
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8105773**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **3-Vinyl-of vinyleen gesubstitueerde cyclopropaancarbonsuuresters
werkwijze voor het bereiden daarvan, en parfums op basis daarvan.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07C 69/743, A61K 7/46, A01N 53/00.
- ⑦1 Aanvrager: Roussel-Uclaf, Société Anonyme te Romainville, Frankrijk.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octroobureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8105773.
- ②2 Ingediend 22 december 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 23 december 1980.
- ③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8027271 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

3-Vinyl- of vinyleen gesubstitueerde cyclopropaancarbonzuuresters, werkwijze voor het bereiden daarvan, en parfums op basis daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op nieuwe 3-vinyl- of vinyleen gesubstitueerde cyclopropaancarbonzuuresters, een werkwijze voor het bereiden daarvan en parfums op basis daarvan.

De verbindingen volgens de uitvinding hebben de
5 formule 1 waarin R een rechte of vertakte verzadigde alkylgroep met 1-12 koolstofatomen, die eventueel een cycloalkyl- of cycloalkenylgroep met 3-6 koolstofatomen of een koolwaterstofketen met 2-8 koolstofatomen draagt en eventueel door een zuurstofatoom of een ketongroep is onderbroken, een rechte of vertakte alkenyl- of alkyl-
10 nylgroep met 3-8 koolstofatomen, een cycloalkylgroep met 3-12 koolstofatomen die eventueel één of meer dubbele bindingen bevat en eventueel door één of meer alkylgroepen is gesubstitueerd, of een al dan niet gesubstitueerde aryl- of arylalkylgroep met 6-12 koolstofatomen voorstelt, en R₁ een waterstofatoom, een rechte, 15 vertakte of cyclische alkylgroep met 1-12 koolstofatomen, een alkenyl- of alkynylgroep met 2-8 koolstofatomen, of een aryl- of aralkylgroep met 6-12 koolstofatomen voorstelt.

De verbindingen met de formule 1 bezitten twee asymmetrische koolstofatomen op de 1- en 3-plaats in de cyclopropanring en kunnen ook één of meer centra of assen van asymmetrie
20 in de groep R of in de aan het 3-koolstofatoom van de cyclopropanring gebonden zijketen bezitten.

De verbindingen met de formule 1 kunnen derhalve in verschillende isomere vormen voorkomen, en deze vallen evenals
25 mengsels daarvan binnen het kader van de uitvinding.

Wanneer R een verzadigde alkylgroep voorstelt, is deze bij voorkeur een methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, butyl-, isobutyl-, tert.butyl-, n-pentyl-, n-hexyl-, 2-methylpentyl-, 2,3-dimethylbutyl-, n-heptyl-, 2-methylhexyl-, 2,2-dimethylpentyl-,
30 3,3-dimethylpentyl-, 3-ethylpentyl-, n-octyl-, 2,2-dimethylhexyl-, 3,3-dimethylhexyl-, 3-methyl-3-ethylpentyl-, nonyl-, 2,4-dimethyl-

heptyl- of n-decylgroep.

Wanneer R een alkylgroep voorstelt die door een cycloalkyl- of cycloalkenylgroep of door een koolwaterstofketen is gesubstitueerd, is deze bij voorkeur een alkylgroep gesubstitueerd
5 door een cyclopropyl-, cyclopentyl-, cyclohexyl-, cyclopentenyl- of cyclohexenylgroep.

Wanneer R een alkenylgroep voorstelt, is deze bij voorkeur een butenyl-, isobutenyl- of crotylgroep.

Wanneer R een alkynylgroep voorstelt, is deze
10 bij voorkeur een propynylgroep.

Wanneer R een cycloalkylgroep voorstelt, is deze bij voorkeur een cyclopropyl-, cyclopentyl-, cyclohexyl-, cycloheptyl- of cyclooctylgroep.

Wanneer R een cycloalkylgroep met meerdere dubbele bindingen voorstelt, bevat deze bij voorkeur twee dubbele bindingen.
15

Wanneer R een door één of meer alkylgroepen gesubstitueerde cycloalkylgroep voorstelt, is deze bij voorkeur een cycloalkylgroep gesubstitueerd door één of meer methyl-, ethyl-,
20 of n-propylgroepen.

Wanneer R een arylgroep voorstelt, is deze bij voorkeur een fenylgroep, en wanneer R een aralkylgroep voorstelt, is deze bij voorkeur een benzyl- of fenylethylgroep, welke aryl- en aralkylgroepen eventueel op de ortho-, metha- of para-plaatsen
25 gesubstitueerd kunnen zijn door één of meer alkylgroepen met 1-4 koolstofatomen, één of meer alkoxygroepen met 1-4 koolstofatomen, bijvoorbeeld een methoxygroep, één of meer halogeenatomen bijvoorbeeld chloor- of fluoratomen, een trifluormethylgroep, of een combinatie van voornoemde substituenten.

Wanneer R_1 een alkylgroep voorstelt, is deze bij voorkeur een methyl-, ethyl- of n-propylgroep.
30

Wanneer R_1 een alkenylgroep voorstelt, is deze bij voorkeur een butenyl-, isobutenyl- of crotylgroep.

Wanneer R_1 een alkynylgroep voorstelt, is deze
35 bij voorkeur een ethynyl- of propynylgroep.

Wanneer R_1 een arylgroep voorstelt, is deze bij voorkeur een fenylgroep.

Wanneer R_1 een arylalkylgroep voorstelt, is deze bij voorkeur een benzyl- of fenylethylgroep.

5 De uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op verbindingen met de formule 1 waarin R_1 een waterstofatoom voorstelt, alsook op die waarin R_1 een alkylgroep met 1-4 koolstofatomen voorstelt.

10 De uitvinding heeft meer in het bijzonder betrekking op verbindingen met de formule 1 waarin R een rechte of vertakte alkylgroep met 1-4 koolstofatomen voorstelt.

Zeer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op verbindingen met de formule 1, waarin de zuurrest in de 1R,cis of 1R,trans-positie verkeert.

15 Van de in de voorbeelden beschreven verbindingen heeft de uitvinding in het bijzonder betrekking op die van de voorbeelden II, IV, V, VI, XXII, XXIV, XXV, XXVIII, XXIX, XXX, XXXIX en XL, en zeer in het bijzonder op die van de voorbeelden II, IV en XL.

20 De uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor het bereiden van de verbindingen met de formule 1 door reactie van een zuur met de formule 2 waarin R_1 voornoemde betekenis heeft, of een functioneel derivaat daarvan, en een alcohol ROH waarin R voornoemde betekenis heeft, of een functioneel
25 derivaat daarvan.

Functionele zuurderivaten zijn bijvoorkeur het zuurchloride en zuuranhydride.

Een alcoholderivaat is bij voorkeur een derivaat van N,N'-di(1-methylethyl)isoureum met de formule 3 waarin R voornoemde betekenis heeft.
30

De verestering wordt bij voorkeur uitgevoerd bij aanwezigheid van dicyclohexylcarbodiimide of diisopropylcarbodiimide.

Het is duidelijk, dat de esters met de formule 1
35 ook op andere wijze kunnen worden bereid.

De verbindingen met de formule 1 bezitten waardevolle organoleptische eigenschappen waardoor zij zich in het bijzonder lenen voor toepassing als parfums.

5 De verbindingen met de formule 1 bezitten een aangename geur, bijvoorbeeld bloeme - en vruchte-, hout-, of kruidige geur. Een nadere specificatie van mogelijke geuren is in voorbeeld XLI gegeven.

10 De uitvinding heeft derhalve eveneens betrekking op parfums die de verbindingen met de formule 1, in het bijzonder die van voorbeeld II, IV en/of XL, bevatten.

Vanwege hun waardevolle olfactische eigenschappen kunnen de verbindingen met de formule 1 worden toegepast als reukstoffen in de parfumerie voor het bereiden van geurmiddelen die als zodanig als parfumbasis kunnen dienen.

15 Ook kunnen de verbindingen met de formule 1 worden toegepast voor het bereiden of vervaardigen van verzorgingsmiddelen bijvoorbeeld zepen, talkpreparaten, shampoos, mondverzorgingsmiddelen, badzouten, schuimbadpreparaten, oliën voor in bad of voor deodorants, en voor het bereiden of vervaardigen van cosmetica
20 produkten bijvoorbeeld crèmes,cleansingsmilk, lotions, make up artikelen, lippenstift en nagellak.

Daarnaast kunnen de verbindingen met de formule 1 worden toegepast voor het bereiden of vervaardigen van reinigingsmiddelen, bijvoorbeeld wasmiddelen, onderhoudsmiddelen, bijvoorbeeld
25 wassen, alsook insecticiden.

De verbindingen met de formule 1 kunnen aan reukloze produkten een olfactische noot verlenen, en de eigen geur van preparaten verhogen, intensiveren of veranderen. Ook kunnen zij worden toegepast om een onaangename geur te maskeren.

30 Parfums, verzorgingsmiddelen, cosmetica artikelen, reinigingsmiddelen en onderhoudsmiddelen op basis van één of meer verbindingen volgens de uitvinding kunnen op bekende wijze worden bereid onder toepassing van gebruikelijke dragers, modificatiemiddelen, fixeermiddelen, conserveringsmiddelen, stabilisatoren, dis-
35 pergeermiddelen en emulgatoren.

Parfums volgens de uitvinding kunnen bovendien
nog andere bekende parfumcomponenten bevatten zoals natuurstoffen
bijvoorbeeld verbena, cederolie, bergamotholie, oleum pini, citroen-
olie, jasmijn of mandarijn, of synthetische produkten zoals in de
5 parfumerie gebruikelijke aldehyden bijvoorbeeld hydroxycitronellal,
ketonen, bijvoorbeeld 1' α -ionon, fenolen bijvoorbeeld eugenol,
alcoholen bijvoorbeeld geraniol, of lactonen bijvoorbeeld cumarine.

De hoeveelheid waarin de verbindingen met de
formule 1 in voornoemde preparaten worden toegepast, is afhankelijk
10 van de aard van de verbinding zelf, het oogmerk waarop deze wordt
gebruikt, de beoogde geurintensiteit, alsook van de aard en samen-
stelling van eventueel andere toegevoegde componenten. In reinigings-
middelen bedraagt de hoeveelheid bijvoorbeeld 0,1-2 gew.%, en in
parfums bijvoorbeeld 0,1-10 gew.%, of tot 20 gew.% wanneer de verbin-
15 ding(en) met de formule 1 als parfumbasis dient (dienen).

Voorbeeld I

Methyl(1R,trans)-methyl-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarboxy-
laat.

20 Een mengsel van 2,8 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3-
ethenylcyclopropaancarbonsuur, 3,2 g N,N'-di-(1-methylethyl)-O-
methylisoureum, en 5 ml ethylacetaat wordt 16 uren verwarmd onder
refluxen. Na afloop wordt geprecipiteerd N,N'-diisopropylureum door
filtreren verwijderd. Het filtraat wordt geconcentreerd en gechroma-
25 tografeerd over silica onder eluëren met een mengsel van benzeen en
petroleumether (kookpunt 40-70° C). Aldus wordt 1,88 g van de titel-
verbinding verkregen. n_D^{19} : 1,458.

Voorbeeld II

(1R,cis)-ethyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ cyclopropaancar-
30 boxylaat.

Aan een oplossing van 3,1 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-
3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ cyclopropaancarbonsuur in 30 ml benzeen worden
2,5 g 4-dimethylaminopyridine en 4,8 g dicyclohexylcarbodiimide
35 toegevoegd. Na 10 min. roeren bij omgevingstemperatuur wordt 1 g

ethanol toegevoegd, waarna het roeren bij omgevingstemperatuur 24 uren wordt voortgezet. Na verwijderen van water wordt de organische fase eerst gewassen met 2N zoutzuur en daarna met 2N natriumhydroxyde of natriumcarbonaat, en vervolgens gedroogd boven magnesiumsulfaat en gefiltreerd. Het filtraat wordt geconcentreerd en gechromatografeerd over silica onder eluëren met een 95:5 mengsel van petroleumether (kookpunt 40-70° C) en ethylether. Aldus wordt 2,6 g van de titelverbinding verkregen. α_D : +58 $\pm$ 1,5° (c: 1,5 %, benzeen).

Voorbeeld III

(1R,trans)-(Z)-3-hexenyl -2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarboxyla-
laat.

a) Zuurchloride.

Aan een mengsel van 2,8 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarbonsuur en 3,8 g hexamethylfosfotriamide wordt 2,4 g thionylchloride bij 0° C toegevoegd. Het mengsel wordt 1 uur bij 0° C geroerd.

b) Aan de onder a) bereide oplossing worden 3,6 g hexamethylfosfotriamide en 2 g (Z)-3-hexen-1-ol bij 0° C toegevoegd. Het mengsel wordt 18 uren bij omgevingstemperatuur geroerd. Na afloop wordt het reactiemengsel uitgeschonken in 50 ml water en geëxtraheerd met hexaan. De extractoplossing wordt gedroogd, geconcentreerd en gechromatografeerd over silica onder eluëren met een 9:1 mengsel van petroleumether (kookpunt 40-70° C) en ethylether. Aldus wordt 2,8g van de titelverbinding verkregen. α_D : 6,5 $\pm$ 0,5° (c: 1,6 %, benzeen).

Voorbeeld IV

(1R,trans)-methyl-2,2-dimethyl-3-(1-butenyl)cyclopropaancarboxyla-
laat.

Te werk gaande volgens voorbeeld I wordt uit 3,4 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3-(1-butenyl)cyclopropaancarbonsuur en 3,4 g N,N'-di(1-methylethyl)-O-methylisoureum 1,9 g titelverbinding verkregen. α_D : -13,5 $\pm$ 1° (c: 1 %, benzeen).

Voorbeeld V

(1R,trans)-ethyl-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarboxylaats.

5 Te werk gaande volgens voorbeeld I wordt uit
2,8 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3-(1-ethenyl)cyclopropaancarbonsuur
en 3,5 g N,N'-di(1-methylethyl)-O-ethylisoureum 1,62 g titelverbin-
ding verkregen. $n_D^{19,5}$: 1,455.

Voorbeeld VI

10 (1R,trans)-1-methylethyl-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarboxy-
laats.

Te werk gaande volgens voorbeeld I wordt uit
2,8 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarbonsuur en
3,7 g N,N'-O-tris(1-methylethyl)isoureum 0,9 g titelverbinding
15 verkregen. n_D^{20} : 1,4472.

Voorbeeld VII

(1R,trans)-1-(3-butenyl)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarboxy-
laats.

20 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
2,8 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarbonsuur en
1,5 g 3-butenol, 2,73 g titelverbinding verkregen. α_D : $-11,5 \pm 1^\circ$
(c: 0,5 %, benzeen).

Voorbeeld VIII

25 (1R,trans)-2RS-(1-methyl-2-propenyl)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopro-
paancarboxylaats.

Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
2,8 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarbonsuur en
30 1-methyl-2-propenol, 2,77 g titelverbinding verkregen. α_D : $-14 \pm 2^\circ$
(c: 0,5 %, benzeen).

Voorbeeld IX

(1R,trans)-crotyl-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarboxylaats.

35 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit

2,8 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarbonzuur en 1,5 g crotylalcohol, 2,7 g titelverbinding verkregen. α_D : $12,5 \pm 1^\circ$ (c: 0,6 %, benzeen).

Voorbeeld X

5 (1R,trans)-fenylethyl-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarboxylaet.

Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit 2,8 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarbonzuur en 2,5 g fenylethanol, 3,36 g titelverbinding verkregen. α_D : $-9,5 \pm 2^\circ$ (c: 0,4 %, benzeen).

Voorbeeld XI

(1R,cis)-methyl-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarboxylaet.

Te werk gaande volgens voorbeeld I wordt uit 2 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-ethenylpropaancarbonzuur en 2,3 g N,N'-di-(1-methylethyl)-O-methylisoureum, 1,02 g titelverbinding verkregen.

NMR spectrum (CDCl₃, ppm)

1,2 - 1,3	H van de methylgroepen aan C ₂ in de cyclopropaanring
20 3,65	H van de methylgroep in CO ₂ ^{de} α -standige zuurrest
1,55 à 2,03	H van C ₁ en C ₂ in de cyclopropaanring
5,8 - 6,4	H van C ₁ in de ethenylgroep
4,9 à 5,3	H van C ₂ in de ethenylgroep.

Voorbeeld XII

25 (1R,cis)-ethyl-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarboxylaet.

Te werk gaande volgens voorbeeld I wordt uit 2 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarbonzuur en 2,5 g N,N'-di(methylethyl)-O-ethylisoureum, 0,438 g titelverbinding verkregen.

NMR spectrum (CDCl₃ ppm)

1,2 - 1,3	H van de methylgroepen aan C ₂ in de cyclopropaanring
1,58 à 2	H van C ₁ en C ₃ in de cyclopropaanring
35 5,8 - 6,3	H van C ₁ in de ethenylgroep

4,9 à 5,3 H van C₂ in de ethenylgroep
1,13 - 1,25 - 1,37 H van methyl in de ethylgroep
3,9 à 4,3 H van C-methyleen in de α-standige zuurrest.

Voorbeeld XIII

5 (1R,cis)-1-methylethyl-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarboxy-
laat.

Te werk gaande volgens voorbeeld I wordt uit 2 g
(1R,cis)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarbonsuur en 2,7 g
10 N,N'-O-tris-(1-methylethyl)isoureum, 0,971 g titelverbinding verkre-
gen.

NMR-spectrum (CDCl₃ ppm)

1,18 en 1,28 H van de methylgroepen aan C₂ in de cyclopropaan-
ring
15 1,55 à 2 H van C₁ en C₃ in de cyclopropaanring
4,7 à 5,3 H van de methylethylgroep in α-standige zuurrest
1,18-1,28 H van de methylgroepen in de methylethylgroep
5,7 - 6,5 H van C₁ in de ethenylgroep
4,75 - 5,3 H van C₂ in de ethenylgroep

20 Voorbeeld XIV

(1R,cis)-1-(3-butenyl)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarboxylaet.

Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
2,8 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarbonsuur en
25 1,44 g 3-butenol, 2,08 g titelverbinding verkregen. α_D: +21,5 ± 1°
(c: 1,5 %, benzeen).

Voorbeeld XV

(1R,cis)-2-RS-(1-methyl-2-propenyl)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopro-
paancarboxylaet.

30

Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
2,8 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarbonsuur en
1,44 g 1-methyl-2-propenol, 1,85 g titelverbinding verkregen.
α_D: +19,5 ± 2° (c: 0,6 %, benzeen).

35

Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
3,1 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ cyclopropaancar-
bonzuur en 1,44 g 1-methyl-2-propenol, 2,19 g titelverbinding
verkregen. α_D : $36,5 \pm 2^\circ$ (c: 0,5 %, benzeen).

5 Voorbeeld XXI

(1R,trans)-crotyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ cyclopropaan-
carboxylaat.

10 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
(1R,trans)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ cyclopropaancarbonzuur
en 1,44 g crotylalcohol, 2,4 g titelverbinding verkregen.
 α_D : $-39 \pm 1,5^\circ$ (c: 1 %, benzeen).

Voorbeeld XXII

15 (1R,trans)-fenylethyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ cyclopropaan-
carboxylaat.

20 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
3,1 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ cyclopropaancar-
bonzuur en 2,44 g fenylethanol, 3,2 g titelverbinding verkregen.
 α_D : $-26,5 \pm 1^\circ$ (c 0,8 %, benzeen).

Voorbeeld XXIII

(1R,cis)-methyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ -2,2-dimethylcyclopropaancar-
boxylaat.

25 Te werk gaande volgens voorbeeld I wordt uit
3,1 g (1R,cis)-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ -2,2-dimethylcyclopropaancarbon-
zuur, 30 ml ethylacetaat en 3,5 g N,N'-di(1-methylethyl)-O-methyl-
isoureum, 2,4 g titelverbinding verkregen. α_D : $+54 \pm 2,5^\circ$ (c: 0,4 %, benzeen).

30 Voorbeeld XXIV

(1R,cis)-3-butenyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ cyclopropaan-
carboxylaat.

35 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
3,1 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ cyclopropaancarbon-

zuur en 1,44 g 3-butenol, 3,11 g titelverbinding verkregen.

α_D : $+46 \pm 1,5^\circ$ (c: 1 %, benzeen).

Voorbeeld XXV

(1R,cis)-2RS-(1-methyl-2-propenyl)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ -
5 cyclopropaancarboxylaet.

Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit

3,1 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ -cyclopropaancarbonzuur
en 1,44 g 1-methyl-2-propenol, 2,7 g titelverbinding verkregen.

10 α_D : $+46 \pm 1,5^\circ$ (c: 1 %, benzeen).

Voorbeeld XXVI

(1R,cis)-crotyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ -cyclopropaancar-
boxylaet.

15 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit

3,1 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-propenyl}}$ -cyclopropaancarbon-
zuur en 1,44 g crotylalcohol, 2,85 g titelverbinding verkregen.

α_D : $+55 \pm 2^\circ$ (c: 0,6 %, benzeen).

Voorbeeld XXVII

20 (1R,trans)-ethyl-2,2-dimethyl-3-(1-butenyl)cyclopropaancarboxylaet.

Te werk gaande volgens voorbeeld I wordt uit 3,4 g

(1R,trans)-2,2-dimethyl-3-(1-butenyl)cyclopropaancarbonzuur en 3,7 g
N,N'-di(1-methylethyl)-O-ethylisoureum, 1,6 g titelverbinding

25 verkregen. α_D : $-29,5 \pm 1^\circ$ (c: 1 %, benzeen).

Voorbeeld XXVIII

(1R,trans)-1-methylethyl-2,2-dimethyl-3-(1-butenyl)cyclopropaan-
carboxylaet.

30 Te werk gaande volgens voorbeeld I wordt uit

3,4 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3-(1-butenyl)-cyclopropaancarbonzuur
en 3,9 g N,N'-O-tris(1-methylethyl)isoureum, 1,2 g titelverbinding

verkregen. α_D : $-39,5 \pm 1,5^\circ$ (c: 1,5 %, benzeen).

35

Voorbeeld XXIX

(1R,trans)-1-(3-butenyl)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopro-
paancarboxylaate

5 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
3,36 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaan-
carbonzuur en 1,44 g 3-butenol, 2,43 g titelverbinding verkregen.
 α_D : $-28,5 \pm 2,5^\circ$ (c: 0,5 %, benzeen).

Voorbeeld XXX

10 (1R,trans){2RS-1-methyl-2-propenyl}-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ -
cyclopropaancarboxylaate.

Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
3,4 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaancarbon-
15 zuur en 1,4 g 1-methyl-2-propenol, 2,82 g titelverbinding verkre-
gen. α_D : $31 \pm 1^\circ$ (c: 1,5 %, benzeen).

Voorbeeld XXXI

(1R,trans)-crotyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaan-
carboxylaate.

20 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
3,4 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaancarbon-
zuur en 1,44 g crotylalcohol, 3,0 g titelverbinding verkregen.
 α_D : $32,5 \pm 1,5^\circ$ (c: 1 %, benzeen).

25 Voorbeeld XXXII

(1R,trans)-fenylethyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaan-
carboxylaate.

Te werk gaande volgens voorbeeld I wordt uit
30 3,4 g (1R,trans)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaancar-
bonzuur en 2,5 g fenylethanol, 3,78 g titelverbinding verkregen.
 α_D : $-23,5 \pm 2^\circ$ (c: 0,6 %, benzeen).

Voorbeeld XXXIII

(1R,cis)-methyl-2,2-dimethyl-3-(1-butenyl)cyclopropaancarboxylaate.

35

Te werk gaande volgens voorbeeld I wordt uit
3,4 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(1-butenyl)cyclopropaancarbonzuur
en 3,5 g N,N'-di(1-methylethyl)-O-methylisoureum, 1,70 g titel-
verbinding verkregen. α_D : $+62 \pm 1,5^\circ$ (c: 1 %, benzeen).

5 Voorbeeld XXXIV

(1R,cis)-3-butenyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaan-
carboxylaet.

10 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
3,4 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaancarbon-
zuur en 1,44 g 3-butenol, 2,96 g titelverbinding verkregen,
 α_D : $30 \pm 2^\circ$ (c: 0,6 %, benzeen).

Voorbeeld XXXV

15 (1R,cis)-2RS-(1-methyl-2-propenyl)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ -
cyclopropaancarboxylaet.

20 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
3,4 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaancarbon-
zuur en 1,4 g 1-methyl-2-propenol, 2,83 g titelverbinding verkregen.
 α_D : $+39,5 \pm 1^\circ$ (c: 1,5 %, benzeen).

Voorbeeld XXXVI

(1R,cis)-crotyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaancarboxy-
laet.

25 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
3,4 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaancarbon-
zuur en 1,44 g crotylalcohol, 2,80 g titelverbinding verkregen.
 α_D : $+44 \pm 2,5^\circ$ (c: 0,5 %, benzeen).

Voorbeeld XXXVII

30 (1R,cis)-fenylethyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaan-
carboxylaet.

35 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
3,4 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1-(Z)-butenyl}}$ cyclopropaancarbon-
zuur en 2,44 g fenylethanol, 3,3 g titelverbinding verkregen.

$$\alpha_D: +29 \pm 1^\circ \text{ (c: 1\%, benzeen).}$$

Voorbeeld XXXVIII

(1R,cis)-crotyl-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaan carboxylaat.

5 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
2,8 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarbonzuur en
1,5 g crotylalcohol, 1,845 g titelverbinding verkregen. α_D : +30,5
+ 2,5° (c: 0,5 %, benzeen).

Voorbeeld XXXIX

10 (1R,cis)-fenylethyl-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarboxylaat.

Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit
2,8 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-ethenylcyclopropaancarbonzuur en
2,5 g fenylethanol, 2,475 g titelverbinding verkregen. α_D : +15,5
15 + 1° (c: 1 %, benzeen).

Voorbeeld XL

(1R,cis)-fenylethyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{1}$ -(Z)-propenyl $\overline{}$ cyclopropaan-carboxylaat.

20 Te werk gaande volgens voorbeeld II wordt uit 3,1 g (1R,cis)-2,2-dimethyl-3-[1-(Z)-propenyl]cyclopropaan-carbonzuur en 2,45 g fenylethanol, 4,1 g titelverbinding verkregen.

α_D : +37,5 + 2° (c: 0,8 %, benzeen).

Voorbeeld XLI

25		Geur van enkele bereide verbindingen:
	Voorbeeld II	blauwe druif, vermouht
	Voorbeeld IV	bergamotsnoepje met mentholgeur,
	Voorbeeld V	gom uitgesmeerd op een papierblad
	Voorbeeld VI	licht fruitig
30	Voorbeeld XXII	zuurachtig, verse noten
	Voorbeeld XXIV	bloemig
	Voorbeeld XXVIII	gebrande koffie geroosterd op een zuidvruchtschil
	Voorbeeld XXV	gebrand op kerriebodem
	Voorbeeld XXIX	hydroxycitronellol
35	Voorbeeld XXX	branderig

Voorbeeld XXXIX biergist, licht

Voorbeeld XL schelpdier, wijnbezinksel, nerol, honing, verse noten doet denken aan irisextrakt.

Voorbeeld XLII

Parfum.

5 Men bereidt een compositie "Rose" met de volgende samenstelling.

		Gew.dln.
	Geranium, van terpeen bevrijd	180
	Citronellal	300
10	Geranylacetaat	45
	Nerol	15
	Methylionon	15
	Fenylethanol	170
	Rhodinol Bourbon	60
15	Citronellylacetaat	40
	Benzoïnhars	30
	Muskus	15
	Aldehyde C 9 1/10 DPG	15
	α-Ionon	15
20	Verbinding van voorbeeld III	<u>100</u>
		1000

Voorbeeld XLIII

Zeep.

25 Men vervaardigt toiletzeep met de volgende samenstelling

	Gew.dln.
Zeeppasta (handelsprodukt)	1000
Verbinding van voorbeeld XVII	5

Voorbeeld XLIV

30 Reinigingspoeder

Men bereidt reinigingspoeder met de volgende samenstelling

	Gew.dln.
Reinigingspoeder (handelsprodukt)	1000
35 Verbinding van voorbeeld XL	1

C O N C L U S I E S

1. 3-Vinyl- of vinyleen gesubstitueerde cyclo-
propaancarbonzuuresters, gekenmerkt door de formule 1 waarin R een
rechte of vertakte verzadigde alkylgroep met 1-12 koolstofatomen, die
5 eventueel een cycloalkyl- of cycloalkenylgroep met 3-6 koolstof-
atomen of een koolwaterstofketen met 2-8 koolstofatomen draagt, en
die eventueel door een zuurstofatoom of een ketongroep is onder-
broken, een rechte of vertakte alkenyl- of alkynylgroep met 3-8
koolstofatomen, een cycloalkylgroep met 3-12 koolstofatomen, die
10 eventueel 1 of meer dubbele bindingen bevat en die eventueel door
één of meer alkylgroepen is gesubstitueerd, of een al dan niet ge-
substitueerde aryl- of arylalkylgroep met 6-12 koolstofatomen voor-
stelt, en R₁ een waterstofatoom, een rechte of vertakte alkylgroep
of cycloalkylgroep met 1-12 koolstofatomen, een alkenyl- of alkynyl-
15 groep met 2-8 koolstofatomen, of een aryl- of aralkylgroep met
6-12 koolstofatomen voorstelt, hetzij als afzonderlijke isomeren
hetzij als mengsel daarvan.

2. Verbindingen volgens conclusie 1, met het ken-
merk, dat R₁ in de formule 1 een waterstofatoom voorstelt.

20 3. Verbindingen volgens conclusie 1, met het ken-
merk, dat R₁ in de formule 1 een alkylgroep met 1-4 koolstofatomen
voorstelt.

4. Verbindingen volgens conclusie 1, 2 of 3, met
het kenmerk, dat R in de formule 1 een rechte of vertakte alkyl-
25 groep met 1-4 koolstofatomen voorstelt.

5. Verbindingen volgens één der conclusies 1-4,
met het kenmerk, dat in de formule 1 de zuurrest in de 1R,cis- of
1R,trans-positie verkeert.

6. Verbindingen volgens conclusie 1, met het ken-
30 merk, dat de formule 1 voorstelt:
(1R,cis)-ethyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1}}$ (Z)-propenyl $\overline{\text{7}}$ cyclopropaancarboxy-
laat,
(1R,cis)-fenylethyl-2,2-dimethyl-3- $\overline{\text{1}}$ (Z)-propenyl $\overline{\text{7}}$ cyclopropaan-
carboxylaar,
35 (1R,trans)-methyl-2,2-dimethyl-3-(1-butenyl)cyclopropaancarboxylaar.

7. Werkwijze voor het bereiden van verbindingen volgens één der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de verbindingen worden bereid door reactie van een zuur met de formule 2 waarin R_1 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, of een functioneel derivaat daarvan, en een alcohol met de formule ROH waarin R de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, of een derivaat daarvan, onder vorming van een verbinding met de formule 1 zoals omschreven in conclusie 1.

8. Parfum, met het kenmerk, dat het parfum één of meer verbindingen volgens één der conclusies 1-5 met de formule 1 c.q. bereid met de werkwijze volgens conclusie 7 bevat.

9. Parfum, met het kenmerk, dat het parfum één of meer verbindingen volgens conclusie 6 bevat.

10. Hygiënische verzorgingsmiddelen, cosmetica-artikelen, reinigingsmiddelen, onderhoudsmiddelen en insecticiden op basis van één of meer verbindingen volgens één der conclusies 1-6 met de formule 1 c.q. bereid met de werkwijze volgens conclusie 7.

11. Verbindingen, werkwijzen en daarbij verkrijgbare verbindingen, alsmede hun toepassingsvormen zoals beschreven in de beschrijving en voorbeelden.

