipo 1,4-bis(alcoximetil)ciclohexano, en los que los radicales alcoxi se seleccionan de alquilo C14 a C30. Las sustancias son similares a la cera y, en particular, no tienen color ni olor, razón por la cual se consideran particularmente adecuados para formulaciones cosméticas.

No se desvelan diéteres 1,4-bis(alcoximetil)ciclohexano con radicales más cortos que C10 ni tampoco el monoéter 4-viniloximetilciclohexilmetanol.

El documento JP S 63-167357 A desvela diéteres del tipo 1,4-bis(alcoximetil)ciclohexano, en los que los radicales alcoxi son alquilo C12 (número de experimento "V-8"). Todas las demás sustancias desveladas son ésteres o diésteres, no diéteres.

Un procedimiento de preparación para monoéteres se desvela en el documento EP 538681 A1: un sustrato de monovinil éter se prepara a partir de la reacción del diol correspondiente con el correspondiente divinil éter. El sustrato comprende los dos grupos tiol como sustituyentes en una estructura de anillo, que pueden tener entre otras, también la estructura de cicloalquileo C3 a C10. De los ciclohexanos, solo se desvela específicamente 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano, aunque este sea uno de los sustratos preferidos. De acuerdo con la divulgación en el presente documento, el procedimiento es adecuado para la preparación de los monoéteres comercialmente deseables usando diéteres comercialmente indeseables, que surgen como subproducto en la preparación de los monoéteres por la "vinilación de Reppe" del diol con etino en cantidades relativamente pequeñas de hasta una fracción de 20 por ciento.

No se desvelan éteres aparte de vinilo. No se desvela la preparación directa de los monoéteres puros y de los diésteres puros.

Un procedimiento de preparación para viniloxi-hidroxiálquilocicloalcanos (es decir, monovinil éteres de bis(hidroxiálquil)cicloalcanos) se desvela en el documento WO 90/09364. La preparación tiene lugar por alquienilación de la función del alcohol de los correspondientes dioles con etino. Solo el compuesto 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano se desvela específicamente como sustrato de ciclohexano para ser alquienilado. Como reactivo, se usó hidróxido de potasio fundido. Se desvela la preparación del monovinil éter de 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano. De acuerdo con la presente divulgación, el monovinil éter se prefiere particularmente como reticulante reactivo para poliuretanos puesto que la función del vinilo se puede polimerizar en una molécula precursora por medios radicales, mientras que la función del alcohol tiene lugar después en la reticulación durante la formación de poliuretano.

El documento US 5183946 es una continuación en parte de dos solicitudes de prioridad que conducen al documento WO90/09364 anteriormente citado. Este documento especifica de forma más precisa la preferencia por los anillos C6 como núcleo de los sustratos. El monovinil éter y el divinil éter de 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano se desvelan específicamente, los éteres produciéndose siempre solo en la mezcla de los tres constituyentes monoéter, diéter y diol. El isomerismo cis/trans se menciona en el caso del monovinil éter de 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano y determina las fracciones de las formas cis y trans presentes.

Como en el documento WO90/09364, los éteres son reticulantes útiles para polímeros de poliuretano.

El documento US 4751273 desvela la preparación de mezclas de mono y divinil éteres a partir de un diol por vinilación mediante un etino e hidróxido de potasio ("vinilación de Reppe"). De acuerdo con la divulgación, los diésteres y monoéteres se podrían separar por destilación si se desea. Se especifica como diol adecuado, entre otros, también 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano. Los éteres pueden hacerse reaccionar como sustancias individuales después de la separación y - preferentemente - directamente como mezcla de reacción con los isocianatos para dar mezclas de monómeros reactivas reticulantes para la preparación de poliuretano.

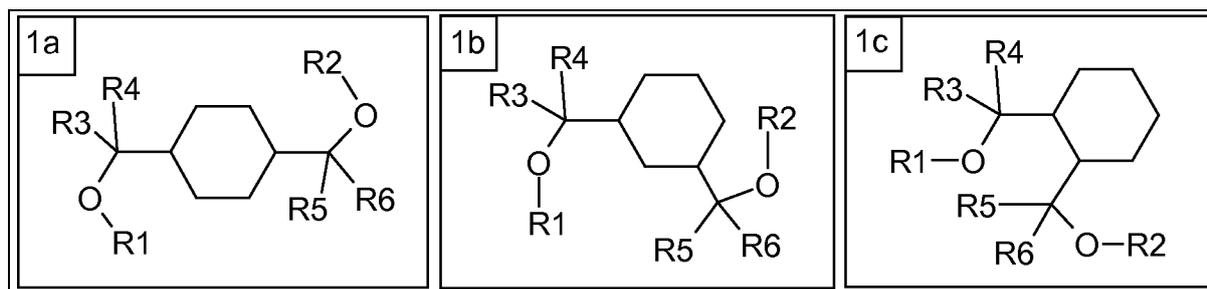
El documento US 4775732 desvela ésteres terminados con vinil-éter y oligómeros de uretano para la preparación de poliuretano. Estos se preparan a partir de vinil éteres, que por su parte se preparan a partir de la alquienilación de dioles tales como bis(hidroxiálquil)cicloalcanos con un tamaño de anillo de 5 a 8, tales como, por ejemplo, un anillo de 6 miembros. Aunque, de acuerdo con la presente divulgación, en principio, es posible preparar el monoéter en forma pura, es más probable - de acuerdo con la divulgación - sin embargo, obtener una mezcla de monoéter y diéter. Sin embargo, esta mezcla se puede purificar si se desea. Los sustratos preferidos son bis(hidroxiálquil)ciclohexanos dependiendo de su disponibilidad inmediata. Entre otros, el 1,4-bis(hidroxiálquil)ciclohexano, es adecuado, cuando otros patrones de sustitución podrían usarse en principio cuando, de acuerdo con la divulgación, no se necesita necesariamente que los mismos resultados sean alcanzables. En particular, se da preferencia a 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano como sustrato.

La preparación de éteres se conoce en principio por la persona experta en la materia. De esta manera, por ejemplo, los procedimientos de preparación para la síntesis de éter se han publicado y se ha hecho referencia a ellos en los documentos JP 11-035969 A, JP 11-029512 A, JP 11-071312 A y JP 11-071311 A. Otras síntesis de éter adicionales de los alcoholes parentales son conocidos del mismo modo en general por la persona experta en la materia, por ejemplo, en las síntesis de Williamson, y también las reacciones de química orgánica habituales catalizadas por metales y mediadas por metales.

Un objeto subyacente a la presente divulgación fue el hecho de encontrar bis(hidroxiometil)ciclohexanos nuevos. Fue otro objeto el hecho de encontrar fragancias nuevas. En particular, se buscaron sustancias de olor intenso. Se dio preferencia en particular a aquellas sustancias con notas afrutadas. También se buscaron procedimientos de preparación nuevos que produjeran las sustancias deseadas directamente y minimizando a la vez la cantidad y número de componentes secundarios y también con la simplificación de la purificación.

La invención destinada a ser protegida se refiere a una parte de la materia objeto desvelada hasta el momento, en particular, a los derivados de ciclohexano con una estructura de acuerdo con la fórmula 1a como se define en la reivindicación 1 y a los usos de derivados de ciclohexano con una estructura de acuerdo con la fórmula 1a como se define en la reivindicación 4.

- 5 Se han encontrado sustancias seleccionadas de mono y diéteres de cis- y/o trans-1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroxi)metil)ciclohexano, sus derivados sustituidos por alquilo sobre el anillo ciclohexano y/o sobre los grupos metileno exocíclicos, y también sus mezclas, su preparación y su uso como fragancias y saborizantes, y también como auxiliares de formulación para preparaciones que comprenden fragancias.
- 10 También se ha encontrado un procedimiento de preparación para la preparación de dichos mono y diéteres de derivados de ciclohexano, que se caracteriza por la etapa de alquenilación de grupos alcohol en derivados de ciclohexano que llevan un grupo alcohol con alquinos para dar grupos alquenil éter.
- 15 También se ha encontrado un procedimiento de preparación para la preparación de dichos mono y diéteres de derivados de ciclohexano, que se caracteriza por la etapa de reducir los grupos alquenil éter en monoalquenil y dialquenil éteres de derivados de ciclohexano con hidrógeno en presencia de un catalizador basado en metales de transición para dar los correspondientes alquil éteres.
- 20 Asimismo, se ha encontrado que las dos variantes del procedimiento de preparación de acuerdo con la presente divulgación mediante alquenilación y reducción combinada entre sí hace posible la provisión de alquil éteres mediante en primer lugar, en una primera etapa, la alquenilación de grupos alcohol en derivados de ciclohexano que llevan un grupo alcohol que tiene lugar con alquinos para dar grupos alquenil éter, y en una segunda etapa posterior, la reducción de estos grupos alquenilo que tiene lugar para dar los correspondientes grupos alquil éter.
- Esta segunda etapa puede tener lugar igualmente sin purificación previa de la primera etapa de la reacción. De esta manera, las dos reacciones se pueden realizar directamente de forma sucesiva, por ejemplo, en el mismo recipiente de la reacción o en recipientes directamente sucesivos, en cuyo caso puede tener lugar una purificación entre ambas, pero no obligatoriamente.
- 25 Se han encontrado derivados de ciclohexano con una estructura de acuerdo con la fórmula 1a, 1b o 1c



(fórmula 1a, 1b, 1c)

en la que los sustituyentes sobre el anillo ciclohexilo pueden estar en posición cis o trans uno con respecto al otro, y

- 30 a) para la fórmula 1a - R3 a R6 son hidrógeno y R1 y R2 independientemente uno del otro se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo C2 a C6, alquenilo C5, cicloalquenilo C3 a C6 y cicloalquilo C3 a C6, de forma más particular del grupo que consiste en alquilo C3, alquilo C6, alquenilo C5, cicloalquenilo C3 a C6 y cicloalquilo C3 a C6, o
- al menos un radical de R3 a R6 no es metilo ni hidrógeno, y los otros radicales R3 a R6 independientemente unos de otros se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6, cicloalquenilo C3 a C6, alquenilo C2 a C6 e hidrógeno, y R1 y R2 independientemente uno del otro se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo C1 a C6, alquenilo C2 a C5, cicloalquenilo C3 a C6 y cicloalquilo C3 a C6, o
 - 35 - al menos un radical de R1 y R2 no es metilo ni etilo, R3 y R4 son metilo, R5 y R6 son hidrógeno, y también R1 y R2 independientemente uno del otro se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6, cicloalquenilo C3 a C6, alquenilo C2 a C6, o
 - 40 - R1 y R2 independientemente uno del otro se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6, cicloalquenilo C3 a C6, alquenilo C2 a C6, y al menos un radical de R3 a R6 no es hidrógeno,
- a excepción de los compuestos de fórmula 1a en la que R1 y R2 son metilo o etilo y al mismo tiempo R3 y R4 son cada uno metilo y R5 y R6 son cada uno hidrógeno,
- b) para la fórmula 1b
- 45 - R1 a R6 independientemente uno del otro se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6, cicloalquenilo C3 a C6, alquenilo C2 a C6 e hidrógeno,

en la que al menos un radical de R1 y R2 en la fórmula 1b no es hidrógeno,

c) para la fórmula 1c

- R1 a R6 independientemente uno del otro se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo C2 a C6, cicloalquilo C3 a C6, cicloalqueno C3 a C6, alqueno C2 a C6 e hidrógeno, y R1 y R2 no son hidrógeno, o
- 5 - R1 a R6 independientemente uno del otro se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6, cicloalqueno C3 a C6, alqueno C2 a C6 e hidrógeno,

en la que los compuestos de fórmula 1c están excluidos para los cuales R1 es hidrógeno y R2 al mismo tiempo es metilo, alquilo C4 o vinilo,

10 con la condición de que la suma total de átomos de carbono en todos los radicales R1 a R6 para las fórmulas 1a, 1b y 1c sea en cada caso solo un número entero de 2 a 20.

Alquilo C1 a C6 en el contexto de la presente divulgación comprende unidades estructurales tales como metilo, etilo, n-propilo, 1- metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimeteletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo.

Cicloalquilo C3 a C6 en el contexto de la presente divulgación comprende unidades estructurales tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

20 Cicloalqueno C3 a C6 en el contexto de la presente divulgación comprende unidades estructurales tales como cicloalqueno C₅-C₈ tales como cicloprop-1-enilo, ciclobut-1-enilo, ciclopent-1-enilo, ciclopent-2-enilo, ciclopent-3-enilo, ciclohex-1-enilo, ciclohex-2-enilo y ciclohex-3-enilo.

Alqueno C2 a C6 en el contexto de la presente divulgación comprende unidades estructurales tales como etenilo, prop-1-en-1-ilo, prop-2-en-1-ilo, 1-metiletenilo, n-buten-1-ilo, n-buten-2-ilo, n-buten-3-ilo, 1-metilprop-1-en-1-ilo, 2-metilprop-1-en-1-ilo, 1-metilprop-2-en-1-ilo, 2-metilprop-2-en-1-ilo, n-penten-1-ilo, n-penten-2-ilo, n-penten-3-ilo, n-penten-4-ilo, 1-metilbut-1-en-1-ilo, 2-metilbut-1-en-1-ilo, 3-metilbut-1-en-1-ilo, 1-metilbut-2-en-1-ilo, 2-metilbut-2-en-1-ilo, 3-metilbut-2-en-1-ilo, 1-metilbut-3-en-1-ilo, 2-metilbut-3-en-1-ilo, 3-metilbut-3-en-1-ilo, 1,1-dimetilprop-2-en-1-ilo, 1,2-dimetilprop-1-en-1-ilo, 1,2-dimetilprop-2-en-1-ilo, 1-etilprop-1-en-2-ilo, 1-etilprop-2-en-1-ilo, n-hex-1-en-1-ilo, n-hex-2-en-1-ilo, n-hex-3-en-1-ilo, n-hex-4-en-1-ilo, n-hex-5-en-1-ilo, 1-metilpent-1-en-1-ilo, 2-metilpent-1-en-1-ilo, 3-metilpent-1-en-1-ilo, 4-metilpent-1-en-1-ilo, 1-metilpent-2-en-1-ilo, 2-metilpent-2-en-1-ilo, 3-metilpent-2-en-1-ilo, 4-metilpent-2-en-1-ilo, 1-metilpent-3-en-1-ilo, 2-metilpent-3-en-1-ilo, 3-metilpent-3-en-1-ilo, 4-metilpent-3-en-1-ilo, 1-metilpent-4-en-1-ilo, 2-metilpent-4-en-1-ilo, 3-metilpent-4-en-1-ilo, 4-metilpent-4-en-1-ilo, 1,1-dimetilbut-2-en-1-ilo, 1,1-dimetilbut-3-en-1-ilo, 1,2-dimetilbut-1-en-1-ilo, 1,2-dimetilbut-2-en-1-ilo, 1,2-dimetilbut-3-en-1-ilo, 1,3-dimetilbut-1-en-1-ilo, 1,3-dimetilbut-2-en-1-ilo, 1,3-dimetilbut-3-en-1-ilo, 2,2-dimetilbut-3-en-1-ilo, 2,3-dimetilbut-1-en-1-ilo, 2,3-dimetilbut-2-en-1-ilo, 2,3-dimetilbut-3-en-1-ilo, 3,3-dimetilbut-1-en-1-ilo, 3,3-dimetilbut-2-en-1-ilo, 1-etilbut-1-en-1-ilo, 1-etilbut-2-en-1-ilo, 1-etilbut-3-en-1-ilo, 2-etilbut-1-en-1-ilo, 2-etilbut-2-en-1-ilo, 2-etilbut-3-en-1-ilo, 1,1,2-trimetilprop-2-en-1-ilo, 1-etil-1-metilprop-2-en-1-ilo, 1-etil-2-metilprop-1-en-1-ilo y 1-etil-2-metilprop-2-en-1-ilo.

Los subgrupos seleccionados de estos grupos incluyen, por supuesto, las unidades estructurales que tienen el número seleccionado de átomos de carbono. Por consiguiente, "alquilo C2 a C3" incluye las unidades estructurales que tienen 2 y 3 átomos de carbono, es decir, etilo, n-propilo y 1-metiletilo.

40 Los derivados de ciclohexano preferidos de fórmulas 1a, 1b y 1c, como el número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6, tienen un valor numérico de no más de 15, más preferentemente, no más de 12, muy preferentemente, no más de 8, y, más particularmente, no más de 6. Se prefieren adicionalmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 y R2 no son hidrógeno (diéteres).

45 Se prefieren adicionalmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que están enriquecidos en términos del isómero cis o del isómero trans. Se da preferencia particularmente a los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que están enriquecidos en términos del isómero cis o del isómero trans y cuya relación cis/trans, es decir, la relación en masa o en moles de isómero cis a isómero trans, tiene un valor de 60:40 y más particularmente al menos 70:30. Se prefieren igualmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en que la relación trans/cis, es decir, la relación en masa o en moles de isómero trans a isómero cis, tiene un valor de al menos 60:40 y, más particularmente, al menos 70:30. Se prefieren particularmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que tienen una relación cis/trans o aquellos que tienen una relación trans/cis de al menos 80:20, muy preferentemente de al menos 90:10 y más particularmente de al menos 95:5, tales como, por ejemplo, 98:2, 99:1 o 99,9:0,1 o superior. Se prefieren especialmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que tienen una relación cis/trans o aquellos que tienen una relación trans/cis de al menos 99:1.

55 Se prefieren además los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 es igual que R2. Se prefieren además los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 a R4 son metilo, y, más particularmente, aquellos en los que R5 y R6 son hidrógeno.

Se prefieren además los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R3, R4, R5 y R6 se

seleccionan de hidrógeno y metilo, y, más particularmente, aquellos en los que R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno.

Se prefieren adicionalmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 y/o R2 se seleccionan de alquilo C1 a C4, especialmente alquilo C2 a C4, más particularmente, de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y terc-butilo. Se prefieren particularmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 es igual que R2, y R1 y R2 se seleccionan de alquilo C1 a C4, especialmente, alquilo C2 a C4, y, más particularmente, se seleccionan de etilo, n-propilo, isopropilo y terc-butilo.

Se prefieren muy particularmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 y R2 son etilo.

Los derivados de ciclohexano preferidos, más particularmente, son aquellos de fórmula 1a. Entre ellos, se prefieren aquellos en los que el número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6 tienen un valor numérico de no más de 15, más preferentemente, de no más de 12, muy preferentemente, de no más de 8 y, en particular, de no más de 6. Se prefieren particularmente los derivados de ciclohexano de fórmula 1a que tienen una relación trans/cis de al menos 60:40, preferentemente, de al menos 70:30, más particularmente, de al menos 80:20, más preferentemente, al menos 90:10 y, muy preferentemente, de al menos 95:5, tales como, por ejemplo, 98:2, 99:1 o 99,9:0,1 o superior. Se prefieren además los derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R1 es igual que R2.

Se prefieren además también los derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R3, R4, R5 y R6 se seleccionan de hidrógeno y metilo, y, más particularmente, aquellos en los que R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno. Se prefieren además los derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R1 y/o R2 se seleccionan de alquilo C1 a C4, más particularmente, de alquilo C2 a C4, especialmente de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y terc-butilo. Se prefieren particularmente los derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R1 es igual que R2, y R1 y R2 se seleccionan de alquilo C1 a C4, más particularmente, de alquilo C2 a C4, y especialmente de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y terc-butilo. Se prefieren muy particularmente los derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R1 y R2 son etilo.

Los derivados de ciclohexano particularmente preferidos son aquellos de fórmula 1a en los que R3, R4, R5 y R6 se seleccionan de hidrógeno y metilo, y, más particularmente, aquellos en los que R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno, y en los que R1 y R2 se seleccionan de alquilo C1 a C4, más particularmente, de alquilo C2 a C4, más preferentemente, de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y terc-butilo, y en especial, preferentemente, aquellos en los que R1 es igual que R2, y, particularmente, en los que R1 y R2 son etilo. Entre los derivados de ciclohexano particularmente preferidos de fórmula 1a en los que R3, R4, R5 y R6 se seleccionan de hidrógeno y metilo y, más particularmente, hidrógeno, se da preferencia particular a aquellos que tienen una relación cis/trans elevada de al menos 70:30, más particularmente, de al menos 80:20, más preferentemente, al menos 90:10 y, muy preferentemente, de al menos 95:5, tal como, por ejemplo, 98:2, 99:1 o 99,9:0,1 o superior. Entre los derivados de ciclohexano particularmente preferidos de fórmula 1a en los que R3, R4, R5 y R6 se seleccionan de hidrógeno y metilo y, más particularmente, hidrógeno, igualmente, se da preferencia particular a aquellos que tienen una relación trans/cis elevada de al menos 70:30, más particularmente, de al menos 80:20, más preferentemente, al menos 90:10 y, muy preferentemente, de al menos 95:5, tal como, por ejemplo, 98:2, 99:1 o 99,9:0,1 o superior.

Estas realizaciones preferidas se pueden combinar arbitrariamente entre sí.

Por consiguiente, se prefieren particularmente los derivados de ciclohexano que tienen un número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6 de no más de 15 o inferior y una fracción elevada de isómero cis de 70:30 o incluso superior.

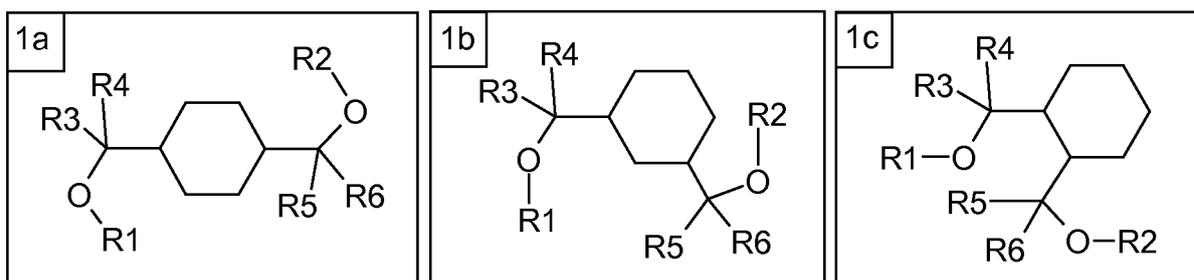
Ejemplos de compuestos preferidos de fórmula 1a son 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano, 1,4-bis(n-propoximetil)ciclohexano, 1,4-bis(isopropoximetil)ciclohexano y 1,4-bis(terc-butoximetil)ciclohexano.

Por consiguiente, se prefieren también particularmente los derivados de bis(etoximetil)ciclohexano (derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b o 1c en los que R1 y R2 son etilo) que tienen una fracción elevada de isómero cis de 70:30 o superior. Especialmente, se prefiere un derivado de bis(etoximetil)ciclohexano que tiene una fracción elevada de isómero cis de 70:30 o superior y un número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6 de no más de 15 o inferior.

Se da preferencia particular al 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano (derivado de ciclohexano de fórmula 1a con R1 = R2 = etilo y R3 = R4 = R5 = R6 = hidrógeno) que está enriquecido en términos del isómero cis, más particularmente, 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano que tiene una relación cis/trans de al menos 70:30, más preferentemente, de al menos 80:20 y, muy preferentemente, de 99:1 o superior como se ha desvelado anteriormente.

Se prefiere más particularmente también el 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano que está enriquecido en términos de isómero trans, que tiene una relación trans/cis de preferentemente al menos 70:30, más preferentemente, de al menos 80:20 y, muy preferentemente, de 99:1 o superior como se ha desvelado anteriormente.

También se ha hallado el uso de un derivado de ciclohexano con una estructura de acuerdo con la fórmula 1a, 1b o 1c



(fórmula 1a, 1b, 1c)

en la que los sustituyentes sobre el anillo ciclohexilo pueden estar en posición cis o trans uno con respecto al otro, y

a) para la fórmula 1a

- R1 se selecciona del grupo de Ra e hidrógeno, y
- R2 se selecciona del grupo Ra, y
- los radicales R3 a R6 independientemente unos de otros se seleccionan entre el grupo de Ra e hidrógeno, y

en la que se aplican las siguientes condiciones:

- R1 no es hidrógeno si todos los radicales R3 a R6 son hidrógeno, y
- R2 no es alquilo C1 a C3, si R1 es hidrógeno y al menos un radical de R3 a R6 se selecciona de alquilo C1 a C3, y
- al menos un radical de R3 a R6 no es hidrógeno si R1 es hidrógeno y R2 se selecciona del grupo Ra,

b) para la fórmula 1b y la fórmula 1c

- R1 a R6 independientemente uno del otro se seleccionan del grupo de Ra e hidrógeno, y al menos un radical entre R1 y R2 no es hidrógeno,

en la que el grupo Ra consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6, cicloalqueno C3 a C6 y alqueno C2 a C6, con la condición de que la suma total de átomos de carbono en todos los radicales R1 a R6 para las fórmulas 1a, 1b y 1c sea en cada caso solo un valor numérico entero de 2 a 20, como un compuesto de aroma, es decir, como fragancia y/o saborizante, o como auxiliar de formulación.

El uso desvelado comprende más particularmente el uso en preparaciones que típicamente comprenden al menos un compuesto de aroma, es decir, al menos una fragancia y/o saborizante. Dichas preparaciones incluyen detergentes para lavado de ropa y de limpieza, preparaciones cosméticas, perfumes, otros artículos de higiene perfumados (pañales, toallas sanitarias, almohadillas para axilas, toallas de papel, toallitas húmedas, papel higiénico, pañuelos de bolsillo, etc.), alimentos, suplementos alimenticios, siendo ejemplos los chicles o productos vitamínicos, dispensadores de fragancias, siendo ejemplos los ambientadores, y las preparaciones farmacéuticas, y también los productos protectores de cultivos.

El uso desvelado comprende no solo la formulación de una preparación que contiene típicamente al menos un compuesto de aroma con al menos un derivado de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c y opcionalmente con uno u otros compuestos de aroma, por ejemplo, la incorporación de al menos un derivado de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c, opcionalmente, junto con uno u otros compuestos de aroma, en una preparación existente que antes no comprende ningún compuesto de aroma. Típicamente comprende al menos una fragancia y/o saborizante y también la producción de una preparación que típicamente comprende al menos un compuesto de aroma que usa al menos un derivado de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c, opcionalmente, junto con uno u otros compuestos de aroma, por ejemplo, mezclando o tratando los otros constituyentes de la preparación con al menos un derivado de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c y opcionalmente con uno u otros compuestos de aroma.

Los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c preferentemente se usan para la producción de detergentes para lavado de ropa y detergentes de limpieza, para la producción de otros artículos de higiene perfumados, o para su uso en detergentes para lavado de ropa y detergentes de limpieza y en otros artículos de higiene perfumados, y también para su uso para producir preparaciones cosméticas y para su uso en preparaciones cosméticas. Los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c se usan, además, en alimentos, en suplementos alimenticios, siendo ejemplos chicles o preparaciones vitamínicas, en dispensadores de fragancias, por ejemplo, ambientadores, en preparaciones farmacéuticas, en productos protectores de cultivos o para producir alimentos, suplementos alimenticios, dispensadores de fragancias, preparaciones farmacéuticas o productos protectores de cultivos.

Se da preferencia particular al uso en preparaciones cosméticas. Se da preferencia más particular a su uso en preparaciones que contienen fragancias tales como perfumes. También se prefiere particularmente el uso de los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c en detergentes para lavado de ropa y de limpieza y para producir detergentes para lavado de ropa y de limpieza.

La definición de los radicales R1 a R6 es como se define anteriormente.

Los derivados de ciclohexano preferidos de fórmulas 1a, 1b y 1c usados tienen como número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6 un valor numérico de no más de 15, más preferentemente, de no más de 12, muy preferentemente, de no más de 8 y, más particularmente, de no más de 6.

También se usan con preferencia los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 y R2 no son hidrógeno (diéteres).

Se prefieren adicionalmente para su uso los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que están enriquecidos en términos del isómero cis o del isómero trans. Se da preferencia particularmente a los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que están enriquecidos en términos del isómero cis o del isómero trans y cuya relación cis/trans, es decir, la relación en masa o en moles de isómero cis a isómero trans, tiene un valor de 60:40 y más particularmente al menos 70:30. Se prefieren igualmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en que la relación trans/cis, es decir, la relación en masa o en moles de isómero trans a isómero cis, tiene un valor de al menos 60:40 y, más particularmente, al menos 70:30. Se prefieren particularmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que tienen una relación cis/trans o aquellos que tienen una relación trans/cis de al menos 80:20, más preferentemente de al menos 90:10 y más particularmente de al menos 95:5, tal como, por ejemplo, 98:2, 99:1 o 99,9:0,1 o superior. Se prefieren especialmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que tienen una relación cis/trans o aquellos que tienen una relación trans/cis de al menos 99:1.

Se prefieren además para su uso los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 es igual que R2. Se prefieren además para su uso los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 a R4 son metilo, y, más particularmente, aquellos en los que R5 y R6 son hidrógeno.

Se prefieren además para su uso los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R3, R4, R5 y R6 se seleccionan de hidrógeno y metilo, y, más particularmente, aquellos en los que R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno. Se prefieren adicionalmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 y/o R2 se seleccionan de alquilo C1 a C4, especialmente alquilo C2 a C4, más particularmente, de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y terc-butilo. Son particularmente preferidos para su uso los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 es igual que R2, y R1 y R2 se seleccionan de alquilo C1 a C4, especialmente, alquilo C2 a C4, y, más particularmente, se seleccionan de etilo, n-propilo, isopropilo y terc-butilo.

Son muy particularmente preferidos para su uso los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 y R2 son etilo.

Con respecto al uso desvelado, se prefieren los derivados de ciclohexano de fórmula 1a.

Entre ellos, se prefieren aquellos en los que el número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6 tienen un valor numérico de no más de 15, más preferentemente, de no más de 12, muy preferentemente, de no más de 8 y, en particular, de no más de 6. Se prefieren particularmente para su uso los derivados de ciclohexano de fórmula 1a que tienen una relación trans/cis de al menos 60:40, preferentemente, de al menos 70:30, más particularmente, de al menos 80:20, más preferentemente, al menos 90:10 y, muy preferentemente, de al menos 95:5, tal como, por ejemplo, 98:2, 99:1 o 99,9:0,1 o superior. Se prefieren adicionalmente para su uso los derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R1 es igual que R2. Se prefieren para su uso además también los derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R3, R4, R5 y R6 se seleccionan de hidrógeno y metilo, y, más particularmente, aquellos en los que R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno. Se prefieren para su uso los derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R1 y/o R2 se seleccionan de alquilo C1 a C4, más particularmente de alquilo C2 a C4, especialmente de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y terc-butilo. Se prefieren muy particularmente para su uso los derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R1 es igual que R2, y R1 y R2 se seleccionan de alquilo C1 a C4, más particularmente, de alquilo C2 a C4, y especialmente de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y terc-butilo. Se prefieren muy particularmente para su uso los derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R1 y R2 son etilo.

Con respecto a su uso, se da preferencia particular a los derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R3, R4, R5 y R6 se seleccionan de hidrógeno y metilo, y, más particularmente, aquellos en los que R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno, y en los que R1 y R2 se seleccionan de alquilo C1 a C4, más particularmente, de alquilo C2 a C4, más preferentemente, de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y terc-butilo, y en especial, preferentemente, aquellos en los que R1 es igual que R2, y, particularmente, en los que R1 y R2 son etilo. Entre los derivados de ciclohexano particularmente preferidos de fórmula 1a en los que R3, R4, R5 y R6 se seleccionan de hidrógeno y metilo y, más particularmente, hidrógeno, se da preferencia particular a aquellos que tienen una relación cis/trans elevada de al menos 70:30, más particularmente, de al menos 80:20, más preferentemente, al menos 90:10 y, muy preferentemente, de al menos 95:5, tal como, por ejemplo, 98:2, 99:1 o 99,9:0,1 o superior. Entre los derivados de ciclohexano particularmente preferidos de fórmula 1a en los que R3, R4, R5 y R6 se seleccionan de hidrógeno y metilo y, más particularmente, hidrógeno, igualmente, se da preferencia particular a aquellos que tienen una relación trans/cis elevada de al menos 70:30, más particularmente, de al menos 80:20, más preferentemente, al menos 90:10 y, muy preferentemente, de al menos 95:5, tal como, por ejemplo, 98:2, 99:1 o 99,9:0,1 o superior.

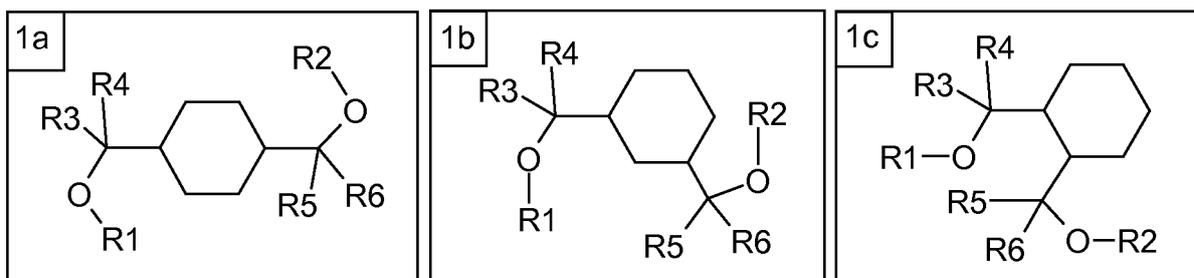
Estas realizaciones preferidas y también las particularmente preferidas se pueden combinar arbitrariamente entre sí. Por consiguiente, se prefieren particularmente los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c, más particularmente, aquellos de fórmula 1a, que tienen un número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6 de no más de 15 o inferior y una fracción elevada del isómero cis de 70:30 o superior como se ha desvelado anteriormente.

Por consiguiente, se prefieren particularmente los derivados de bis(etoximetil)ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c, más particularmente, aquellos de fórmula 1a, que tienen una fracción elevada del isómero cis de 70:30 o superior

como se ha desvelado anteriormente. Se prefieren especialmente los derivados de bis(etoximetil)ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c, más particularmente, aquellos de fórmula 1a, que tienen una fracción elevada del isómero cis de 70:30 o superior y un número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6 de no más de 15 o inferior. Se prefiere particularmente el 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano (derivado de ciclohexano de fórmula 1a con R1 = R2 = etilo y R3 = R4 = R5 = R6 = hidrógeno) que está enriquecido en términos del isómero cis, más particularmente 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano que tiene una relación cis/trans de al menos 70:30, más particularmente, de al menos 80:20, más preferentemente, de al menos 95:5 y muy preferentemente 99:1 o superior como se ha desvelado anteriormente, como fragancia y/o auxiliar de formulación en preparaciones que comprenden fragancias, tal como, de manera más particular, en perfumes. Se usa con una preferencia más particular como una fragancia en preparaciones que comprenden fragancias. Se prefiere particularmente 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano (derivado de ciclohexano de fórmula 1a con R1 = R2 = etilo y R3 = R4 = R5 = R6 = hidrógeno) que está enriquecido en términos del isómero trans, más particularmente, 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano que tiene una relación trans/cis de al menos 70:30, más particularmente, de al menos 80:20, más preferentemente, de al menos 95:5 y muy preferentemente 99:1 o superior como se ha desvelado anteriormente, como fragancia y/o auxiliar de formulación en preparaciones que comprenden fragancias, tales como, de manera más particular, en perfumes. Se usa con preferencia más particular como un auxiliar de formulación en preparaciones que comprenden fragancias.

Con respecto al uso desvelado, los compuestos de fórmula I que están identificados a continuación son ejemplos particularmente preferidos: 1,4-bis(metoximetil)ciclohexano, 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano, 1,4-bis(viniloximetil)ciclohexano, 1,4-bis(n-propoximetil)ciclohexano, 1,4-bis(isopropoximetil)ciclohexano y 1, 4-bis(terc-butoximetil)-ciclohexano.

Se ha hallado adicionalmente un procedimiento para preparar un derivado de ciclohexano con una estructura de fórmula 1a, 1b o 1c



(fórmula 1a, 1b, 1c)

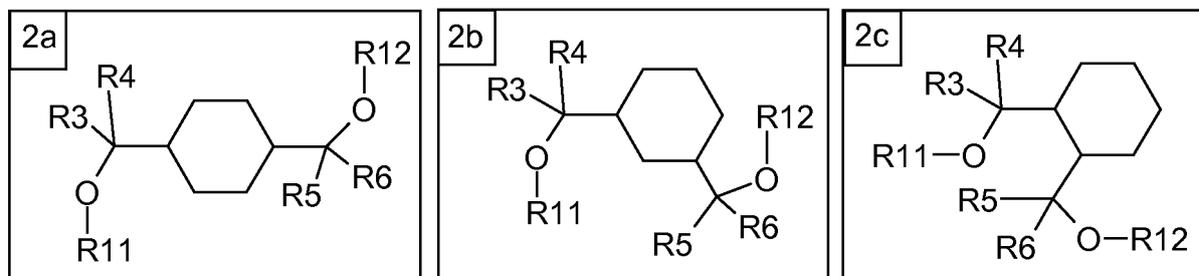
en la que los sustituyentes sobre el anillo ciclohexilo pueden estar en posición cis o trans uno con respecto al otro, y

- R1 y R2 independientemente uno del otro se seleccionan del grupo que consiste en Rb e hidrógeno, y
- R3 a R6 independientemente unos de otros se seleccionan del grupo que consiste en Ra e hidrógeno,

en la que

el grupo Ra consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6, cicloalquenilo C3 a C6, alquenilo C2 a C6 y el grupo Rb consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6 y alquenilo C2 a C6, con las condiciones de que al menos un radical de R1 y R2 se selecciona de alquenilo C2 a C6, y

que la suma total de átomos de carbono en todos los radicales R1 a R6 en el derivado ciclohexano de fórmula 1 puede adoptar solo un valor numérico entero de 2 a 20, caracterizado porque un derivado de ciclohexano de fórmula 2a correspondiente, 2b o 2c



(fórmula 2a, 2b, 2c)

reacciona con al menos un alquino C2 a C6, para dar un derivado de ciclohexano de fórmula 1a, 1b o 1c, en la que, en el derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y 2c,

- R3, R4, R5 y R6 independientemente uno del otro se seleccionan del grupo que consiste en Ra e hidrógeno,
- R11 y R12 son hidrógeno o un grupo Rd, en la que al menos uno de los radicales, R11 y/o R12, es hidrógeno,

en la que Ra es un grupo que consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6, cicloalqueno C3 a C6 y alqueno C2 a C6, y Rd es un grupo que consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6 y alqueno C2 a C6, en la que los radicales R11, R12, R3, R4, R5 y R6 y el alqueno se seleccionan de manera que la suma total de átomos de carbono en todos los radicales R1 a R6 en los compuestos resultantes de fórmulas 1a, 1b y 1c, respectivamente, sea un valor numérico entero de 2 a 20, y en la que se obtiene el derivado de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c, en la que R1 se selecciona de alqueno C2 a C6 si R11 es hidrógeno, y en la que R2 se selecciona de alqueno C2 a C6 si R12 es hidrógeno.

Por consiguiente, la presente divulgación también proporciona un procedimiento para preparar un derivado de ciclohexano con una estructura de acuerdo con la fórmula 1a, 1b o 1c, que comprende la reacción de un derivado de ciclohexano de fórmula 2a correspondiente, 2b o 2c con al menos un alqueno C2 a C6, con la excepción de un procedimiento para preparar un derivado de ciclohexano de fórmula 1a en el que R1 y/o R2 son vinilo si R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno.

La definición de los radicales R1 a R6 y también de los radicales R11 y R12 es como se ha definido anteriormente. Es evidente que cuando se reacciona un derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c con un alqueno C2 a C6, los radicales R3, R4, R5 y R6 permanecen invariados, es decir, corresponden uno al otro en el material de partida de fórmulas 2a, 2b y 2c y en el derivado de ciclohexano resultante de fórmulas 1a, 1b y 1c. De manera similar, la relación cis/trans en el derivado de ciclohexano resultante de fórmulas 1a, 1b y 1c corresponderá a la relación cis/trans en el material de partida de fórmulas 2a, 2b y 2c. La reacción del derivado de ciclohexano de fórmula 2a produce un derivado de ciclohexano de fórmula 1a; la reacción del derivado de ciclohexano de fórmula 2b produce un derivado de ciclohexano de fórmula 1b; y la reacción del derivado de ciclohexano de fórmula 2c produce un derivado de ciclohexano de fórmula 1c.

Se da preferencia a un procedimiento en el que, en el derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c, R11 y R12 son hidrógeno, y por consiguiente, en el derivado de ciclohexano resultante de fórmulas 1a, 1b y 1c, los radicales R1 y R2 se seleccionan de alqueno C2 a C6. Se prefiere asimismo un procedimiento en el que, en el derivado de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c obtenido de acuerdo con la presente divulgación, R1 es igual que R2, es decir, ambos radicales, R1 y R2, representan el mismo radical alqueno C2 a C6.

Se prefiere asimismo un procedimiento en el que el alqueno C₂-C₆ reaccionado en el procedimiento es etino. En este caso un derivado de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c se obtiene en los que R1 y/o R2 son vinilo (= etenilo).

Los derivados de ciclohexano preferidos de fórmulas 1a, 1b y 1c que se preparan, tienen adicionalmente, como el número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6, un valor numérico de no más de 15, más preferentemente, de no más de 12, muy preferentemente, de no más de 8 y, más particularmente, de no más de 6. Por consiguiente, el derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y 2c y el alqueno se seleccionan de manera que el número total de carbonos de alqueno y los radicales R11, R12, R3, R4, R5 y R6 en el derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y 2c tiene un valor numérico de no más de 15, más preferentemente, de no más de 12, muy preferentemente, de no más de 8 y, más particularmente, de no más de 6.

Con más preferencia, los derivados de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y 2c se usan, cuya relación cis/trans o cuya relación trans/cis en cada caso tiene un valor de al menos 70:30. Se prefieren particularmente aquellos que tienen una relación de al menos 80:20, muy preferentemente de al menos 90:10 y más particularmente de al menos 95:5, tal como, por ejemplo, 98:2, 99:1 o 99,9:0,1 o superior. Se prefieren especialmente los valores de al menos 99:1.

El procedimiento descrito anteriormente es adecuado preferentemente para preparar derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 y R2 tienen la misma definición y, por consiguiente, representan el mismo radical alqueno C2 a C6.

El procedimiento anteriormente descrito es adecuado preferentemente para preparar derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R1 y/o R2 y más particularmente ambos R1 y R2 representan un radical alqueno C2 a C6 de fórmula CH₂=C(#)-R^x, en la que # representa el enlace al átomo de oxígeno en los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c y R^x es hidrógeno o alquilo C1 a C4, más particularmente hidrógeno, metilo o etilo, y especialmente hidrógeno.

El procedimiento anteriormente descrito es adecuado preferentemente para preparar derivados de ciclohexano de fórmulas 1b y 1c en los que R1 y R2 se seleccionan de vinilo e isopropenilo (= 2-propenilo). El procedimiento anteriormente descrito es adecuado más particularmente para preparar derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c en los que R3, R4, R5 y R6 se seleccionan de metilo e hidrógeno y más particularmente son hidrógeno.

El procedimiento anteriormente descrito es adecuado con preferencia particular para preparar derivados de ciclohexano de fórmulas 1b y 1c en los que R1 y R2 son vinilo y R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno.

El procedimiento anteriormente descrito es también adecuado para preparar derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R1 y R2 son isopropenilo y R3 a R6 son hidrógeno.

El procedimiento anteriormente descrito es adicionalmente adecuado para preparar derivados de ciclohexano de fórmula 1a en los que R1 y R2 son vinilo y R3 a R6 son hidrógeno.

Estas realizaciones preferidas y también las particularmente preferidas se pueden combinar arbitrariamente entre sí.

Por consiguiente, se prefiere particularmente la preparación de derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que tiene número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6 de no más de 15 o inferior y una fracción elevada del isómero cis de 70:30 o superior como se ha desvelado anteriormente. Por consiguiente, se prefiere particularmente también la preparación de un derivado de bis(viniloximetil)ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que tiene una fracción elevada del isómero cis de 70:30 o superior como se ha descrito anteriormente.

Se prefiere especialmente la preparación de un derivado de bis(viniloximetil)ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que tiene una fracción elevada del isómero cis de 70:30 o superior como se ha desvelado anteriormente y un número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6 de no más de 15 o inferior.

Se prefiere más particularmente para las fórmulas 1b y 1c la preparación de bis(viniloximetil)ciclohexano.

Se prefiere más particularmente para las fórmulas 1a y 1c la preparación de bis(viniloximetil)ciclohexano que tiene una relación cis/trans elevada de preferentemente al menos 70:30, más particularmente, de al menos 80:20 y muy preferentemente de al menos 95:5, y especialmente de al menos 99:1. Se prefiere más particularmente para la fórmula 1a la preparación de bis(isopropeniloximetil)ciclohexano.

Se prefiere más particularmente para la fórmula 1a la preparación de bis(viniloximetil)ciclohexano.

Se prefiere más particularmente para la fórmula 1a la preparación de bis(isopropeniloximetil)ciclohexano que tiene una relación cis/trans elevada de preferentemente al menos 70:30, más particularmente, de al menos 80:20 y más preferentemente de al menos 95:5, y especialmente de al menos 99:1.

La reacción del derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c con el alquino C2 a C6 puede ser conocida en analogía a los procedimientos conocidos en principio para la alquienilación de los alcanoles con alquinos, como, por ejemplo, a partir de las memorias descriptivas de los documentos WO 90/09364, US 5183946 y US 4751273, y también a partir de las referencias científicas (véase, por ejemplo, J. March "Advanced Organic Chemistry" 3ª edición Wiley Interscience 1985, pág. 684 y referencia bibliográfica 148 citada en la misma). Las condiciones de reacción necesarias se pueden determinar por el experto en la materia mediante procedimientos rutinarios, empezando, por ejemplo, a partir de las condiciones especificadas en las referencias y en los ejemplos de la presente solicitud.

Hablando de manera general, la reacción del derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c con el alquino C2 a C6 tiene lugar en presencia de al menos una base, preferentemente al menos una base oxo, que se selecciona frecuentemente de hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos, más particularmente metal alcalino (alcanolatos C1 a C4), alcóxidos de metales alcalinotérreos, más particularmente, metal alcalinotérreo (alcanolatos C1 a C4) y mezclas de los mismos, por ejemplo, a partir de los hidróxidos, carbonatos y alcanolatos C1 a C4 de litio, sodio, potasio, cesio, magnesio o calcio. Las bases de oxo preferidas son aquellas seleccionadas de los hidróxidos y alcanolatos C1 a C4 de hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos. Las bases de oxo se seleccionan más particularmente de hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos, especialmente de hidróxido de calcio, de potasio y de sodio. Se prefiere particularmente el hidróxido de potasio. Asimismo son particularmente preferidos el sodio y el potasio (alcanolatos C1 a C4) tales como metilato de sodio, metilato de potasio, etilato de sodio, etilato de potasio, isopropanolato de sodio, isopropanolato de potasio, n-butanolato de sodio, n-butanolato de potasio, isobutanolato de sodio, isobutanolato de potasio y terc-butanolato de sodio, terc-butanolato de potasio, y de estos, preferentemente, metilato de potasio, etilato de potasio e isobutanolato de potasio. En vez de la base de oxo también es posible usar compuestos de metales de transición básicos, preferentemente las sales de ácidos carboxílicos, más particularmente las sales de zinc y las sales de cadmio de ácidos carboxílicos tales como acetato de zinc y naftenato de zinc. La base se puede usar estequiométricamente o catalíticamente respecto al derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c. Se prefiere usar la base en cantidades catalíticas, más particularmente, en una cantidad de 0,01 a 0,5 mol, especialmente en una cantidad de 0,02 a 0,2 mol, por mol del derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c.

La reacción del derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c con el alquino C2 a C6 se puede realizar a granel o en un diluyente. Los diluyentes preferidos son disolventes orgánicos que no tienen grupo reactivo NH u OH, siendo ejemplos éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano y dioxano, y dialquil éteres, siendo ejemplos metil terc-butil éter, etil terc-butil éter, dietil éter y diisopropil éter. Diluyentes adecuados son los alcanoles secundarios, tales como isopropanol y 2-butanol, especialmente si el derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c tiene solo grupos OH primarios (R3, R4 = H si R11 = H, o R5, R6 = H si R12 = H). Claramente, se pueden usar también mezclas de los diluyentes anteriormente mencionados. En una realización preferida del procedimiento, la reacción del derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c con el alquino C2 a C6 tiene lugar a granel.

Se prefiere usar un alquino C2 a C6 de fórmula $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}^x$, en el que R^x es alquilo C1 a C4 o hidrógeno y más particularmente hidrógeno, metilo o etilo. Más particularmente, el alquino es etino ($\text{R}^x = \text{H}$).

La reacción del derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c con el alquino C2 a C6 tiene lugar en general a temperatura elevada, preferentemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300 °C, más particularmente, a temperaturas en el intervalo de 120 a 200 °C, y especialmente en el intervalo de 140 a 160 °C. La presión de reacción es por supuesto dependiente de la volatilidad de los reactantes usados y del producto, y también de la temperatura de reacción. La reacción del derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c con el alquino C2 a C6 tiene lugar preferentemente a presión autógena, que se sitúa típicamente en el intervalo de 2 bar a 40 bar, más

particularmente, en el intervalo de 5 a 30 bar, más preferentemente, en el intervalo de 10 a 20 bar y especialmente en el intervalo de 16 a 20 bar. Por cuestiones de seguridad, en unidades industriales, la presión está generalmente limitada: en el caso del etino está limitada, por ejemplo, normalmente a aproximadamente 20 bar, y a presiones algo superiores en el caso de alquinos superiores (menos volátiles).

5 Para la reacción del derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c con el alquino C2 a C6, los reactantes pueden ser cargados en un recipiente de reacción adecuado y llevados a condiciones de reacción. Se ha demostrado que es ventajoso el hecho de introducir el derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c, opcionalmente junto con la base, en el recipiente de reacción y añadir al menos una porción del alquino, preferentemente, al menos 80% del alquino y más particularmente la cantidad total del alquino, en el transcurso de la
10 reacción.

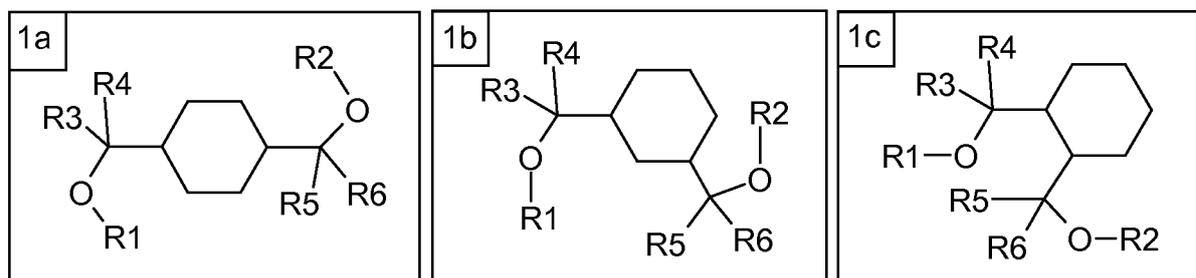
La alquinilación, por ejemplo, la preparación de ciclohexanodimetanol monovinil y divinil éteres, se puede realizar como sigue:

una autoclave que se ha vuelto inerte usando gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o argón, se carga con ciclohexanodimetanol junto con hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de metal alcalino - opcionalmente, también, adicionalmente, un disolvente tal como isopropanol-, y esta carga inicial se derrite y se calienta a temperaturas superiores a 140 °C, por ejemplo, 160 °C. El alquino, por ejemplo, etino, se añade: en el caso de alquino gaseoso tal como etino, se inyecta como un gas hasta presiones totales de aproximadamente 10 a 20 bar, y se suplementa continuamente la cantidad de alquino necesitada para mantener la presión. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 5 a 15 horas o alternativamente - en el caso de alquino gaseoso -
20 después de una captación de gas definida (calculada por la estequiometría de la reacción y la cantidad de ciclohexanodimetanol o derivado del mismo, teniendo en cuenta un exceso adecuado - generalmente un gran exceso - de alquino), se termina la reacción y también, opcionalmente, se termina el suministro de alquino gaseoso, y la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, se deja reposar y - en el caso de alquino gaseoso - se lava con nitrógeno. Dependiendo de la pureza de los productos resultantes o mezclas de productos,
25 que se puede determinar, por ejemplo, mediante cromatografía, es posible que tenga lugar una purificación si se requieren productos de pureza superior. Una purificación posible es por destilación usando columnas conocidas y rellenos de columnas.

Los radicales R3 a R6 en fórmulas 2a, 2b y 2c corresponden en este procedimiento a los radicales R3 a R6 en las fórmulas 1a, 1b y 1c, respectivamente, a menos que tenga lugar alguna reacción en una de estas posiciones: R6 en fórmula 2a, 2b o 2c corresponde, por ejemplo, a R6 en la fórmula 1a, 1b o 1c, respectivamente, si no tiene lugar ninguna reacción con el alquino en la posición de R6 en la fórmula 2a, 2b o 2c.

Si tiene lugar una reacción en una de las posiciones o no es algo que la persona experta en la materia puede fácilmente determinar basándose en sus conocimientos en la técnica con procedimientos habituales tales como análisis y también, opcionalmente, por consideraciones teóricas basándose en su conocimiento en la técnica.
35 Hablando de manera general, no hay ninguna reacción con el alquino en los radicales R3 a R6 en las fórmulas 2a, 2b y 2c.

Se ha encontrado adicionalmente un procedimiento para preparar un derivado de ciclohexano con una estructura de acuerdo con la fórmula 1a, 1b o 1c



(fórmula 1a, 1b, 1c)

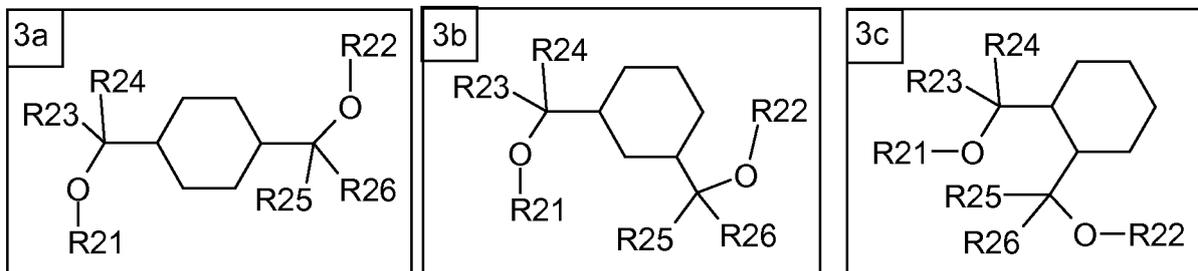
en la que los sustituyentes sobre el anillo ciclohexilo pueden estar en posición cis o trans uno con respecto al otro, y

- 40 - R1 se selecciona del grupo que consiste en Rc e hidrógeno, y
- R2 se selecciona del grupo que consiste en Rc, y
- los radicales R3 a R6 independientemente unos de otros se seleccionan del grupo que consiste en Rc e hidrógeno,

45 en la que Rc es un grupo que consiste en alquilo C1 a C6 y cicloalquilo C3 a C6, con la condición de que la suma total de átomos de carbono en todos los radicales R1 a R6 en el derivado de ciclohexano de fórmula 1 puede solo adoptar un valor numérico entero de 2 a 20, y con la condición adicional de que al menos uno de los radicales R1 a R6 es alquilo C2 a C6 o cicloalquilo C3 a C6;

que comprende obtener

el derivado de ciclohexano de fórmula 1a, 1b o 1c por hidrogenación de un derivado de ciclohexano de la respectiva fórmula 3a, 3b o 3c con hidrógeno,



(fórmula 3a, 3b, 3c)

en la que, en el derivado de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y 3c

- 5
- R21 se selecciona del grupo que consiste en Re e hidrógeno, y
 - R22 se selecciona del grupo que consiste en Re, y
 - los radicales R23 a R26 independientemente unos de otros se seleccionan del grupo que consiste en Re e hidrógeno, y

10 en la que Re es un grupo que consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6, cicloalqueno C3 a C6 y alqueno C2 a C6, en la que al menos uno de los radicales R21 a R26 se selecciona del grupo que consiste en cicloalqueno C3 a C6 y alqueno C2 a C6,

y en la que los radicales R21 a R26 se seleccionan de manera que la suma total de átomos de carbono en todos los radicales R1 a R6 pueden solo representar un valor numérico entero de 2 a 20.

15 Por consiguiente, la presente divulgación también proporciona un procedimiento para preparar un derivado de ciclohexano son una estructura de acuerdo con la fórmula 1a, 1b o 1c, comprendiendo la hidrogenación de un derivado de ciclohexano de la correspondiente fórmula 3a, 3b o 3c con hidrógeno.

La definición de los radicales R1 a R6 y también los radicales R21 a R26 es como se ha definido anteriormente.

los radicales R21 a R26 en las fórmulas 3a, 3b y 3c corresponden en el caso de este procedimiento a los radicales

20 R1 a R6, con la condición de que no tenga lugar una reacción en una de estas posiciones: R26 corresponde, por ejemplo, a R6 si no tiene lugar ninguna reacción con el hidrógeno en la posición de R26, que es generalmente el caso si R26 es hidrógeno, alquilo C1 a C6 o cicloalquilo C3 a C6. Por consiguiente, R25 corresponde a R5, R24 al radical R4, R23 al radical R3, R22 al radical R2, R21 al radical R1, si no tiene lugar ninguna reacción con el hidrógeno en la posición de R21, R22, R23, R24 o R25, respectivamente, que es generalmente el caso si estos radicales son hidrógeno, alquilo C1 a C6 o cicloalquilo C3 a C6.

25 Si una reacción tiene lugar en una de las posiciones o no es algo que la persona experta en la materia puede fácilmente determinar basándose en sus conocimientos en la técnica con procedimientos habituales tales como análisis y también, opcionalmente, por consideraciones teóricas basándose en su conocimiento en la técnica.

30 De manera similar, la relación cis/trans en el derivado de ciclohexano resultante de fórmulas 1a, 1b y 1c corresponderá a la relación cis/trans en el material de partida de fórmulas 3a, 3b y 3c. La reacción del derivado de ciclohexano de fórmula 3a produce un derivado de ciclohexano de fórmula 1a, la reacción del derivado de ciclohexano de fórmula 3b produce un derivado de ciclohexano de fórmula 1b, y la reacción del derivado de ciclohexano de fórmula 3c produce un derivado de ciclohexano de fórmula 1c. El número de átomos de carbono; en un radical R1, R2, R3, R4, R5 y R6 en las fórmulas 1a, 1b y/o 1c corresponde por supuesto al número de átomos de carbono en el radical correspondiente R21, R22, R23, R24, R25 y R26 en las fórmulas 3a, 3b y/o 3c.

35 Se da preferencia a un procedimiento en el que, en el derivado de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y/o 3c, R1 es hidrógeno y R2 se selecciona de alqueno C2 a C6, ofreciendo un compuesto de fórmulas 1a, 1b y/o 1c en el que R1 es hidrógeno y R2 se selecciona de alquilo C2 a C6.

40 Se prefiere adicionalmente un procedimiento en el que, en el derivado de ciclohexano de fórmula 3, R1 y R2 independientemente uno del otro se seleccionan de alqueno C2 a C6, ofreciendo un compuesto de fórmulas 1a, 1b y/o 1c en el que R1 y R2 se seleccionan de alquilo C2 a C6.

Se prefiere adicionalmente un procedimiento en el que, en el derivado de ciclohexano de fórmula 3, R1 y R2 se seleccionan de alqueno C2 a C6 y R1 es igual que R2.

Se prefiere adicionalmente un procedimiento en el que el grupo alqueno es alqueno C2 (= vinilo o etenilo). Se

prefiere adicionalmente un procedimiento en el que el grupo alqueno es un alqueno C3, a saber, 3-propeno (= alilo) o 2-propeno (isopropeno).

5 El procedimiento descrito anteriormente es especialmente adecuado para hidrogenar derivados de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y 3c en los que R23, R24, R25 y R26 se seleccionan de metilo e hidrógeno y más particularmente son hidrógeno, ofreciendo los derivados correspondientes de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c en los que R3, R4, R5 y R6 se seleccionan de metilo e hidrógeno y más particularmente son hidrógeno.

10 El procedimiento anteriormente descrito es adecuado con preferencia particular para hidrogenar derivados de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y 3c en los que R21 y R22 son vinilo y R23, R24, R25 y R26 son hidrógeno, ofreciendo los derivados correspondientes de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c en los que R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno y R1 y R2 son etilo. El procedimiento anteriormente descrito es adecuado con preferencia particular para hidrogenar derivados de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y 3c en los que R1 y R2 son isopropeno y R23, R24, R25 y R26 son hidrógeno, ofreciendo los derivados correspondientes de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c en los que R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno y R1 y R2 son 2-propilo (= isopropilo).

15 El procedimiento anteriormente descrito es también adecuado con preferencia particular para hidrogenar derivados de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y 3c en los que R1 y R2 son 3-propeno (= alilo) y R23, R24, R25 y R26 son hidrógeno, ofreciendo los derivados correspondientes de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c en los que R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno y R1 y R2 son n-propilo.

20 Los derivados de ciclohexano preferidos de fórmulas 1a, 1b y 1c que se preparan, tienen adicionalmente, como el número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6, un valor numérico de no más de 15, más preferentemente, de no más de 12, muy preferentemente, de no más de 8 y, más particularmente, de no más de 6.

25 Además, los derivados de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y/o 3c que se someten a hidrogenación son preferentemente aquellos que tienen una relación cis/trans elevada o una relación trans/cis elevada, preferentemente aquellos derivados de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y/o 3c cuya relación cis/trans o cuya relación trans/cis en cada caso tiene un valor de al menos 70:30. Se prefieren particularmente aquellos que tienen una relación de al menos 80:20, muy preferentemente de al menos 90:10 y más particularmente de al menos 95:5, tal como, por ejemplo, 98:2, 99:1 o 99,9:0,1 o superior. Se prefieren especialmente los valores de al menos 99:1.

Además, los derivados de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y/o 3b que se someten a hidrogenación son preferentemente aquellos en los que R1 es igual que R2, es decir, en los que R1 y R2 son el mismo radical alqueno C2 a C6.

30 Además, los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que se pueden obtener por la hidrogenación de acuerdo con la presente divulgación son preferentemente aquellos en los que R1 y/o R2 se seleccionan de etilo, n-propilo, isopropilo y terc-butilo.

Estas realizaciones preferidas y particularmente preferidas pueden combinarse arbitrariamente entre sí.

35 Por consiguiente, se prefiere particularmente la preparación de derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y 1c que tiene un número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6 de no más de 15 o inferior y una fracción elevada del isómero cis de preferentemente al menos 70:30, más particularmente, al menos 80:20 y más preferentemente de al menos 95:5, y especialmente al menos 99:1, por hidrogenación de un derivado correspondiente de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y/o 3c que tiene un número total de átomos de carbono en los radicales R21 a R26 de no más de 15 o inferior y una fracción elevada del isómero cis de preferentemente al menos 70:30, más particularmente al menos 80:20 y muy preferentemente de al menos 95:5, y especialmente al menos 99:1.

45 Por consiguiente, se prefiere particularmente la preparación de un derivado de bis(etoximetil)ciclohexano que tiene una fracción elevada del isómero cis de preferentemente al menos 70:30, más particularmente, al menos 80:20 y más preferentemente de al menos 95:5, y especialmente al menos 99:1, por hidrogenación de un derivado correspondiente de bis(viniloximetil)ciclohexano que tiene la fracción elevada del isómero cis de preferentemente al menos 70:30, más particularmente, al menos 80:20 y más preferentemente de al menos 95:5, y especialmente al menos 99:1.

50 Con preferencia particular, los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c en los que R1 y/o R2 se seleccionan de etilo, n-propilo e isopropilo, muy preferentemente solo de etilo, se preparan por hidrogenación de un derivado correspondiente de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y/o 3c en los que R21 y/o R22 son vinilo, alilo o isopropeno.

55 Con preferencia particular, los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c en los que R1 y/o R2 se seleccionan de etilo, n-propilo e isopropilo y especialmente son etilo y R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno y se preparan por hidrogenación de un derivado correspondiente de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y/o 3c en los que R21 y/o R22 son vinilo, alilo o isopropeno y más particularmente vinilo, y R23, R24, R25 y R26 son hidrógeno.

Se da preferencia muy particular a la preparación de un derivado de bis(etoximetil)ciclohexano que tiene una fracción elevada del isómero cis de preferentemente al menos 70:30, más particularmente, al menos 80:20 y muy preferentemente de al menos 95:5, y especialmente al menos 99:1, y un número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6 de no más de 15 o inferior, por hidrogenación de un derivado correspondiente de bis(viniloximetil)ciclohexano que tiene una fracción elevada del isómero cis de preferentemente al menos 70:30, más particularmente, al menos 80:20 y muy preferentemente al menos 95:5, y especialmente al menos 99:1, y que tiene un número total de átomos de carbono en los radicales R1 a R6 de no más de 15 o inferior.

Se da preferencia más particular a la preparación de 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano que tiene una relación cis/trans de preferentemente al menos 70:30, más particularmente, al menos 80:20 y más preferentemente de al menos 95:5, y especialmente al menos 99:1, por hidrogenación del 1,4-bis(viniloximetil)ciclohexano correspondiente que tiene una relación cis/trans de preferentemente al menos 70:30, más particularmente, al menos 80:20 y más preferentemente de al menos 95:5, y especialmente al menos 99:1. Asimismo, se da preferencia más particular a la preparación de 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano que tiene una relación trans/cis de preferentemente al menos 70:30, más particularmente, al menos 80:20 y más preferentemente de al menos 95:5, y especialmente al menos 99:1, por hidrogenación del 1,4-bis(viniloximetil)ciclohexano correspondiente que tiene una relación trans/cis de preferentemente al menos 70:30, más particularmente, al menos 80:20 y más preferentemente de al menos 95:5, y especialmente al menos 99:1.

La preparación de los compuestos de fórmula 1a, 1b o 1c por hidrogenación de los derivados de ciclohexano de fórmula 3a, 3b o 3c, respectivamente, se puede realizar en analogía a los procedimientos conocidos para hidrogenar compuestos de cicloalcano que tienen sustituyentes insaturados olefínicamente.

En el procedimiento de la presente divulgación para la reducción de grupos alqueno en los derivados de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y/o 3c con hidrógeno - tanto con y sin reacción de alquilación inmediatamente anterior - la reducción con hidrógeno se realiza usando hidrógeno gaseoso o mezclas de gases que contienen hidrógeno. Aparte del hidrógeno, dichas mezclas de gases pueden comprender gases tales como nitrógeno o gases volátiles reformadores que contienen hidrocarburos, pero no venenos de catalizador tales como monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno u otros gases que contienen azufre. Se prefiere usar hidrógeno puro (pureza de al menos 99,9 % en volumen, preferentemente al menos 99,95 % en volumen, más preferentemente al menos 99,99 % en volumen).

Se puede usar en este caso hidrógeno en forma molecular o elemental ("hidrógeno naciente"). Este hidrógeno naciente se puede obtener fuera o dentro del recipiente de reacción, por ejemplo, por reacción de hidrógeno molecular con metales preciosos adecuados, por electrólisis o por generación in situ con metales no preciosos y agua o compuestos que contienen hidroxilo adecuados. Se prefiere el uso de hidrógeno molecular.

La reducción de derivados de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y/o 3c con hidrógeno se realiza preferentemente usando metales preciosos como catalizadores.

Se prefiere particularmente el uso de aquellos metales preciosos que se pueden separar por simples operaciones del procedimiento, tales como filtrado, tamizado o centrifugado. Para este fin, los metales preciosos se fijan, por ejemplo, en un lecho fijo, tal como partículas sólidas o en una columna.

Los metales preciosos para generar hidrógeno son todas las sustancias conocidas como tales por la persona experta en la materia que pueden, al contacto con el hidrógeno molecular, convertirlo en hidrógeno elemental. Ejemplos de dichos metales incluyen platino, paladio y níquel, en cada caso como la sustancia pura, como una aleación entre ellos o con otros metales, y también mezclas que comprenden estos metales o aleaciones, tales como níquel Raney o paladio sobre materiales de soporte oxidicos. Metales no preciosos para generar hidrógeno son todas las sustancias conocidas como tales por la persona experta en la materia que en contacto con los compuestos que contienen grupos hidrógeno pueden escindir el hidrógeno elemental o molecular de estos compuestos. Son metales adecuados, por ejemplo, sodio, potasio, magnesio, calcio y zinc.

Los compuestos adecuados que contienen grupos hidrógeno son todas las sustancias conocidas como tales por la persona experta en la materia que comprenden al menos una función del hidrógeno que es suficientemente ácida para liberar hidrógeno en forma elemental o molecular al contacto con metal no precioso, tal como, de manera más particular, los compuestos que contienen grupos hidroxilo. Los compuestos adecuados que contienen grupos hidrógeno son los alcoholes tales como metanol, etanol, n- e isopropanol, n-, sec- y terc-butanol, ácidos tales como el ácido fórmico, ácido acético, ácido malónico, ácido cítrico o poliacrílico, y derivados y copolímeros de ácido poliacrílico.

El procedimiento de la presente divulgación puede realizarse opcionalmente en un disolvente o sin diluir. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, alcoholes tales como metanol o etanol, éteres cíclicos tales como tetrahydrofurano o dioxano, éteres acíclicos tales como terc-butil metil éter, terc-butil etil éter, dietil éter y diisopropil éter, N,N-dialquil amidas de ácidos carboxílicos alifáticos tales como N,N-dimetilacetamida, N-alquil lactamas tales como N-metilpirrolidona, hidrocarburos tales como pentano y ácidos tales como ácido acético. La reacción se realiza preferentemente sin disolventes. La hidrogenación de la presente divulgación se puede realizar de forma continua o

de forma discontinua.

Los catalizadores adecuados para la hidrogenación son metales preciosos tales como rutenio, rodio, cobalto, níquel, paladio o platino. Se da preferencia al rutenio, rodio, paladio y platino.

Se prefieren particularmente los metales de transición platino y paladio.

- 5 La hidrogenación de los grupos alqueno en el derivado de ciclohexanodimetanol de fórmulas 3a, 3b y/o 3c, por ejemplo, con grupos vinil éter (R1 y/o R2 = vinilo), tiene lugar preferentemente a temperaturas en el intervalo de 20 a 250 °C, más particularmente 50 a 150 °C, especialmente en el intervalo de 80 a 100 °C.

La hidrogenación tiene lugar preferentemente a una presión de hidrógeno de aproximadamente 5 a 50 bar, más preferentemente, una presión de hidrógeno de 10 a 30 bar.

- 10 En una realización particular, la hidrogenación tiene lugar a temperaturas en el intervalo de 20 a 100 °C y especialmente a aproximadamente 20 a 40 °C, con hidrógeno (aproximadamente 5 a 50 bar, preferentemente 10 a 30 bar de presión de hidrógeno).

Los tiempos de reacción necesarios para la hidrogenación son por supuesto dependientes convencionalmente de las condiciones de reacción o se pueden determinar por procedimientos rutinarios.

- 15 La hidrogenación de los grupos alqueno en el derivado de ciclohexanodimetanol de fórmulas 3a, 3b y/o 3c, por ejemplo, con grupos vinil éter (R1 y/o R2 = vinilo), se puede realizar, por ejemplo, de la siguiente manera: por ejemplo, ciclohexanodimetanol monovinil o divinil éteres se colocan en la autoclave con un catalizador, por ejemplo, óxido de paladio o de aluminio. La hidrogenación se realiza con una mezcla completa a aproximadamente 20 a 250 °C, más particularmente en el intervalo de 50 a 150 °C, especialmente en el intervalo de 80 a 100 °C o en el intervalo de aproximadamente 20 a 100 °C, preferentemente aproximadamente 20 a 40 °C, con hidrógeno (aproximadamente 5 a 50 bar, preferentemente 10 a 30 bar de presión de hidrógeno) durante 5 a 20 horas, preferentemente 10 a 15 horas, la mezcla completa siendo producida, por ejemplo, por agitación a velocidad elevada de, por ejemplo, 50 a 1000 rpm (cuando se reduce el tamaño del recipiente, se necesita más velocidad). Después del final de la captación de hidrógeno, se continua la reacción durante una a 5 horas, seguido de enfriamiento y reposo y también por la eliminación del catalizador por filtración. La pureza del producto se puede determinar, por ejemplo, por cromatografía de gases. Opcionalmente también puede haber una destilación posterior si se requieren productos de mayor pureza.
- 20
- 25

- 30 El logro de fracciones elevadas del isómero cis o trans típicamente no se alcanza, o no se alcanza exclusivamente, por los procedimientos de preparación de la presente divulgación, es decir, por alquenilación con un alquino o por hidrogenación, puesto que en estas reacciones generalmente no hay cambio en el estereoisomerismo sobre el anillo ciclohexilo, especialmente no lo hay cuando no hay sustituyentes sobre el anillo que cambian por una reacción. Estas proporciones fraccionales deberían estar preferentemente ya presentes en el material de partida. Las proporciones fraccionales del isómero cis al isómero trans se pueden ajustar también separando los isómeros, más particularmente por separación por destilación de los isómeros.

- 35 Una separación por destilación del isómero cis y del isómero trans se puede realizar en analogía a los procedimientos conocidos para la separación por destilación de los isómeros cis y los isómeros trans de los derivados de ciclohexano, preferentemente, por destilación en contracorriente. La relación de reflujo seleccionada en este caso está preferentemente en el intervalo de 5:1 a 300:1, frecuentemente en el intervalo de 20:1 a 200:1, y más particularmente en el intervalo de 50:1 a 150:1. La destilación se produce preferentemente a presión reducida, preferentemente una presión en el intervalo de 0,5 a 300 mbar, más particularmente en el intervalo de 2 a 50 mbar y especialmente en el intervalo de 10 a 30 mbar. La destilación se puede realizar en el aparato típicamente empleado para estos fines, preferentemente usando una columna, como, por ejemplo, una columna rellena de forma aleatoria o una columna con productos internos fijos, por ejemplo, un relleno ordenado, o alternativamente, una columna de banda giratoria, siendo preferida esta última para cantidades relativamente pequeñas. Las columnas preferidas son aquellas que tienen al menos 10, más particularmente 10 a 200, platos teóricos.
- 40
- 45

También es posible el sometimiento de los derivados de ciclohexano de fórmulas 3a, 3b y/o 3c en los que uno o ambos radicales R21 y/o R22 son alqueno C2 a C6 a una hidrogenación que es selectiva con respecto al isómero cis o trans, seguido de la separación del isómero sin hidrogenar a partir del isómero hidrogenado.

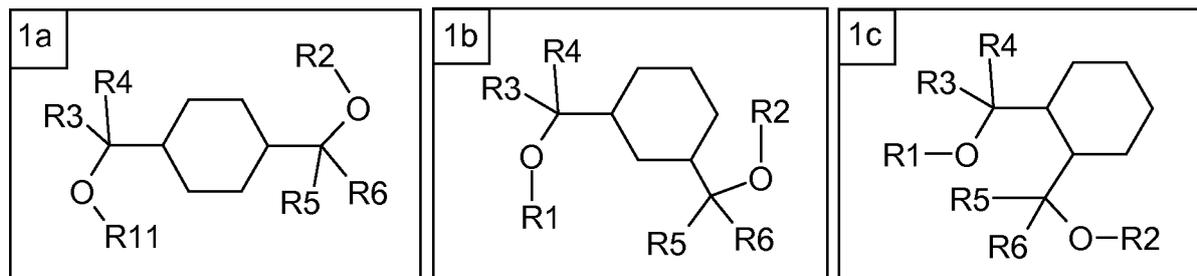
- 50 Se conocen los procedimientos para la producción de derivados de ciclohexano con un isómero cis o trans enriquecido por hidrogenación selectiva ("Efficient and Practical Arene Hydrogenation by Heterogeneous Catalysts under Mild Conditions", Autores: Maegawa, Tomohiro; Akashi, Akira; Yaguchi, Kiichiro; Iwasaki, Yohei; Shigetsura, Masahiro; Monguchi, Yasunari; Sajiki, Hironao; Chemistry - A European Journal (2009), 15(28), páginas 6953-6963, S6953/1-S6953/85). Generalmente, en este caso se prefiere el isómero cis. Se desvelan proporciones de aproximadamente 85:15 (cis:trans). Una mezcla enriquecida por cis de este tipo se puede isomerizar usando calor y base, para dar una mezcla cis-trans de aproximadamente 3:7 (documento US4999090).
- 55

Para la preparación de isómeros cis o trans más puros, se conocen procedimientos enzimáticos ("Lipase-mediated

route to diastereo-pure tranexamic acid", Autores: Watanabe, Takashi; Hasegawa, Jin; Hiroya, Kou; Ogasawara, Kunio; en Chemical & Pharmaceutical Bulletin (1995), 43(3), 529-31).

5 Se ha encontrado adicionalmente la combinación de los dos procedimientos de preparación de la presente divulgación, la alquenilación y la hidrogenación: por consiguiente, se ha hallado un procedimiento para preparar un derivado de ciclohexano que comprende preparar primero un derivado de ciclohexano mediante el procedimiento descrito en la presente invención, por alquenilación, seguido de conversión en un derivado diferente de ciclohexano por hidrogenación de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente invención.

Se ha encontrado ventajoso un procedimiento para preparar un derivado de ciclohexano con una estructura de acuerdo con la fórmula 1a, 1b o 1c



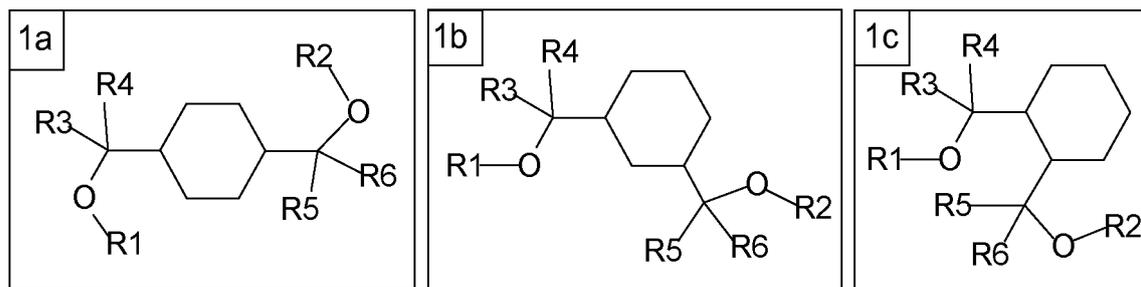
(Fórmula 1a, 1b, 1c)

10 en la que los sustituyentes sobre el anillo ciclohexilo pueden estar en posición cis o trans uno con respecto al otro, y

- R1 se selecciona del grupo que consiste en R_c e hidrógeno, y
- R2 se selecciona del grupo que consiste en R_c, y
- los radicales R3 a R6 independientemente unos de otros se seleccionan del grupo que consiste en R_c e hidrógeno,

15 en la que R_c es un grupo que consiste en alquilo C1 a C6 y cicloalquilo C3 a C6, con la condición de que al menos un radical de R1 y R2 se selecciona de alquilo C2 a C6, y de que la suma total de átomos de carbono en todos los radicales R1 a R6 en el derivado de ciclohexano de fórmula 1 puede solo adoptar un valor numérico entero de 2 a 20, que comprende

20 a) obtener, en una primera etapa de reacción, un derivado de ciclohexano con una estructura de acuerdo con la fórmula 1aa, 1bb o 1cc



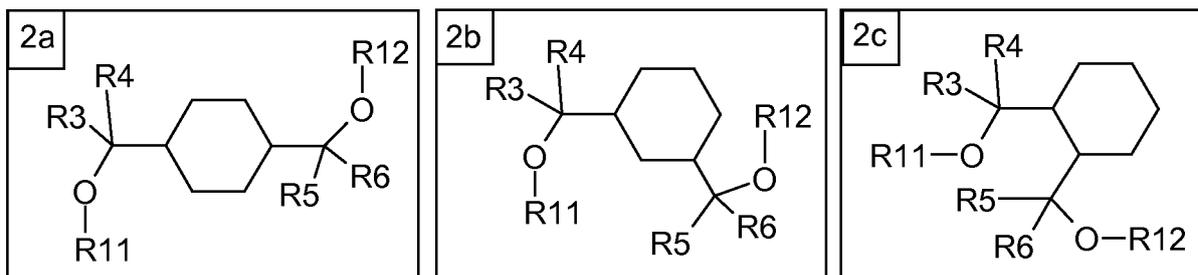
(fórmula 1aa, 1 bb, 1cc)

en la que los sustituyentes sobre el anillo ciclohexilo pueden estar en posición cis o trans uno con respecto al otro, y

- R1 y R2 independientemente uno del otro se seleccionan del grupo que consiste en R_e e hidrógeno, y
- R3 a R6 independientemente unos de otros se seleccionan del grupo que consiste en R_f e hidrógeno, y

25 en la que el grupo R_f consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6, cicloalqueno C3 a C6 y alqueno C2 a C6 y el grupo R_e consiste en alquilo C1 a C6, cicloalquilo C3 a C6 y alqueno C2 a C6, con las condiciones de que al menos un radical de R1 y R2 se selecciona de alqueno C2 a C6, y de que la suma total de átomos de carbono en todos los radicales R1 a R6 en el derivado de ciclohexano de fórmula 1 puede solo adoptar un valor numérico entero de 2 a 20,

30 por la reacción de un derivado de ciclohexano de la fórmula correspondiente 2a, 2b o 2c



(fórmula 2a, 2b, 2c)

con al menos un alquino C2 a C6, en la que, en el derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c,

- R3 a R6 independientemente unos de otros se seleccionan del grupo que consiste en Rf e hidrógeno,
- R11 y R12 son hidrógeno o un grupo Re, en la que al menos uno de los radicales, R11 y/o R12, es hidrógeno,

5 en la que los grupos Re y Rf consisten en alquilo C1 a C6, alquenilo C2 a C6, cicloalquilo C3 a C6 y cicloalquenilo C3 a C6,

en la que los radicales R11, R12, R3 a R6 y el alquino se seleccionan de tal manera que la suma total de átomos de carbono en todos los radicales R1 a R6 en los compuestos resultantes de fórmulas 1a, 1b y/o 1c representa un valor numérico entero de 2 a 20;

10 y
b) en una segunda etapa de reacción, convirtiendo el derivado de ciclohexano obtenido en la primera etapa de reacción, por hidrogenación usando hidrógeno, en un derivado correspondiente de ciclohexano con una estructura de acuerdo con la fórmula 1a, 1b o 1c.

La definición de los radicales R1 a R6 y también los radicales R11 y R12 es como se ha definido anteriormente.

15 Con respecto a la etapa a) en este procedimiento, los comentarios hechos anteriormente con respecto a la reacción del compuesto de fórmulas 2a, 2b y/o 2c con el alquino C2 a C6 con respecto a los reactantes, productos y condiciones de reacción se aplican de la misma manera. De manera similar, con respecto a la etapa b) de este procedimiento, los comentarios hechos anteriormente con respecto a la reacción del compuesto de fórmulas 3a, 3b y/o 3c con hidrógeno con respecto a los reactantes, productos y condiciones de reacción se aplican de la misma manera.

20 Este procedimiento es adecuado más particularmente para preparar un derivado de ciclohexano de fórmula 1a en el que R1 y R2 son etilo. En este caso un compuesto de la fórmula general 2a en el que R11 y R12 son hidrógeno se hace reaccionar con etino para dar un compuesto de la fórmula general 1aa en el que R1 y R2 son vinilo, y este compuesto se hidrogena con hidrógeno. Este procedimiento es especialmente adecuado para preparar un derivado de ciclohexano de fórmula 1a en el que R1 y R2 son etilo y R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno. En este caso, un compuesto de la fórmula general 2a en el que R11 y R12 son hidrógeno y R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno se hace reaccionar con etino para dar un compuesto de la fórmula general 1aa en el que R1 y R2 son vinilo y R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno, y este compuesto se hidrogena con hidrógeno.

30 Una ventaja particular de la combinación de los dos procedimientos de preparación de la presente divulgación es la posibilidad de una reacción en dos etapas en sucesión directa, preferentemente sin purificación entremedias y más preferentemente en el mismo recipiente de reacción. La purificación real de los productos para eliminar los remanentes de los materiales de reacción tales como el catalizador y cualquier resto de reactantes tiene lugar solo al final de la segunda reacción: se ahorra una etapa de purificación, lo que implica un ahorro de tiempo, energía, recipientes del reactor, capacidad del reactor, tiempo de destilación y aparato de destilación, y por lo tanto un enorme ahorro de costes.

35 Si los reactantes sin reaccionar de la primera etapa de reacción y/o la segunda etapa de reacción están todavía presentes, pueden fácilmente ser sometidos de nuevo en su totalidad, sin separación, a la primera, segunda o primera y luego segunda etapas de reacción. Esto también supone un ahorro sobre la posterior purificación y por lo tanto en los costes.

40 Es simplemente aconsejable separar las materias primas volátiles - alquino y/o hidrógeno- antes de que se lleve a cabo otra reacción. Sin embargo, también es posible no separar estas materias primas completamente antes de otra reacción.

45 Una ventaja particular surge de la volatilidad de los reactivos de alquino, tales como el etino, más particularmente, y como el reactivo de hidrógeno, que después de la alquenilación se puede eliminar completamente o casi completamente del producto reduciendo la presión en el espacio de reacción y simplemente lavándolo con gas inerte. Como resultado, es posible proporcionar sustancias de pureza elevada.

Se consigue también una pureza elevada de acuerdo con la presente divulgación mediante la preparación de

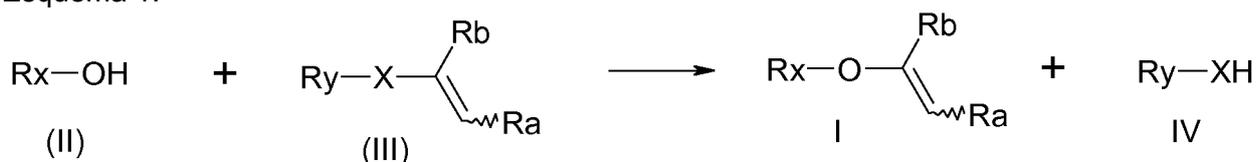
derivados de ciclohexano por el procedimiento de la presente divulgación de la secuencia directa de alquenilación y posterior hidrogenación sin purificación de los productos entremedias.

En este sentido, es posible, por ejemplo, obtener los monoetil y dietil éteres en una pureza muy elevada a partir de los monovinil y divinil éteres mediante la reducción con hidrógeno, y obtener los monovinil y divinil éteres mediante la alquenilación de los dioles con etino. La combinación de estas dos etapas de reacción, como una secuencia directa formada por alquenilación y posterior hidrogenación, es una realización particularmente preferida de la presente divulgación. Una sustancia de "pureza elevada" en el sentido de la presente divulgación es una sustancia que tiene un contenido de al menos 97 por ciento, preferentemente al menos 98 por ciento, más preferentemente al menos 99 por ciento, muy preferentemente al menos 99,5 por ciento, y más particularmente al menos 99,7 por ciento, tal como, por ejemplo, 99,9 o 99,95 por ciento y superior.

Por consiguiente, se prefiere particularmente la preparación de monoetil y dietil éteres de fórmulas 1aa, 1bb y 1cc por vinilación simple o doble del monol o del diol, respectivamente, de fórmulas 2a, 2b y/o 2c con etino, y la posterior reducción directa de los vinil éteres obtenidos en la primera etapa, usando hidrógeno, sin purificación de los productos entremedias.

Otro procedimiento de preparación de acuerdo con la presente divulgación es la transalquenilación, en la que un grupo alquenilo se transfiere desde un compuesto donante de alquenilo a un alcohol. Esto se realiza mediante la reacción de un derivado de ciclohexano de la fórmula general 2a, 2b o 2c, como se ha definido anteriormente, con un compuesto donante de alquenilo, es decir, un compuesto que tiene al menos un grupo alquenilo C2 a C6, que está enlazado por medio de uno de sus átomos C olefínicos o un átomo de nitrógeno, con el grupo alquenilo C2 a C6 siendo más particularmente un grupo vinilo. Esta reacción se muestra en forma de diagrama en el esquema 1 a continuación, con el compuesto III siendo el compuesto donante de alquenilo y el compuesto II el derivado de ciclohexano de fórmula general 2a, 2b o 2c:

Esquema 1:



En el esquema 1 Rx-O en la fórmula I y fórmula II representa un radical derivado de un derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c. Ra y Rb representan independientemente uno del otro hidrógeno o alquilo C1-C4, por ejemplo, metilo, con el número total de carbonos en Ra y Rb siendo 0, 1, 2, 3 o 4. más particularmente Ra y Rb representan hidrógeno. En la fórmula III y IV, respectivamente, Ry-X representa un radical derivado de un éter, éster, amida o lactama. más particularmente, X representa O o N-Rz. Ry representa, por ejemplo, radical hidrocarburo alifático o cicloalifático, por ejemplo, alquilo que tiene preferentemente 2 a 6 átomos C, formilo o alquilcarbonilo C1 a C6 tal como acetilo o propionilo, para un radical alquilcarbonilo C1 a C6 sustituido por un grupo C(O)ORq o para un radical de fórmula $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{-Rq}$, en la que k es 2 a 10 y Rq representa un radical C(Rb)=CHRa. Rz representa hidrógeno o alquilo C1 a C4 o Rz, junto con Ry y el átomo de nitrógeno, forma un radical N-lactamilo que tiene preferentemente 3, 4 o 5 átomos C como miembros del anillo, por ejemplo, un radical pirrolidin-2-on-1-ilo. Los compuestos donantes de alquenilo preferidos de fórmula III son isopropil vinil éter, isobutil vinil éter, dietilenglicol divinil éter, formato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, adipato de divinilo, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil-N-metilformamida y N-vinil-N-metilacetamida.

La reacción del derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c con el compuesto donante de alquenilo puede tener lugar en analogía a procedimientos conocidos de las referencias, del tipo descrito, por ejemplo, en los documentos WO 2011/139360, WO 2011/139361, EP 538685 y McKeon y col., Tetrahedron 28 (1972) págs. 227-283.

Hablando de manera general, el compuesto donante de alquenilo se usa al menos en una cantidad estequiométrica, basándose en el derivado de ciclohexano de fórmula general 2a, 2b o 2c. La relación molar de derivado de ciclohexano de fórmula general 2a, 2b o 2c al compuesto donante de alquenilo se encuentra preferentemente en el intervalo de 1:10 a 1:1.

La reacción del derivado de ciclohexano de fórmula general 2a, 2b o 2c con un compuesto donante de alquenilo tiene lugar típicamente en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados para este fin se conocen de los documentos WO 2011/139360, WO 2011/139361, EP 538685 y McKeon y col., Tetrahedron 28 (1972) págs. 227-283. Los catalizadores adecuados son sales de metales de transición, complejos de metales de transición, más particularmente, aquellos de paladio, platino, rutenio, rodio, iridio o mercurio, más particularmente, sales de paladio y complejos de paladio, y también bases. Se da preferencia a complejos de metales de transición, más particularmente, aquellos de los metales de transición anteriormente mencionados, especialmente de paladio, con ligandos monodentados, siendo ejemplos piridina, tri(alquil C2 a C4)fosfinas o trifenilfosfina, o con ligandos quelantes, siendo ejemplos N,N,N',N'-tetra(alquil C1 a C4)-alquilen-C2 a C4-diaminas tal como N,N,N',N'-tetrametil-1,2-etanodiamina, 2,2'-bipiridina y 2,2'-bipiridina sustituida, fenantrolina y fenantrolina sustituida, y también P,P',P',P'-tetrafenil-1,2-difosfinoetano. Se prefieren particularmente complejos de paladio con ligandos monodentados o

ligandos quelantes, más particularmente, complejos de paladio(II), por ejemplo, complejos de diacetato, más preferentemente, complejos de paladio(II) con ligandos quelantes, especialmente con fenantrolina, fenantrolina sustituida, N,N,N',N'-tetrametil-1,2-etanodiamina, 2,2'-bipiridina o P,P',P',P'-tetrafenil-1,2-difosfinoetano, por ejemplo, los complejos de diacetato de paladio (II) correspondientes con uno de los ligandos quelantes anteriormente mencionados. Las bases preferidas son hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, los alcóxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos y los carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, y también las aminas terciarias tales como las bases trietilamina y piridina tales como dimetilaminopiridina. El catalizador se usa típicamente en una cantidad de 0,01 a 10 % molar, más particularmente en una cantidad de 0,05 a 5 % molar y especialmente en una cantidad de 0,1 a 1 % molar, basándose en el derivado de ciclohexano de fórmulas 2a, 2b y/o 2c.

En una realización preferida del procedimiento, un derivado de ciclohexano de fórmulas 1aa, 1 bb y/o 1cc se prepara reaccionando un derivado de ciclohexano de fórmulas generales 2a, 2b o 2c, como se ha definido anteriormente, con un compuesto donante de alqueno y sometiendo después a hidrogenación con hidrógeno. Este procedimiento es adecuado más particularmente para preparar un derivado de ciclohexano de fórmulas 1a en el que R1 y R2 son etilo, en cuyo caso un compuesto de fórmula general 2a en el que R11 y R12 son hidrógeno se hace reaccionar con un compuesto donante de vinilo, es decir, un compuesto donante de alqueno cuyo grupo alqueno es un grupo vinilo, para dar un compuesto de fórmula general 1aa en el que R1 y R2 son vinilo, y este compuesto se hidrogena con hidrógeno.

La alquenilación con un compuesto donante de alqueno, por ejemplo, la preparación de ciclohexanodimetanol mono- y divinil éteres, se puede realizar de la siguiente manera:

En un matraz que se ha vuelto inerte con argón, se introduce ciclohexanodimetanol con 3 equivalentes de isobutil vinil éter y se derrite. El catalizador, por ejemplo, diacetato de fenantrolina-paladio (por ejemplo, en una cantidad de 0,01 a 1 % molar), se añade y la mezcla se calienta a reflujo (en el caso de las sustancias mencionadas, esto corresponde a aproximadamente 82 °C). Después de un tiempo de reacción desde aproximadamente 2 a 10 horas, la reacción se termina, y se lleva a cabo el enfriamiento a temperatura ambiente. Una purificación posible es, por ejemplo, la destilación usando columnas conocidas y rellenos de columnas si se desean productos de pureza más elevada.

Otro procedimiento de preparación de acuerdo con la presente divulgación es la transesterificación: en este, un grupo vinil éter es desplazado por un aldehído, que después escinde el agua y forma un nuevo, diferente grupo alqueno. Para ello, el aldehído debe tener un átomo de hidrógeno abstraible sobre el átomo de carbono adyacente al grupo carbonilo.

Se encuentra también incluido en la presente divulgación el uso de nuevos bis(hidroximetil)ciclohexanos que se preparan por síntesis habituales de éter conocidas por la persona experta en la materia: para preparar los bis(hidroximetil)ciclohexanos de acuerdo con la presente divulgación, es posible, por ejemplo, continuar directamente, por ejemplo, los procedimientos de preparación del documento JP 11-071312 A, en los párrafos de la descripción [0012] a [0026] y también los ejemplos en los párrafos [0030] a [0087], del documento JP 11-029512 A1, párrafos [0015] a [0071], del documento JP 11-035969 A, párrafos [016] a [0018] y [0022] a [0038], y también de acuerdo con el conocimiento general del especialista, por ejemplo, para dar los diéteres correspondientes continuando con una posterior eterificación de acuerdo con la reacción de Williamson, y otras reacciones catalizadas por metales y mediadas por metales.

Las sustancias de acuerdo con la presente divulgación tienen en particular propiedades sensoriales ventajosas, en particular, olor.

De esta manera, las sustancias de acuerdo con la presente divulgación tienen los siguientes olores:

Compuesto A (Ejemplo de referencia; fórmula 1a: R1 es vinilo, R2 a R6 son hidrógeno, mezcla cis/trans con una relación cis/trans de 30:70): pera, cumarina, afrutado-floral, un poco verde

Compuesto B (ejemplo de referencia; fórmula 1a: R1 y R2 son vinilo, R3 a R6 son hidrógeno, mezcla cis/trans con una relación cis/trans de 30:70): afrutado-dulce, pera con notas de cumarina

Compuesto I (fórmula 1 a: R1 is etilo, R2 is etilo, R3 a R6 son hidrógeno, mezcla cis/trans con una relación cis/trans de 30:70): verde, acuoso, cumarina, un poco tipo ozono y que recuerda lejanamente al mentofurano

Compuesto I-trans (fórmula 1 a: R1 is etilo, R2 is etilo, R3 a R6 son hidrógeno, mezcla cis/trans con fracción trans superior al 95 %): débil, baja intensidad de olor hacia verde, cumarina, olor muy tenue tipo ozono

Las mezclas cis/trans resultantes tienen un olor menos intenso que las mezclas que comprenden una fracción superior del compuesto cis. Los compuestos cis puros huelen muy intensamente.

Sorprendentemente, las mezclas que comprenden fracciones superiores del compuesto trans tienen un olor menos pronunciado. En particular, el compuesto trans de estructura I (estructura "I-trans") tiene un olor menos preciso. La estructura I-trans tiene propiedades de disolución excepcionales, particularmente para ingredientes habituales en preparaciones que contienen fragancias.

Impresiones intensivas de olor deben ser entendidas como significando aquellas propiedades de compuestos químicos aromáticos que permiten una percepción precisa incluso en concentraciones en espacios de gas muy bajos. La intensidad puede ser comprobada por medio de la determinación del valor umbral. Un valor umbral es la concentración de una sustancia en el espacio de gas relevante a la cual puede seguir siendo percibida una impresión de olor por un panel de ensayo representativo, aunque ya no tenga que ser definida. La clase de sustancia conocida probablemente como una de las más intensas en olor, es decir, aquellas con valores umbral muy bajos, son los trioles, cuyo valor umbral está en el intervalo ppb/cbm. El objetivo es la búsqueda de nuevas sustancias químicas aromáticas para encontrar sustancias con valor umbral lo más bajo posible para permitir la concentración de uso lo más baja posible. Cuanto más se aproxima a este objetivo, más se habla de sustancias olorosas "intensivas" o sustancias químicas aromáticas.

"Propiedades sensoriales ventajosas" es una expresión hedónica que describe la agradabilidad y precisión de una impresión olorosa transportada por una sustancia química aromática.

"Agradabilidad" y "precisión" son términos que son familiares para una persona experta en la técnica, un perfumista. Agradabilidad se refiere generalmente a una buena impresión sensorial, provocada de manera espontánea y percibida positivamente. Sin embargo, "agradable" no tiene que ser sinónimo de "dulce". "Agradable" puede también describir el olor de almizcle o sándalo.

"Precisión" se refiere generalmente a una impresión sensorial provocada espontáneamente que - para el mismo panel de ensayo - provoca un recuerdo reproducible idéntico de algo específico.

Por ejemplo, una sustancia puede tener un olor que recuerda espontáneamente al de una "manzana": el olor sería por tanto precisamente a "manzana". Si este olor a manzana fuera muy bueno porque el olor recuerda, por ejemplo, al de una manzana dulce, totalmente madura, el olor se denominaría "agradable". Sin embargo, el olor de una manzana típicamente ácida puede también ser preciso. Si ambas reacciones surgen al oler la sustancia, en el ejemplo, por tanto, un olor a manzana agradable y preciso, entonces esta sustancia tiene propiedades sensoriales particularmente ventajosas.

La expresión "propiedades de disolución excepcionales" se refiere a la solubilidad y también a la solubilización en la aplicación de perfumería, es decir, tanto en el aceite perfumado mismo, como también en la matriz de aplicación, tal como jabones, cremas, desodorantes y otros. Las propiedades de disolución "excepcionales" están presentes, por ejemplo, si prácticamente todas las sustancias habituales que se pueden usar en tales formulaciones son solubles en el disolvente. Las propiedades de disolución "buenas" están presentes si prácticamente todas las sustancias importantes que se usan en dichas formulaciones son solubles en este disolvente. Las propiedades de disolución "moderadas" están presentes si solo una fracción pequeña de las sustancias importantes es soluble o dispersable. Dichas sustancias, su importancia y también el ensayo de la solubilidad en los disolventes se conocen por la persona experta en la materia.

Por consiguiente, las sustancias de olor intenso o preciso de la presente divulgación son adecuadas para su uso como fragancia. Los campos de aplicación adecuados son todas las aplicaciones en las que se desea un cierto olor, sea para enmascarar olores desagradables o para generar un cierto olor o ciertas notas de olor en una manera específica.

Las sustancias menos olorosas o de olor menos preciso de acuerdo con la presente divulgación son igualmente adecuadas para su uso como auxiliares de formulación para preparaciones que contienen fragancias.

Los campos típicos de aplicación son por tanto en cada caso detergentes para lavado de ropa y de limpieza, preparaciones de fragancias para el cuerpo humano o animal, para habitaciones tales como cocinas, habitaciones húmedas, automóviles o vehículos de carga pesada, para plantas naturales o artificiales, para ropa, para calzado y para plantillas para calzado, para artículos de mobiliario, para alfombras, para humidificadores de aire y ambientadores, para cosméticos tales como perfumes, pomadas, cremas, geles, champús, jabones y también polvos, para alimentos y suplementos alimenticios, y también para productos farmacéuticos y dispositivos médicos tales como vendajes, calcetines, pañales, aerosoles y plantillas.

Las aplicaciones preferidas son el campo de detergentes y limpiadores, preparaciones de fragancias para el cuerpo humano o animal, para habitaciones para ropa, para calzado y para plantillas para calzado, para humidificadores de aire y ambientadores y para cosméticos tales como perfumes. Se da preferencia particular al uso en detergentes y limpiadores, y también en perfumes. Se da preferencia particular al uso en perfumes.

Las sustancias de acuerdo con la presente divulgación, en particular las sustancias olorosas más intensas, se pueden usar en mezclas conocidas y composiciones como sustancia individual o como una mezcla de dos o más sustancias de acuerdo con la presente divulgación en las cantidades habituales para las fragancias.

Las sustancias de acuerdo con la presente divulgación, en particular, las sustancias olorosas de baja intensidad, se pueden usar en mezclas y composiciones conocidas como sustancias individuales o como una mezcla de dos o más sustancias de acuerdo con la presente divulgación en las cantidades habituales para los auxiliares de formulación.

Los derivados de ciclohexano de fórmulas 1a, 1b y/o 1c para su uso de acuerdo con la presente divulgación como sustancias aromáticas tienen un efecto denominado acelerador para otras fragancias. Son por tanto adecuados como aceleradores para otras muchas fragancias.

Efecto acelerador significa que las sustancias aumentan e intensifican, en formulaciones de perfumería, la impresión global de la mezcla. En el intervalo de la menta, por ejemplo, se sabe que el mentil metil éter intensifica las mezclas de perfumería o de sabor de aceites de hierbabuena y particularmente en notas elevadas aporta una percepción considerablemente más intensa y más compleja aunque el éter mismo, siendo una sustancia pura, no desarrolla

ningún olor intenso. Los efectos aceleradores son particularmente deseados cuando se requieren aplicaciones caracterizadas por notas elevadas en las que la impresión del olor debe ser transportada particularmente rápida e intensamente, por ejemplo, en desodorantes, ambientadores o en el sector de los sabores en chicles.

5 Las sustancias de acuerdo con la presente divulgación, especialmente en composiciones florales y también en formulaciones de menta, tienen un efecto acelerador de este tipo.

Para efecto acelerador de este tipo en composiciones florales o por el contrario en composiciones de menta, los compuestos de acuerdo con la presente divulgación se usan generalmente en una fracción de 0,1-20 % en peso de la mezcla total, preferentemente, 0,5 a 5 %, con una cantidad desde 0,6 a 3 % siendo particularmente adecuada.

10 La presente divulgación incluye también combinaciones odorizantes que comprenden al menos un derivado de ciclohexano para su uso de acuerdo con la presente divulgación de acuerdo con la fórmula 1a, 1b o 1c, más particularmente al menos uno de los derivados de ciclohexano que se consideran preferidos y que tienen una estructura de acuerdo con la fórmula 1a, 1b o 1c, como componente A, y también al menos un compuesto adicional conocido como odorizante o sustancia aromática, como componente B, tal como, por ejemplo, uno o más de los siguientes compuestos B1 a B11:

- 15 B1: metil dihidrojasmonato (por ejemplo, hediona),
 B2: 4,6,6,7,8,8-hexametil-1,3,4,6,7,8-hexahidrociclopenta[g]benzopiran (por ejemplo, Galaxolide™),
 B3: 2-metil-3-(4-terc-butilfenil)propanal (Lysmeral™),
 B4: 2-metil-3-(4-isopropilfenil)propanal (aldehído ciclamen),
 B5: 2,6-dimetil-7-octen-2-ol (dihidromircenol),
 20 B6: 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol (linalool),
 B7: 3,7-dimetil-trans-2,6-octadien-1-ol (geraniol),
 B8: 2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2-naftalenil metil cetona (Iso E Super™),
 B9: alfa-hexilcinamaldehído,
 B10: 3,7-dimetil-6-octen-1-ol (citronelol),
 25 B11: alfa- o beta- o delta-damascona.

En una realización preferida una combinación de odorizante de este tipo comprende como componente A al menos un derivado de ciclohexano para su uso de acuerdo con la presente divulgación y teniendo la estructura de la fórmula 1a, más particularmente un derivado de ciclohexano de fórmula 1a en el que R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno, y especialmente un derivado de ciclohexano de fórmula 1a en la que R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno R1 y R2 son idénticos o diferentes e independientemente uno del otro son alquilo C2 a C6 o alqueniilo C2 a C6, y también al menos uno de los compuestos anteriormente mencionados B1 a B11. En una realización específica, una composición odorizante de este tipo comprende como componente A un derivado de ciclohexano con una estructura de fórmula 1a en la que R3, R4, R5 y R6 son hidrógeno. y R1 y R2 son etilo y también, como componente B, al menos uno de los compuestos anteriormente mencionados B1 a B11.

35 Las formulaciones adecuadas de sustancias olorosas son, por ejemplo, las formulaciones desveladas en el documento JP 11-071312 A, párrafos [0090] a [0092]. Las formulaciones del documento JP 11-035969 A, párrafos [0039] a [0043] son también igualmente adecuadas.

Con las sustancias de acuerdo con la presente divulgación, un efecto acelerador es posible dependiendo de la composición de las preparaciones.

40 Las ventajas particulares de las sustancias encontradas son la fácil accesibilidad sintética, en particular, de los vinil éteres, etil éteres, dietil éteres, isopropenil éteres, diisopropenil éteres, isopropil éteres y diisopropil éteres, la falta de toxicidad en particular de los dietil éteres, isopropenil éteres, diisopropenil éteres, isopropil éteres y diisopropil éteres, y también las sorprendentes propiedades disolventes en particular de los dietil éteres.

45 De ventaja particular son el olor de baja intensidad y las propiedades de disolución excepcionales de trans-1,4-bis(etoximetil)ciclohexano.

Además, las notas a aromas frutales de las fragancias encontradas son particularmente ventajosas. "Notas frutales" son aquellas impresiones olorosas que proporcionan al complejo impresiones sensoriales de frutas maduras.

50 Ventajas particulares de los procedimientos de preparación son la elevada pureza de los productos, que puede lograrse muy fácilmente - particularmente directamente del recipiente de reacción sin los procedimientos de separación complejos. Esto es particularmente importante porque incluso las concentraciones más bajas de una sustancia pueden tener una fuerte influencia en el olor y la toxicología.

Estas impurezas son de importancia particular cuando tienen un valor umbral bajo (véase anteriormente) y pueden por lo tanto provocar una nota incorrecta en las concentraciones más bajas. Esto ocurre frecuentemente cuando se usan compuestos que contienen azufre o que contienen nitrógeno en las síntesis de sustancias químicas aromáticas.

55 La economía de átomos de los procedimientos de la preparación es igualmente ventajosa: todos los átomos de los reactantes usados se encuentran de nuevo en el producto después de la reacción. Ningún átomo es "desperdiciado" como un producto residual. Como resultado, no se produce ningún subproducto que tenga que ser separado. En particular, no se forman sales que tengan que ser separadas por etapas del procedimiento complejas tales como

filtración, decantación o centrifugación y, como una regla, que deban ser desechadas de una forma cara o compleja.

Los procedimientos de acuerdo con la presente divulgación, por consiguiente, son particularmente eficientes y particularmente económicos de realizar.

5 En particular, fue sorprendente que el monoetil éter de 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano sea inodoro. Esto era completamente inesperado en vista del estado de la técnica, en particular, de las divulgaciones japonesas citadas al principio que también incluyen este compuesto. En particular, esto fue también sorprendente puesto que el monovinil éter tiene un olor significativo.

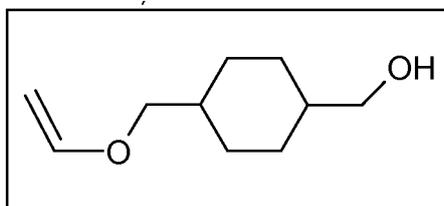
10 En particular, los diéteres de cadena corta, tal como, en particular, el dietil éter de 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, con énfasis particular, el compuesto trans, tienen buenas propiedades disolventes, prácticamente universales, para otras fragancias y otros ingredientes habituales en preparaciones que comprenden fragancias tales como, en particular, perfumes. Asimismo, estas sustancias son toxicológicamente aceptables y, además, también tienen una estabilidad muy elevada inesperada de los grupos éter.

15 Estas propiedades ventajosas toxicológicamente son aplicables naturalmente en particular solo para aquellas sustancias que no tienen un grupo olefínico directamente en el oxígeno de la función del éter. Las sustancias tales como los vinil éteres son naturalmente más reactivas y son por lo tanto también una norma que se debe observar más críticamente desde un aspecto toxicológico.

20 Las propiedades disolventes excepcionales y por lo tanto la idoneidad de los éteres de bis(hidroximetil)ciclohexanos, preferentemente de los diéteres de cadena corta, particularmente preferentemente de los dietil éteres y muy particularmente preferentemente del dietil éter de 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano como formulación auxiliar para preparaciones que contienen fragancias, particularmente en el campo de los detergentes para lavado de ropa y de limpieza y de las preparaciones cosméticas, eran desconocidas y también completamente inesperadas basándose en los derivados de ciclohexano y sus propiedades conocidas hasta el momento.

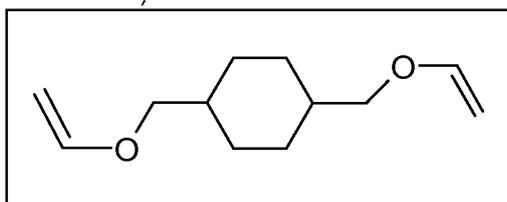
Ejemplos

Compuesto A (Ejemplo de referencia; relación cis/trans 30:70):



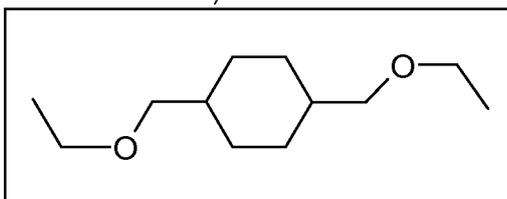
25

Compuesto B (ejemplo de referencia; relación cis/trans 30:70):



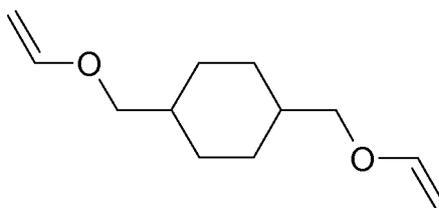
Compuesto I (relación cis/trans 30:70)

Compuesto I-trans (relación trans/cis > 95:5):



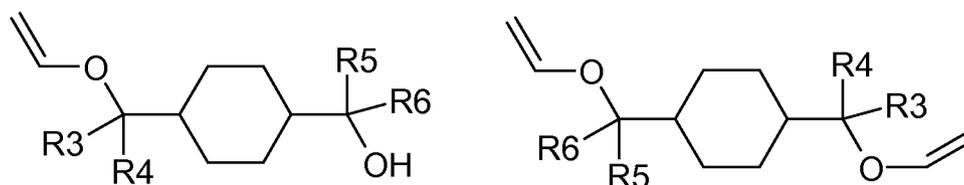
30

Procedimiento de síntesis para la preparación de ciclohexanodimetanol divinil éter (compuesto B)



5 En una autoclave de 20 L que se ha vuelto inerte con nitrógeno, se introdujeron 10,8 kg de ciclohexanodimetanol junto con 330 g de hidróxido de potasio, se derritió y calentó a una temperatura de 160 °C con agitación. Después se inyectó acetileno a una presión total de 20 bar y se aportó continuamente la cantidad de acetileno requerida para mantener la presión. Después de un tiempo de reacción de 9 h o una absorción de gas > 3000 L, la introducción de acetileno terminó, y se enfrió el aparato a temperatura ambiente, se descomprimió y se lavó con nitrógeno. El producto en bruto se analizó por cromatografía de gases y comprendió, de acuerdo con la evaluación del porcentaje del área, 0,2 % de material de partida, 2,9 % de ciclohexanodimetanol monovinil éter y 93,9 % de ciclohexanodimetanol divinil éter. Para purificar el producto en bruto, se destiló una cantidad parcial de 4 kg sobre una columna plateada de 100 cm, rellena con rellenos de Sulzer DX de 30 mm, a una presión de 10 mbar y una temperatura de la parte inferior de 130 °C. Durante esto, 2,6 kg de divinil éter se obtuvieron en una pureza de más del 98 %, que corresponde a un rendimiento de destilación de 70 %.

10 Procedimiento de síntesis para la preparación de ciclohexanodimetanol mono- y divinil éteres y derivados (estructuras A y B)



15 En una autoclave de 20 L que se ha vuelto inerte con nitrógeno, se introdujeron 10,8 kg de ciclohexanodimetanol junto con 330 g de hidróxido de potasio y 1500 g de isopropanol y se calentó a una temperatura de 160 °C con agitación. Después se inyectó acetileno a una presión total de 20 bar y se aportó continuamente la cantidad de acetileno requerida para mantener la presión. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 3 h o una absorción de gas máxima de 1800 L, la introducción de acetileno terminó, y el aparato se enfrió a temperatura ambiente, se descomprimió y se lavó con nitrógeno. El producto en bruto se analizó por cromatografía de gases y comprendió, de acuerdo con la evaluación del porcentaje del área, en el caso de los compuestos en los que R3 a R6 son hidrógeno, 10,6 % de material de partida, 40,9 % de ciclohexanodimetanol monovinil éter, 37,4 % de ciclohexanodimetanol divinil éter. Para purificar el producto en bruto, se destiló una cantidad parcial de 3,5 kg sobre una columna plateada de 100 cm rellena con rellenos de Sulzer DX de 30 mm. Después de retirar el isopropanol, esto se realizó a una presión de 10 mbar y una temperatura de la parte inferior de 130-140 °C. Durante esto, 0,6 kg de monovinil éter se obtuvieron en una pureza > 98 %, que corresponde a un rendimiento de destilación de 40 %.

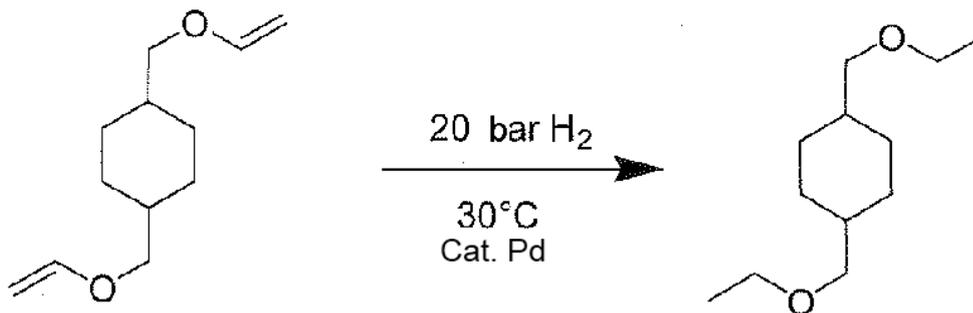
Síntesis de ciclohexanodimetanol monovinil éter: Destilación

Usado: 132 g

Fracción	Cantidad	Pureza de GC
1	13,1 g	96,5 %
2	44,3 g	99,0 %
3	36,3 g	99,2 %
4	19,0 g	99,1 %
Parte inferior	21,8 g	71,2%
Trampa fría:	0,6 g	

30 La síntesis y purificación de 1,2- y 1,3-ciclohexanodimetanol mono- y divinil éteres y de derivados sustituidos de 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol con al menos un radical de R3 a R6 no siendo hidrógeno puede tener lugar análogamente; en este caso, la cantidad molar correspondiente de ciclohexanodimetanol o su derivado se utiliza como material de partida.

35 Hidrogenación de ciclohexanodimetanol divinil éter (compuesto B) para la preparación de ciclohexanodimetanol dietil éter (compuesto I/I-trans)



- 5 Una autoclave de acero de 300 mL se rellenó con 150 g de ciclohexanodimetanol divinil éter, 10 g de catalizador H0-22 (paladio en un óxido de aluminio) se colocaron en un cesto suspendido dentro de la autoclave. La hidrogenación se realizó a 30 °C y 20 bar de hidrógeno durante 12 horas con agitación (700 rpm). Durante esto, se inyectaron 34,8 litros de hidrógeno. La absorción de hidrógeno se detuvo después de justo 10 horas. La autoclave se enfrió y se descomprimió, el producto se filtró y dio 130 g de un líquido transparente, cuya pureza, de acuerdo con GC, fue 98,0 %. Mediante la destilación, fue posible obtener fracciones con una pureza de 99,7 % (GC) (punto de ebullición 98 °C a 4 mbar).

Síntesis de ciclohexanodimetanol dietil éter: Destilación

- 10 Usado: 130 g

Fracción	Cantidad	Pureza de GC
1	9,5 g	99,4 %
2	46,2 g	99,6 %
3	42,7 g	99,7 %
4	9,6 g	99,7 %
Parte inferior	19,0 g	87,4 %

Trampa fría: 0,6 g

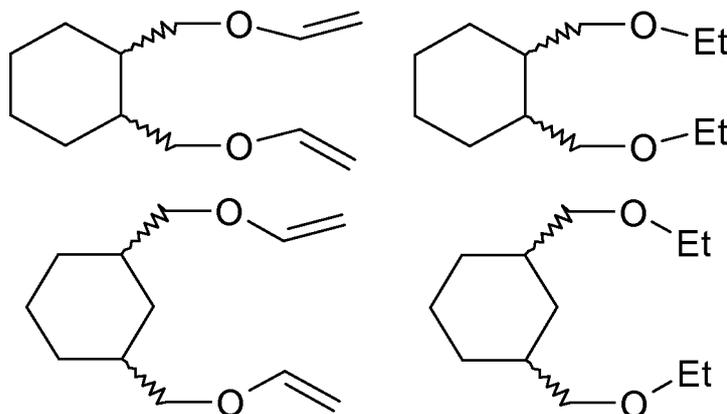
- 15 La síntesis y purificación de 1,2- y 1,3-ciclohexanodimetanol mono- y divinil éteres y de derivados sustituidos de 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol con al menos un radical de R3 a R6 no siendo hidrógeno puede tener lugar análogamente; en este caso, la cantidad molar correspondiente de ciclohexanodimetanol o derivado se utiliza como material de partida.

Las síntesis son conocidas por la persona experta en la materia del estado de la técnica y/o se pueden realizar sin conocimiento adicional inventivo de acuerdo con las vías de síntesis conocidas y también las vías de síntesis desveladas en el presente documento.

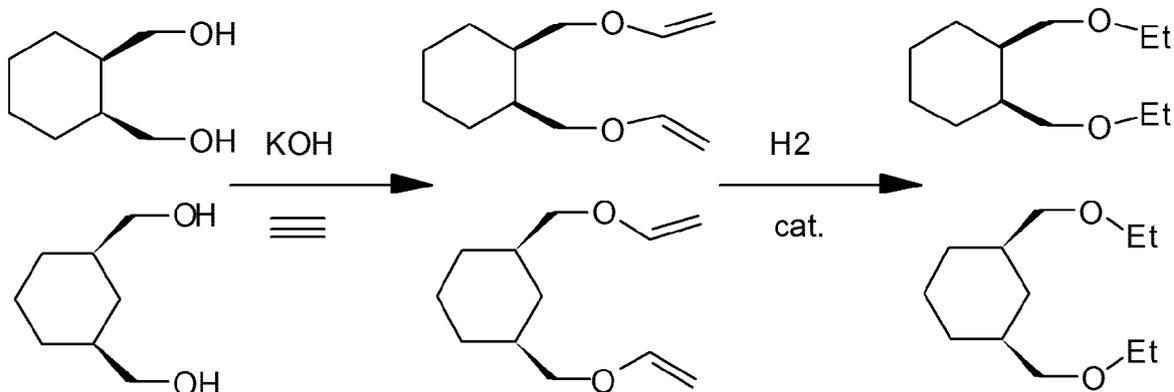
Otras vías de síntesis (para el procedimiento, véanse instrucciones anteriormente)

- 20 Vías de síntesis para dar dietil y divinil éteres de 1,2- y 1,3-ciclohexanodimetanol: Éteres de 1,2- y 1,3-ciclohexanodimetanol: vinilo, etilo; isómeros cis-trans; los divinil éteres se pueden aislar en pureza elevada

Estructuras específicas:

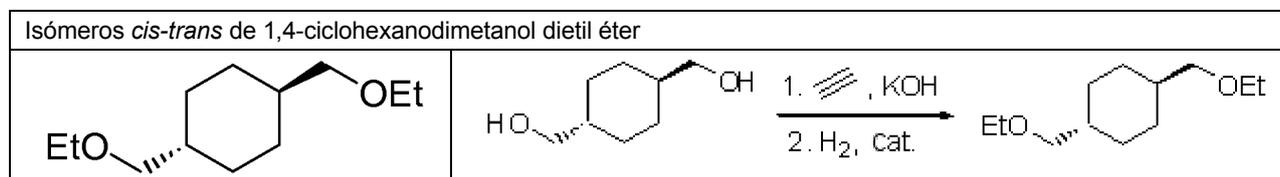


Vías de síntesis:



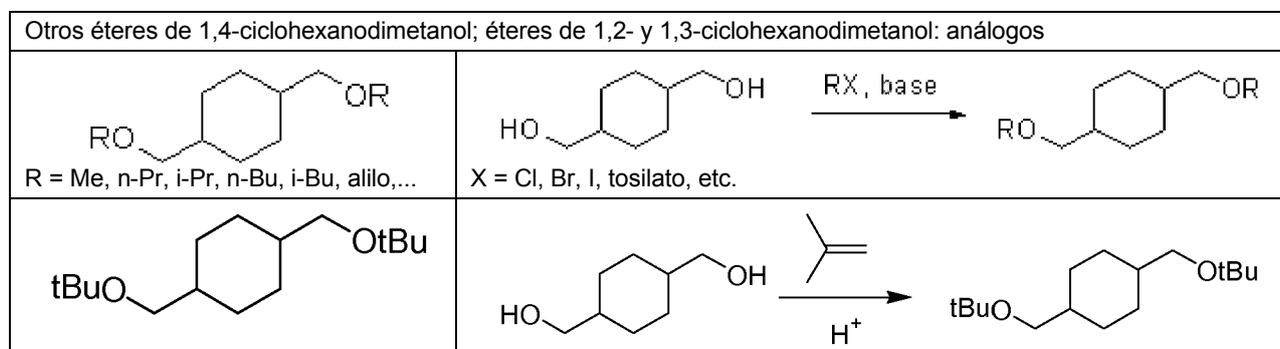
La preparación de los demás alquencil éteres con alquencil C3 a C6 tiene lugar análogamente a esto.

Vía de síntesis para 1,4-ciclohexanodimetanol dietil éter (estructuras I y I-trans)



- 5 La preparación de otros alquencil éteres de acuerdo con la presente divulgación con alquencil C3 a C6 tiene lugar análogamente a ello.

Vías de síntesis para éteres no vinílicos de acuerdo con la presente divulgación (procedimiento de acuerdo con el conocimiento general de un especialista):



Síntesis de *trans*-1,4-ciclohexanodimetanol dietil éter (estructura I-trans) (fracción *trans* mayor que 95 %):

- 10 1. Vinilación de *trans*-1,4-ciclohexanodimetanol



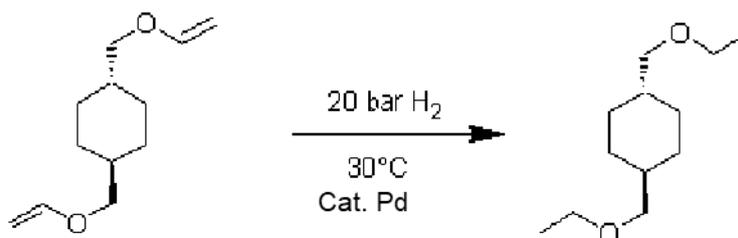
En un matraz de 250 mL, 120 g de *trans*-1,4-ciclohexanodimetanol se introdujeron junto con 3,6 g de hidróxido de potasio, se derritió y calentó a una temperatura de 180 °C con agitación. La mezcla se vertió caliente en una autoclave de 0,3 L que se volvió inerte con nitrógeno y la temperatura se ajustó a 160 °C. Se inyectó después acetileno a una presión total de 19 bar, y se aportó continuamente la cantidad de acetileno requerida para mantener la presión. Después de un tiempo de reacción de 23 h o una absorción de gas de 33 L, la introducción de acetileno

15

terminó, y el aparato se enfrió a temperatura ambiente, se descomprimió y se lavó con nitrógeno. El producto en bruto se analizó por cromatografía de gases y comprendió, de acuerdo con la evaluación del porcentaje del área, 99,8 % de *trans*-1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter y en cada caso <0,1 % de material de partida y monovinil éter. Para la purificación, el producto en bruto se destiló a una presión de 1 mbar y una temperatura de la parte inferior de 96 °C. Durante esto, se obtuvieron 130 g de divinil éter en una pureza de más del 99 %, que corresponde a un rendimiento del 80 %.

5

2. Hidrogenación de *trans*-1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter



Una autoclave de acero de 300 mL se rellenó con 120 g de ciclohexanodimetanol divinil éter y se colocaron 8 g de catalizador H0-22 (paladio en un óxido de aluminio) en un cesto suspendido dentro de la autoclave. La hidrogenación se realizó a 30 °C y 20 bar de hidrógeno durante 10 horas con agitación (700 rpm). Durante esto, se inyectaron 27,8 litros de hidrógeno. La autoclave se enfrió y se descomprimió, y el producto se filtró y dio 130 g de un líquido transparente, cuya pureza fue 98,1 % de acuerdo con GC. Mediante la destilación, fue posible obtener fracciones con una pureza del 99,9 % (GC) (punto de ebullición: 91 °C a 2 mbar).

10

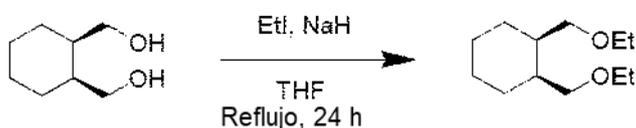
15 3. Destilación:

Usado: 110 g

Fracción	Cantidad	Pureza de GC
1	5,6 g	99,36 %
2	7,0 g	99,93 %
3	4,5 g	99,94 %
4	54,2 g	99,91 %
5	9,1 g	99,68 %
6	19,8 g	99,68 %
7	4,9 g	99,10 %
Parte inferior	3,8 g	67,74 %

Trampa fría: 0,6 g

Síntesis de *cis*-1,2-ciclohexanodimetanol dietil éter



20 Hidruro de sodio (2,5 g, 62 mmol) se introdujo como una suspensión con 60 % de resistencia (% en peso) en aceite mineral en un matraz de 250 ml y se lavó dos veces con tetrahidrofurano (THF). Se añadió *cis*-1,2-ciclohexanodimetanol (9,0 g, 62 mmol), disuelto en 15 ml de THF, y se añadió lentamente gota a gota yoduro de etilo (19,3 g, 124 mmol), disuelto en 15 ml de THF. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 24 horas. Después del enfriamiento, se añadieron 90 ml de éster acético y 15 ml de agua. La fase orgánica se lavó tres veces con 50 ml de solución de cloruro sódico. La fase orgánica se secó después sobre sulfato de sodio y se purificó por destilación. Esto dio 10,6 g de un líquido amarillo pálido.

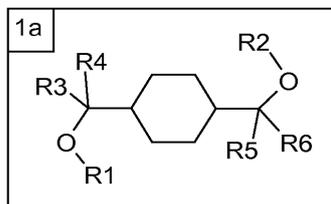
25

Se analizó el producto por cromatografía de gases y comprendió, de acuerdo con la evaluación del porcentaje del área, 91 % de *cis*-1,2- ciclohexanodimetanol dietil éter, 5 % de monoetil éter, y otras impurezas, que en cada caso corresponden a menos del 1 %. Esto corresponde a un rendimiento de aproximadamente 78 %.

30 La purificación se produce por destilación análogamente a los ejemplos precedentes.

REIVINDICACIONES

1. Un derivado de ciclohexano con una estructura de acuerdo con la fórmula 1a



(fórmula 1a)

en la que los sustituyentes sobre el anillo de ciclohexilo pueden estar en posición cis o trans uno respecto al otro con una relación cis/trans de al menos 70/30, en la que R1 y R2 se seleccionan de alquilo C2 a C4 y R3 a R6 son hidrógeno.

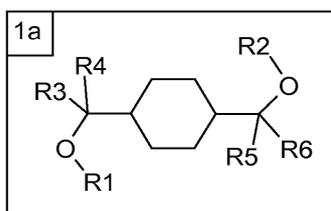
5

2. Un derivado de ciclohexano de acuerdo con la reivindicación 1 seleccionado de 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano, 1,4-bis(n-propoximetil)ciclohexano, 1,4-bis(isopropoximetil)ciclohexano y 1,4-bis(terc-butoximetil)ciclohexano, que tiene una relación cis/trans de al menos 70/30.

3. Un derivado de ciclohexano de acuerdo con la reivindicación 1 seleccionado de 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano, que tiene una relación cis/trans de al menos 70/30.

10

4. El uso de un derivado de ciclohexano con una estructura de acuerdo con la fórmula 1a



(fórmula 1a)

en la que los sustituyentes sobre el anillo ciclohexilo pueden estar en posición cis o trans uno con respecto al otro, y en la que R1 y R2 se seleccionan de alquilo C1 a C4 y R3 a R6 son hidrógeno, como una fragancia, como un aroma o como un agente de formulación en preparaciones que comprenden fragancias y/o aromas.

15

5. El uso según la reivindicación 4 en detergentes para lavado de ropa y otros detergentes, preparaciones cosméticas, artículos de higiene perfumados, alimentos, suplementos alimenticios, dispensadores de fragancias, perfumes, preparaciones farmacéuticas, composiciones protectoras de cultivos.

6. El uso de un derivado de ciclohexano de acuerdo con las reivindicaciones 4 y 5 como un agente de formulación en preparaciones que comprenden fragancias y/o aromas.

20

7. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que R1 y R2 son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o terc-butilo.

8. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que R1 y R2 tienen la misma definición.

9. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que R1 y R2 son etilo y R3 a R6 son hidrógeno.

25

10. El uso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el derivado de ciclohexano se selecciona de 1,4-bis(metoximetil)ciclohexano, 1,4-bis(etoximetil)ciclohexano, 1,4-bis(n-propoximetil)ciclohexano, 1,4-bis(isopropoximetil)ciclohexano y 1,4-bis(terc-butoximetil)ciclohexano.

11. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en el que la relación cis/trans tiene un valor de al menos 70:30.

30

12. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en el que la relación trans/cis tiene un valor al menos 70:30.