



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: C 07 C 49/21
A 61 K 7/46
C 11 B 9/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



FASCICULE DU BREVET A5

(11)

639 060

(21) Numéro de la demande: 4348/79

(73) Titulaire(s):
Kao Soap Company, Limited, Chuo-ku/Tokyo
(JP)

(22) Date de dépôt: 09.05.1979

(30) Priorité(s): 10.05.1978 JP 53-55267

(72) Inventeur(s):
Naotake Takaishi, Haga-gun/Tochigi-ken (JP)
Yoshiaki Inamoto, Utsunomiya-shi/Tochigi-ken
(JP)
Masamoto Matsukane, Funabashi-shi/Chiba-ken
(JP)

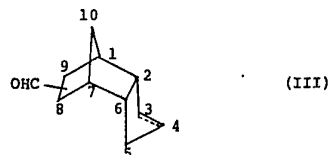
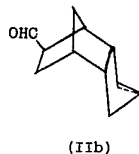
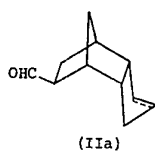
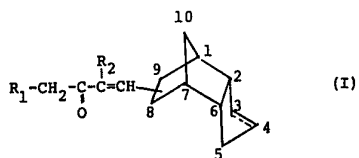
(24) Brevet délivré le: 31.10.1983

(45) Fascicule du brevet
publié le: 31.10.1983

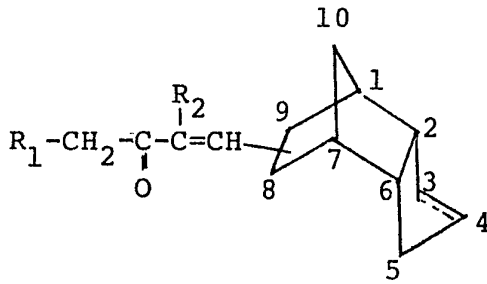
(74) Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

(54) Cétone tricyclique alpha-beta-insaturée.

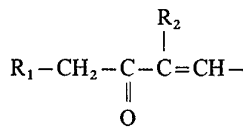
(57) Les composés de formule I possèdent une odeur de bois et iris et sont utilisés dans la parfumerie. On peut les préparer par condensation aldolique d'un composé de formule III avec un composé de formule II.



REVENDEICATIONS

1. Cétone tricyclique α,β -insaturée de formule (I)

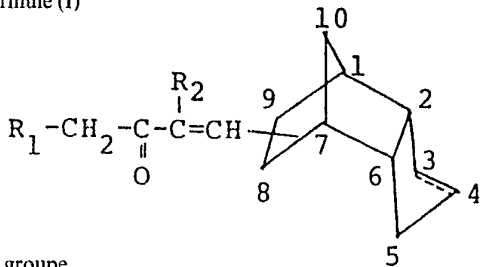
dans laquelle le groupe



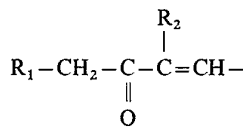
est attaché à la face exo du cycle norbornanique dans la position 8 ou 9, R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou alkényle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, au moins un des groupes R_1 et R_2 est un atome d'hydrogène, la ligne en pointillé entre les carbones 3 et 4 symbolise une liaison saturée ou insaturée éthylénique.

2. Cétone tricyclique α,β -insaturée selon la revendication 1, dans laquelle le groupe alkyle R_1 dans la formule (I) consiste en un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, t-terbutyle, n-amyle, isoamyle et teramyle; le groupe alkyle R_2 dans la formule (I) se compose d'un groupe hydrogène, méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, n-amyle et isoamyle.

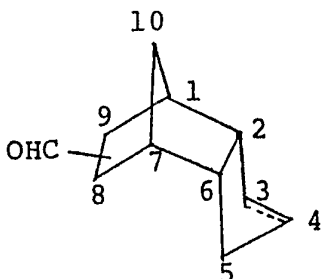
3. Procédé de préparation d'une cétone tricyclique α,β -insaturée de formule (I)



où le groupe

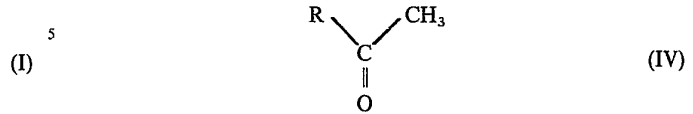


est fixé sur la face exo du cycle norbornanique dans la position 8 ou 9, R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou alkényle de 1 à 5 atomes de carbone, au moins un des groupes R_1 et R_2 est un atome d'hydrogène et la ligne en pointillé entre les carbones 3 et 4 symbolisant une liaison saturée ou insaturée éthylénique, caractérisé en ce qu'on effectue une condensation aldolique de l'exoformyl-8 ou -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3 ou de l'exoformyl-8 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène de formule (III)



(III)

où la ligne en pointillé entre le carbone 3 et le carbone 4 correspond à ce qui a été défini plus haut, avec une méthylcétone aliphatique de formule (IV)



où R symbolise un groupe R_1CH_2- ou R_2CH_2- , la réaction étant effectuée en présence d'un catalyseur de condensation aldolique pour fournir un produit de la réaction susnommée, et ensuite la déshydratation dudit produit de condensation.

4. Procédé selon la revendication 3, où ladite méthylcétone aliphatique est choisie dans un groupe se composant d'acétone, de butanone-2, de méthylisobutylcétone, de méthylamylcétone, d'allylcétone et d'hexène-5 one-2.

5. Procédé selon la revendication 3, où ledit catalyseur de condensation aldolique est un catalyseur fortement basique.

6. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, où la réaction est effectuée dans une proportion molaire de 2:1 à 1:50 de l'exoformyl-8 ou -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3 ou de l'exoformyl-8 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène par rapport à la méthylcétone aliphatique.

7. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la réaction est réalisée au reflux du solvant utilisé au point d'ébullition.

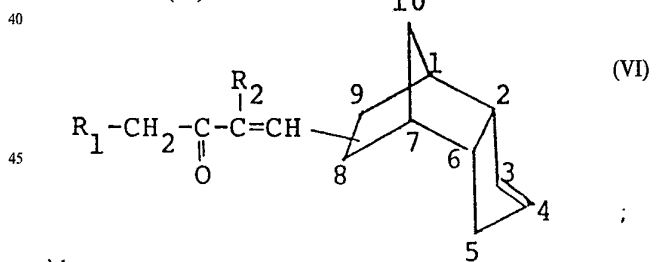
8. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 7, où ledit solvant est choisi dans un groupe se composant de l'eau et d'un alcool inférieur.

9. Procédé selon la revendication 3, où la déshydratation est effectuée en présence d'un acide fort comme accélérateur de déshydratation.

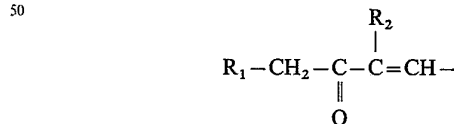
10. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 9, où ledit acide fort est choisi dans un groupe se composant d'acide phosphorique, d'acide sulfurique et d'acide p-toluènesulfonique.

11. Procédé selon l'une des revendications 5, 9 ou 10, dans lequel ledit acide fort est ajouté en quantité équivalente au catalyseur susnommé.

12. Procédé de préparation d'une cétone tricyclique α,β -insaturée de formule (VI)



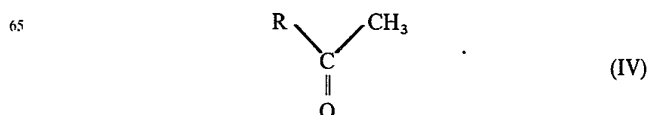
où le groupe



est fixé sur la face exo du cycle norbornanique dans la position 8 ou 9, R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou alkényle ayant 1 à 5 atomes de carbone, procédé qui consiste:

a) à faire réagir de l'endodicyclopentadiène avec du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur de type rhodiumtriarylphosphine pour obtenir de l'exoformyl-8 ou -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3,

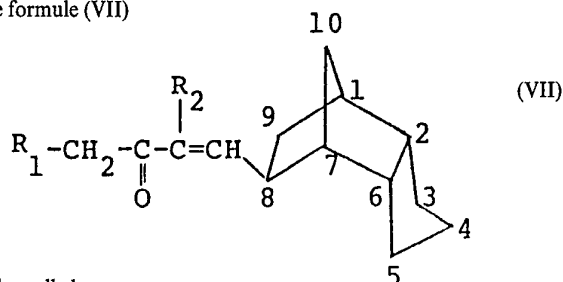
b) à condenser ledit exoformyl-8 ou -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3 avec une méthylcétone aliphatique de formule (IV)



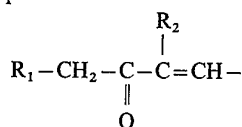
où R représente un groupe R_1CH_2- ou R_2CH_2- , la réaction étant effectuée en présence d'un catalyseur de condensation aldolique en vue d'obtenir le produit de la réaction susnommée,

c) à déshydrater ledit produit de condensation aldolique.

13. Procédé de préparation d'une cétone tricyclique α,β -insaturée de formule (VII)

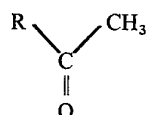


dans laquelle le groupe



est attaché à la face exo du cycle norbornanique dans la position 8, R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou alkényle avec 1 à 5 atomes de carbone, procédé qui consiste:

- à faire réagir de l'endodicyclopentadiène avec du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur de type rhodiumtriarylyphosphine pour obtenir de l'exoformyl-8 ou -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3,
- à hydrogéner ledit exoformyl-8 ou -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3 en présence d'un catalyseur d'hydrogénation pour obtenir l'exoformyl-8 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène,
- à condenser ledit exoformyl-8 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène avec une méthylcétone aliphatique de formule (IV)

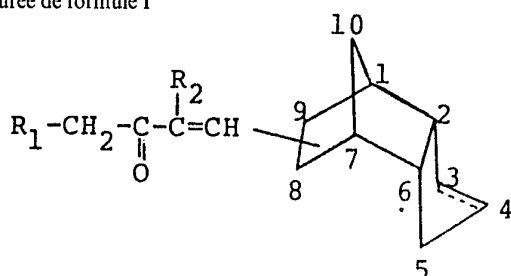


(IV)

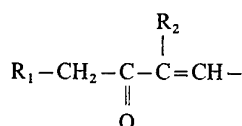
où R représente un groupe R_1CH_2- ou R_2CH_2- et en présence d'un catalyseur de condensation aldolique pour obtenir un produit de condensation aldolique,

d) à déshydrater ledit produit de condensation.

Cette invention se rapporte à une nouvelle cétone tricyclique α,β -insaturée de formule I



dans laquelle un groupe

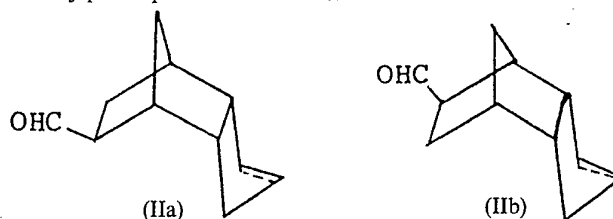


est attaché à la face exo du cycle norbornanique dans la position 8 ou 9, R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou alkényle de 1 à 5 atomes de carbone. Au moins un des grou-

ps R_1 et R_2 est un atome d'hydrogène et la ligne en pointillé entre le carbone 3 et le carbone 4 symbolise une liaison saturée ou insaturée éthylénique. Plus particulièrement, cette invention concerne un endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3 substitué de manière exo dans la position 8 ou 9 par le groupe cétone α,β -insaturée cité plus haut et où une liaison en pointillé entre le carbone 3 et le carbone 4 est insaturée éthylénique ainsi que l'endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène substitué de manière exo dans la position 8 par le groupe cétone α,β -insaturée cité plus haut et où la liaison en pointillé entre le carbone 3 et le carbone 4 est saturée. Cette invention concerne aussi un procédé d'obtention de la cétone et une composition de parfums comprenant la cétone.

Il est connu que quelques dérivés du tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène obtenus à partir de l'endodicyclopentadiène sont utiles en tant que constituants odorants pour des compositions de parfums (brevets japonais Nos 49-25340 et 51-9014, ainsi que demandes de brevets japonais publiées Nos 50-84558 et 52-70036, de même que brevet USA No 3270061).

Lesdits inventeurs ont synthétisé une large variété de composés polycycliques semblables aux sesquiterpènes, diterpènes et adamantanes. Ils ont trouvé qu'un groupe carbonyle est introduit régio- et stéréospécifiquement dans la position 8 ou 9 de la face exo du cycle norbornanique par une oxosynthèse. Cette réaction, qui se fait avec de l'endodicyclopentadiène en présence d'un catalyseur à base de rhodium, fournit les exoformyl-8 et -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaènes-3 selon les formules IIa et IIb. Le groupe aldéhyde est attaché à la face exo du cycle norbornanique. Ce résultat est publié dans «Synthetic Communications», 6, 199 (1976) et dans la demande de brevet japonais publiée No 52-68168.



A la suite des études concernant les exoformyl-8 et -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaènes-3 susnommés, les auteurs ont trouvé qu'une cétone tricyclique α,β -insaturée de formule I peut être obtenue par une condensation aldolique du composé de formule IIa ou IIb ainsi que de l'exoformyl-8 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène obtenu par hydrogénation de l'aldéhyde de formule IIa ou IIb avec une méthylcétone aliphatique.

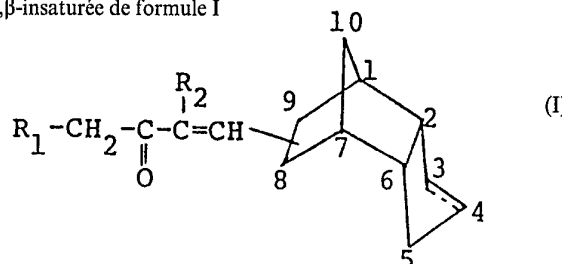
Le produit de condensation aldolique formé en présence d'un catalyseur adéquat est ensuite déshydraté pour donner le composé de formule I d'odeur ligneuse. En conséquence, il est possible de préparer des compositions de parfums comprenant le composé de formule I comme constituant odorant.

C'est fondée sur cette découverte que ladite invention a été réalisée. L'un des buts de cette invention est de fournir une nouvelle cétone tricyclique α,β -insaturée de formule I utilisable comme constituant odorant.

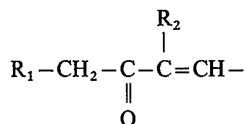
Un autre but de l'invention est de procurer un nouveau procédé d'obtention du composé de formule I.

Un dernier but de l'invention est de fournir une nouvelle composition de parfums comprenant le composé de formule I.

Ladite invention permet d'obtenir une nouvelle cétone tricyclique α,β -insaturée de formule I



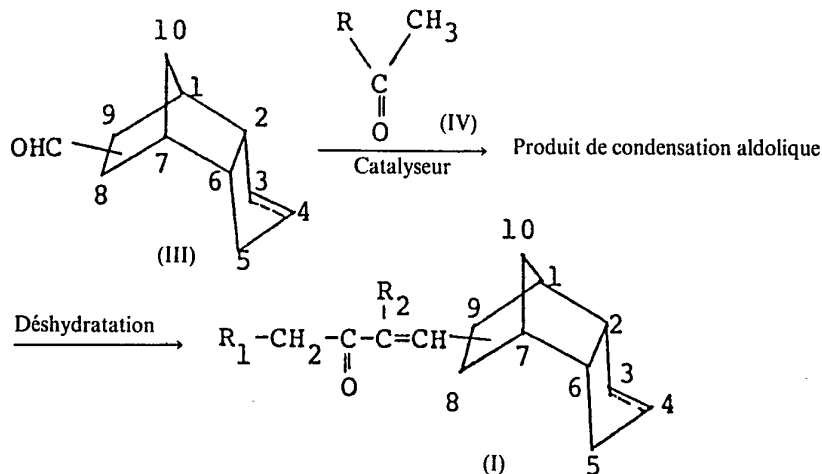
où un groupe



est fixé sur la face exo du cycle norbornanique dans la position 8 ou 9, R₁ et R₂ représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou alkényle de 1 à 5 atomes de carbone. Au moins un des groupes R₁ et R₂ est un atome d'hydrogène. La ligne en pointillé entre le

carbone 3 et le carbone 4 symbolise une liaison saturée ou insaturée éthylénique.

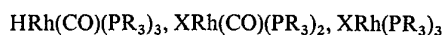
Une cétone tricyclique α,β-insaturée de formule I selon ladite invention peut être préparée en condensant, par exemple, en présence d'un catalyseur, les exoformyl-8 ou -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]déca-ènes-3, l'exoformyl-8 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3 ou l'exoformyl-8 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène de formule III (dénommé dans la suite tricycloaldéhyde) avec une méthylcétone aliphatique de formule IV. Le produit de condensation aldolique est ensuite déshydraté. Le schéma réactionnel suivant montre cette séquence:



où R représente R₁CH₂ - ou R₂CH₂ - et R₁, R₂ ainsi que la liaison en pointillé entre les carbones 3 et 4 symbolisent ce qui a été défini plus haut.

L'exoformyl-8 ou -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3 de formule IIa ou IIb peut être préparé en faisant réagir de l'endocyclopentadiène(endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décadiène-3,8) avec du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur de type rhodiumtriarylphosphine selon la publication dans «Synthetic Communications», 6, 199 (1976) et la demande de brevet japonais publiée N° 52-68168.

Le catalyseur de type rhodiumtriarylphosphine comprend, par exemple, ceux symbolisés par les formules



où R est phényle ou un groupe phényle substitué par un radical alkyle ou alkoxy, X un atome d'halogène variant de chlore à brome, iode. Le catalyseur peut être utilisé en quantités catalytiques, de préférence en une quantité de l'ordre de 0,01 à 1% fondée sur l'endocyclopentadiène.

On réalise la réaction oxo de préférence dans un solvant inerte, par exemple un solvant hydrocarboné comme le benzène ou le toluène ou dans un solvant étheré comme l'éther éthylique ou le tétrahydrofurane sous une pression d'environ 20 à 150 atm et à une température d'environ 50 à 150° C.

L'exoformyl-8 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène (la liaison en pointillé entre les carbones 3 et 4 est saturée), qui est un produit de départ utile dans cette découverte, peut être obtenu par hydrogénation de l'exoformyl-8 et/ou -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3 de formules IIa et IIb en présence d'un catalyseur d'hydrogénation. La réaction d'hydrogénation est exécutée de préférence sous une pression d'hydrogène de 1 à 250 atm et à une température variant de la température ambiante à 100° C dans un solvant inerte tel qu'un solvant hydrocarboné (n-hexane ou n-pentane), un solvant hydrocarboné aromatique (benzène, toluène ou xylène) ou dans un solvant étheré (éther éthylique ou tétrahydrofurane). On additionne le catalyseur à base de rhodium défini plus haut à raison de 1/10 000 à 1/100 mol par mole d'aldéhyde oléfinique de formule IIa ou IIb.

Le groupe R₁ dans la formule I représente un atome d'hydro-

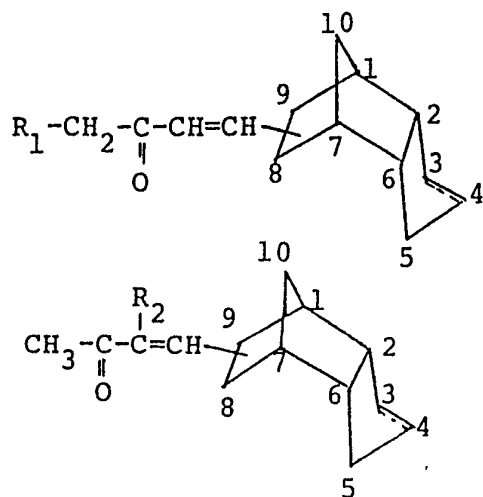
gène ou un groupe alkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone. Des groupes alkyles adéquats pour R₁ comprennent, par exemple, les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tertiobutyle, n-amyle, isoamyle et teramyle. R₂ dans la formule I symbolise un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle possédant 1 à 5 atomes de carbone. Des groupes alkyles appropriés pour R₂ incluent des groupes alkyles ayant moins d'empêchement stérique, par exemple les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, n-amyle et isoamyle. Au moins un des groupes R₁ et R₂ dans la formule I doit être un atome d'hydrogène.

Des méthylcétones aliphatiques convenables de formule IV comprennent, par exemple, l'acétone, la butanone-2, la méthylisobutylcétone, la méthylamylcétone, l'allylcétone et l'hexène-5 one-2.

En effectuant le procédé selon la présente invention, on peut utiliser, pour accélérer la condensation aldolique, tout catalyseur approprié, par exemple un catalyseur acide comme l'acide chlorhydrique. Toutefois, vu que le catalyseur acide est susceptible de provoquer la formation de sous-produits, ce qui résulte en un rendement réduit, il est préférable d'utiliser un catalyseur fortement basique comme l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou une résine échangeuse d'ions fortement basique. Le produit de départ ou tricycloaldéhyde de formule III peut être ajouté dans une proportion molaire de 2:1 à 1:50 par rapport à la méthylcétone aliphatique de formule IV, préférablement dans un rapport d'environ 1:1 à 1:10. Un rapport molaire d'environ 1:2 est particulièrement favorable.

On fait réagir le tricycloaldéhyde de formule III avec la méthylcétone aliphatique dans un solvant comme l'eau ou un alcool aliphatique inférieur sous des conditions de reflux. Le produit de condensation aldolique est ensuite transformé par déshydratation dans le composé de formule I. La réaction de déshydratation peut être réalisée rapidement et complètement par addition d'un acide fort comme l'acide phosphorique, l'acide sulfurique ou l'acide p-toluènesulfonique en qualité d'accélérateur de déshydratation en quantité catalytique.

En général, la méthylcétone aliphatique de formule IV est condensée avec le tricycloaldéhyde de formule III au niveau des atomes de carbone d'un groupe méthyle ou méthylène activé adjacent à un groupe carbonyle avec formation éventuelle de deux types de composés de formule Ia et Ib [«Organic Reactions», 16, 30 (1968)].



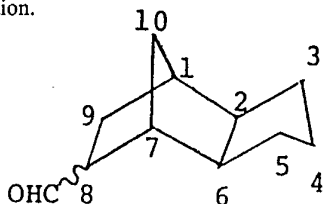
où R_1 , R_2 et une liaison en pointillé entre le carbone 3 et le carbone 4 représentent ce qui a été défini plus haut.

La vitesse d'équilibre dans ces produits de condensation varie avec plusieurs facteurs incluant le catalyseur, le groupe substituant, le solvant, la température de réaction et similaires.

Un aldéhyde contenant un groupe méthine actif, comme illustré par le tricycloaldéhyde de formule III qui est le produit de départ du présent procédé, réagit avec la méthylcétone aliphatique de formule IV principalement au niveau du groupe actif méthyle en présence d'un catalyseur basique pour fournir le produit condensé de formule Ia. En utilisant de la butanone-2 ou de la pentanone-2 comme méthylcétone aliphatique, on obtient un mélange de composés de formules Ia et Ib. Il est connu que, en présence d'un catalyseur acide, la condensation se produit essentiellement au niveau du groupe actif méthylène de la méthylcétone aliphatique de formule IV pour donner le composé de formule Ib.

Par conséquent, selon la présente invention, le composé de formule Ia ou Ib ou le mélange qui en dérive sont formés suivant les conditions de réaction. Bien que ce mélange puisse être isolé et purifié, de telles étapes ne sont pas nécessaires alors que celui-ci est utilisé comme constituant odorant dans ladite invention.

Dans le brevet USA N° 3270061, il est révélé qu'un produit de condensation aldolique de l'exoformyl-8 tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décane de formule V avec une cétone aliphatique est utile pour une composition odorante. Ce produit de condensation est un stéréo-isomère du tricycloaldéhyde de formule III qui est le produit de départ dans la présente invention.



Toutefois, il est à noter que le produit de condensation aldolique de l'aldéhyde de formule V avec une méthylcétone aliphatique est structurellement différent du composé présent de formule I.

Dans le produit de condensation aldolique publié dans le brevet USA N° 3270061, un pont triméthylène (carbones 3, 4 et 5) est formé sur le côté exo du cycle norbornanique et aucune configuration du groupe formyle n'est décrite. De plus, la préparation de l'aldéhyde de formule V à partir d'endocyclopentadiène exige quelques étapes additionnelles compliquées avec, pour résultat, que le produit de condensation aldolique du composé V est onéreux en comparaison du présent composé.

Par le fait de son odeur durable caractéristique, le composé de formule I selon l'invention est un excellent constituant odorant dans la fabrication de compositions de parfums pour des produits industriels tels que détergents, produits de nettoyage, cosmétiques, savons, shampoings, parfums et similaires.

L'invention est maintenant décrite avec davantage de détails et avec référence à quelques exemples non restrictifs.

Exemple 1:

Préparation d'un mélange d'exoformyl-8 et -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décane-3

On charge un autoclave de 66 g d'endocyclopentadiène (0,5 mol), 100 ml de benzène, 345 mg de $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ et 0,25 ml de triéthylamine. On remplace l'air de l'autoclave par du gaz monoxyde de carbone. Puis un mélange gazeux de monoxyde de carbone et d'hydrogène (rapport molaire 1:1) est introduit dans le mélange réactionnel sous une pression de 100 atm et à 70°C jusqu'à ce qu'un équivalent de mélange gazeux soit absorbé. Après refroidissement, on élimine le solvant du mélange réactionnel et le résidu est distillé pour fournir 66,4 g (rendement: 82%) d'un mélange huileux d'exoformyl-8 et -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décane-3.

Exemple 2:

Préparation de l'exoformyl-8 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décane

100 g d'un mélange d'exoformyl-8 et -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décane-3, 1 g de tris-triphénylphosphinechlorure de rhodium et 150 ml de benzène sont placés dans un autoclave. On introduit de l'hydrogène dans le mélange sous une pression de 50 atm et à une température de 50°C jusqu'à ce que l'absorption d'hydrogène cesse. A la fin de la réaction, le benzène est éliminé sous pression réduite pour fournir 91,6 g (rendement: 90%) d'exoformyl-8 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décane.

Point d'ébullition: 78°C/1,9 mm Hg

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$:

Calculé: C 80,8 H 9,6%

Trouvé: C 80,5 H 9,8%

IR (film) en cm^{-1} : 2950, 2860, 2800, 2700, 1720, 1450, 1050

RMN-¹H (solvant CDCl_3 , standard interne TMS): 1,2-2,7 (multiplet) 9,8 (CHO, singulet)

SM m/e (intensité relative): 164 (M^+ , 6), 135 (65), 108 (25), 107 (60), 106 (16), 93 (19), 81 (16), 79 (29), 67 (100), 41 (39), 39 (24)

Exemple 3:

Préparation d'un mélange d'(endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décane-3 exoformyl-8)-4 butène-3 one-2 et d'(endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décane-3 exoformyl-9)-4 butène-3 one-2

A un mélange de 2,0 g (0,012 mol) d'exoformyl-8 et -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décane-3 et 20 ml d'acétone, on ajoute goutte à goutte, sous agitation et à température ambiante, 0,5 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 40%. Après 2 h de reflux et refroidissement subséquent à température ambiante, on additionne 100 ml d'éther éthylique au mélange résultant. L'extrait est lavé avec une solution saturée de chlorure de sodium, neutralisée avec une solution d'acide chlorhydrique à 5% et relavée avec une solution saturée de chlorure de sodium. La phase organique est séparée et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Elle est concentrée pour donner un résidu qui, après distillation, fournit 2,06 g (rendement: 85%) de la cétone tricyclique α,β -insaturée sous la forme d'un mélange.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$:

Calculé: C 83,12 H 8,97%

Trouvé: C 83,02 H 8,95%

Point d'ébullition: 92-97°C/1 mm Hg

η_D^{20} : 1,5339

IR: 3025, 1670, 1620 cm^{-1}

Une composition de parfums comprenant le produit ainsi obtenu possède une odeur ligneuse.

Il a été observé que ce produit consiste en quatre isomères, puisque le matériel de départ est employé comme un mélange de deux isomères de position qui peuvent aussi exister sous des formes

cis et trans à cause de la différence dans la position de tout groupe fonctionnel sur les atomes de carbone oléfinique adjacents aux groupes carbonyles.

Le produit est effectivement utile comme constituant odorant sans qu'il y ait aucun besoin d'étapes d'isolement et de purification.

Exemple 4:

Préparation de l'(endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaexoyl-8)-4 butène-3 one-2

On répète le même procédé que dans l'exemple 1, sauf que 2,0 g d'exoformyl-8 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décane sont utilisés à la place d'un mélange d'exoformyl-8 et -9 endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3, fournissant ainsi 2,0 g (rendement: 83%) de la cétone tricyclique α,β -insaturée susnommée.

Analyse élémentaire pour C₁₄H₂₀O:

Calculé: C 82,30 H 9,87%

Trouvé: C 82,57 H 9,63%

Point d'ébullition: 97-102°C/1 mm Hg

η_D^{20} : 1,5251

IR: 1670, 1620 cm⁻¹

Une composition de parfums comprenant le produit ainsi obtenu possède une odeur de bois et d'iris.

Exemple 5:

Préparation d'un mélange d'(endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3 exoyl-8 et -9)-4 méthyl-3 butène-3 one-2 et d'(endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3 exoyl-8 et -9)-1 pentène-1 one-3

Un mélange de 2,0 g (0,012 mol) d'exoformyl-8 et -9 endotri- cyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaène-3 et 20 ml de méthyléthylcétone est traité de

6

la même façon que dans l'exemple 1 pour donner 2,15 g (rendement: 83%) de la cétone tricyclique α,β -insaturée susnommée sous la forme d'un mélange.

Analyse élémentaire pour C₁₅H₂₀O:

Calculé: C 83,29 H 9,32%

Trouvé: C 83,47 H 9,28%

Point d'ébullition: 95-100°C/1 mm Hg

η_D^{20} : 1,5309

IR: 3025, 1670, 1625 cm⁻¹

Une composition de parfums comprenant le produit ainsi obtenu possède une odeur de bois et de miel.

Exemple 6:

15 Préparation de l'(endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaexoyl-8)-1 pentène-1 one-3 de l'(endotricyclo[5,2,1,0^{2,6}]décaexoyl-8)-4 méthyl-3 butène-3 one-2

Un mélange de 2,0 g (0,012 mol) d'exoformyl-8 endotricyclo- [5,2,1,0^{2,6}]décane et 20 ml de méthyléthylcétone est traité de la même manière que dans l'exemple 1 pour donner 2,12 g (rendement: 81%) de la cétone tricyclique α,β -insaturée sous la forme d'un mélange.

Analyse élémentaire pour C₁₅H₂₂O:

Calculé: C 82,52 H 10,16%

Trouvé: C 82,38 H 10,29%

Point d'ébullition: 102-105°C/1 mm Hg

η_D^{20} : 1,5246

IR: 1660, 1630 cm⁻¹

30 Une composition de parfums comprenant le produit ainsi obtenu possède une odeur de bois et d'iris.