



285048

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE DIOXANO", a favor de DON PIERRE FOLLIET, Abogado de nacionalidad suiza, domiciliado en VERBIER (Valais, Suiza).

• • •

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a la preparación de nuevos derivados de dioxano que presentan interesantes propiedades de olor y sabor y por lo tanto son utilizables para preparar composiciones odoríferas y aromas para las sustancias alimenticias. El invento se refiere además a un procedimiento para tratar aceites y grasas comestibles con los mencionados derivados de dioxano, a fin de mejorar y estabilizar el sabor de estos alimentos.

10. Según el invento, los nuevos derivados de dioxano se obtienen transformando alcandioles que contienen 6 a 10

285048



5. átomos de carbono y que llevan los grupos hidroxílicos junto a átomos de carbono vecinos, de preferencia alcandioles-(1,2)- en derivados monoalcalinometálicos, condensando estos derivados con un éster de ácido halogenacético y ciclizando los ésteres de ácidos acético substituídos obtenidos.

10. De esta manera se obtienen 1,4-dioxanos substituídos que llevan en las posiciones 5 y/o 6 grupos alquílicos. En los 1,4-dioxanos monosubstituídos, el radical alquílico presenta de 4 a 8 átomos de carbono. En los 1,4-dioxanos disubstituídos, la suma de los átomos de carbono contenidos en ambos radicales alquílicos es de 4 a 8.

Según las condiciones de reacción y según la índole de los materiales de partida, se obtienen mezclas de derivados dioxánicos isómeros con la misma fórmula aditiva.

15. El procedimiento de este invento puede efectuarse de la manera siguiente:

20. Se hace reaccionar el diol de partida en un disolvente o diluyente inerte y anhidro, por ejemplo xileno, y en atmósfera inerte, por ejemplo de nitrógeno, con un metal alcalino en polvo, por ejemplo sodio. Para llevar a término la reacción, se calienta en reflujo la mezcla reaccional. Después de enfriar, se añade a la mezcla reaccional el éster de ácido halogenacético, por ejemplo éster etílico o metílico de ácido cloroacético o bromoacético, y se lleva la condensación hasta el final mediante elevación gradual de la temperatura.

30. Para preparar la sal monoalcalinometálica del diol de partida, en lugar de una sal alcalinometálica en polvo puede emplearse también un alcoholato alcalinometálico, por ejemplo metilato sódico.



285048

La ciclización de los ésteres de ácido acético sustituidos obtenidos se efectúa por calentamiento.

5. Los derivados dioxánicos sustituidos en posición 5, pero insustituidos en posición 6, pueden obtenerse también con una variante del procedimiento de este invento, bloqueando el grupo hidroxílico primario de un alcandiol-(1,2) con un grupo protector, transformando el monoalcohol secundario obtenido en la sal monoalcalinometálica, condensando esta sal con el éster de ácido halogenacético y sometiendo a cierre del anillo el monoalcohol primario obtenido
10. después de disociar el grupo protector.

El bloque del grupo de alcohol primario puede efectuarse por medio de un grupo de tritilo o de tetrahidropiraniilo. La tritilación, o respectivamente la tetrahidropiraniilación, pueden realizarse por métodos ya de sí conocidos.
15. El grupo de tritilo o de tetrahidropiramilo puede disociarse con facilidad por hidrólisis ácida.

Los dioles que sirven de materiales de partida son compuestos ya de sí conocidos. Puede prepararse, por ejemplo,
20. mediante tratamiento de los alquenos correspondientes, en particular alquenos-(1), con peróxido de hidrógeno y ácido fórmico e hidrólisis de los productos obtenidos.

Si el alcandiol-(1,2) empleado como material de partida se transforma en su derivado monosódico de la manera que se ha descrito antes, sin bloqueos previos del grupo hidroxílico primario, se obtiene normalmente una mezcla de isómeros, de los que uno ha reaccionado con sodio junto al grupo hidroxílico primario y el otro junto al grupo hidroxílico secundario. La proporción en que se forman ambos isómeros depende de las condiciones en que se ha efectuado la reacción.
25.
30.



285048

- Normalmente, el derivado monosódico primario se forma en mayor cantidad que el derivado monosódico secundario. En la condensación de esta mezcla de derivados monosódicos con el éster de ácido halogenacético se forma igualmente una mezcla de ésteres de ácido acético sustituidos, que en la ciclización dan una mezcla de dioxanos isómeros. Uno de estos dioxanos está sustituido por alquilo en la posición 6 e insustituido en la posición 5, mientras que el otro isómero está sustituido por alquilo en la posición 5 e insustituido en la posición 6. Como el grupo hidroxílico primario de los dioles es más reactivo que el grupo hidroxílico secundario, estas mezclas de isómeros contienen normalmente en cantidad preponderante los dioxanos sustituidos en la posición 6.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Junto con los isómeros antes descritos, los derivados dioxánicos preparables según este invento pueden contener isómeros sustituidos por alquilo tanto en posición 5 como en posición 6. Estos isómeros están presentes en los productos finales si los alquenos-(1) empleados como materiales de partida son productos técnicos. En la mayoría de los casos, estos alquenos-(1) técnicos contienen pequeñas cantidades de impurezas, constituidas por alquenos cuyo enlace doble se halla en posición distinta a la posición 1, por ejemplo alquenos-(2). Si estos alquenos-(1) técnicos se hidroxilan de la manera que antes se ha expuesto, para preparar los dioles, las impurezas se transforman asimismo en dioles. Los alquenos-(2) dan por lo tanto los correspondientes dioles-(2,3), que, después de transformación en derivados monosódicos, condensación con el éster de ácido halogenacético y cierre del anillo, forman dioxanos isómeros, los cuales presentan un grupo metílico en posición 5 o 6 y un sustituyente alquílico más



285048

en la posición 6 o 5. De los alquenos-(3), que asimismo pueden estar presentes en cantidad muy pequeña en los alquenos-(1) técnicos, se obtienen dioxanos que presentan un sustituyente etílico en posición 5 o 6, así como un sustituyente alquílico más en posición 6 o 5.

5.

Todos los derivados dioxánicos isómeros que se han descrito aquí son sustancias odoríferas y agentes aromatizantes. Así pues, para la mayoría de las posibilidades de empleo que se presentan en la práctica no es necesario separar los derivados dioxánicos de este invento en los isómeros individuales. En muchos casos, los efectos odoríferos y gustativos que puede obtenerse con las mezclas de los dioxanos isómeros son más interesantes que los que se obtendrían con uno cualquiera de los isómeros individuales aislados.

10.

Los isómeros que están contenidos en una mezcla cualquiera de las obtenibles según este invento, tienen propiedades físicas muy semejantes y son por lo tanto difíciles de separar. La separación puede efectuarse por cromatografía gaseosa o por cromatografía de adsorción o por medio de una combinación de estos dos métodos.

15.

Los derivados dioxánicos de este invento y sus mezclas poseen matices clerosos que son predominantemente grasos y, menos marcadamente, frutales. El sabor de estos compuestos puede designarse como graso, ligeramente frutal y algo pulverulento.

20.

A consecuencia de sus interesantes propiedades organolépticas, los compuestos de este invento son sustancias odoríferas o agentes aromatizantes valiosos, que pueden emplearse con éxito en la perfumería y para aromatizar comestibles.

25.

30.

285048



5. Se ha descubierto unos derivados dioxánicos obtenibles según este invento pueden conferir a ciertos alimentos un sabor con un matiz mantecoso. Este fenómeno es tanto más sorprendente cuanto que estos compuestos, si se ensayan organolépticamente en estado puro diluido y en ausencia de otras materias impurificadoras, no recuerdan en el olor ni en el sabor la mantquilla natural.

10. Los mencionados derivados dioxánicos son agentes modificadores y mejoradores del sabor, por medio de los cuales se puede conferir un matiz gustativo mantecoso a las grasas y los aceites alimenticios, por ejemplo. Cantidades aun muy pequeñas de los derivados dioxánicos son suficientes para ocasionar la modificación del sabor, por ejemplo cantidades de 0,001 a 0,04 por mil, en relación al peso del aceites o la grasa comestibles que se tratan. Para lograr un sabor de mante-
15. ca todavía más fiel al natural, es ventajoso incorporar a los aceites y a las grasas comestibles, además de los derivados dioxánicos, otras materias gustativas conocidas, por ejemplo diacetilo y/o acetil-metil-carbinol, y eventualmente ácido
20. butílico así como, posiblemente, otros ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, con 3 y 5 a 10 átomos de carbono. En términos muy generales, los derivados dioxánicos pueden combinarse con todas las substancias gustativas conocidas que hasta ahora se han empleado ya para la preparación de
25. sabores de manteca artificiales.

30. Las nuevas substancias gustativas se han revelado sumamente útiles en la fabricación de margarina. Ha sido siempre, y es hoy todavía, difícil conferir a la margarina un sabor duradero y lo más exacto posible al sabor natural. Se han realizado ya numerosos intentos para resolver este problema

285048



- con el empleo de mezclas de materias gustativas sintéticas. Pero los resultados contenidos con tales mezclas de materias gustativas son con frecuencia decepcionantes. Es desventajoso, sobre todo, que los sabores producidos por medio de las mezclas de materias gustativas sintéticas sean poco estables y que la margarina así aromatizada experimente un empeoramiento del sabor con relativa rapidez. En cambio, los derivados dioxánicos obtenibles según el invento que aquí se expone, permiten una mejora fundamental de las propiedades aromatizantes de los productos sintéticos empleados hasta ahora para mejorar el sabor de la margarina. Por incorporación de materias gustativas conocidas junto con los nuevos derivados dioxánicos puede originarse en la margarina un sabor de manteca más completo y rotundo, es decir, más fiel al natural, de lo que era posible hasta ahora con las materias gustativas corrientes. Los nuevos sabores producibles con el empleo de las nuevas substancias gustativas se prestan, no solamente para aromatizar margarinas y otras grasas y aceites comestibles, sino también para mejorar el sabor de otros productos alimenticios y paladeables, como los artículos de pastelería y confitería. Los aromas destinados a la aromatización de la margarina pueden contener, por ejemplo, de 5 a 50% en peso de derivado dioxánico en relación al peso total de las materias gustativas (con exclusión del disolvente o diluyente que acaso se emplee). Esta cantidad puede aumentarse hasta el 15% en peso o todavía más, si los aromas están destinados a otros productos alimenticios o paladeantes.

Se logran resultados favorables si se incorporan a la margarina mezclas de dos derivados dioxánicos por lo menos. Tales mezclas producen un aroma más rotundo que los de-



285048

rivados dioxánicos individuales. Por ejemplo, cabe emplear mezclas de la composición siguiente:

5. - 6-n-pentil-2-oxo-1,4-dioxano, 6-n-hexil-2-oxo-1,4-dioxano y 6-n-butil-2-oxo-1,4-dioxano, en la proporción ponderal de 1:2:2 aproximadamente.
10. - 5-n-pentil-2-oxo-1,4-dioxano, 6-n-pentil-2-oxo-1,4-dioxano, 5-n-butil-2-oxo-1,4-dioxano, 6-n-butil-2-oxo-1,4-dioxano, 5-n-hexil-2-oxo-1,4-dioxano y 6-n-hexil-2-oxo-1,4-dioxano, en la proporción ponderal de 1:2:2:4:2:4 aproximadamente.
15. Es conveniente incorporar a la margarina los dioxanos obtenibles según este invento, o sus mezclas, en forma de soluciones o dispersiones, con el fin de lograr una distribución homogénea de las materiales gustativas en la margarina. Como disolventes o diluentes son aptos, por ejemplo, el ácido láctico, la triacetina y asimismo los aceites vegetales o animales de sabor débil. Los derivados dioxánicos pueden añadirse a la margarina, por ejemplo, durante el batido (emulsionamiento) de la mezcla grasa.
20. La ventaja especial de los nuevos derivados de dioxano consiste en que retardan el empeoramiento del sabor de la margarina y ejercen sobre el aroma una acción fijadora y estabilizante. El sabor y el aroma de una margarina aromatizada solamente con materias sintéticas conocidas de las que se emplean para dar gusto de manteca cambian más de prisa y más intensamente que en una margarina aromatizada con las mismas materias gustativas, pero que contiene además derivados dioxánicos. Las nuevas materias gustativas tienen la ulterior ventaja de que quedan retenidas perdurablemente en la mezcla grasa de la margarina. Esto radica probablemente en
- 30.

285048



el hecho de que los derivados dioxánicos, cuyos átomos cíclicos de oxígeno constituyen centros nucleófilos, se unen por medio de puentes de hidrógeno con sustancias que contienen grupos hidroxílicos, por ejemplo con los ácidos hidroxílicos presentes en la mezcla grasa de la margarina, derivados de glicerina esterificados incompletamente y similares.

5.

EJEMPLO 1.

10. A una mezcla de 240 g de hepteno-(1) técnico (punto de ebullición₇₃₀ = 90-92°C; $n_D^{20} = 0,6936$; $d_4^{20} = 0,9093$) y 2,89 litros de ácido fórmico al 98% se añaden despacio, en el curso de 1 hora, 291,4 g de superóxido de hidrógeno (30% en volumen), mientras se mantiene la temperatura por debajo de 45°C. Terminada la adición, se calienta la solución a 50°C durante 15. 24 horas, se elimina el ácido fórmico por destilación a presión reducida y se hidriza el residuo por medio de 530 g de hidróxido potásico en 3 litros de agua. Se aísla el heptandi- 20. diol-(1,2) por extracción con éter y los tratamientos corrientes y por último se le destila. Punto de ebullición_{9 mm} = 120 - 122°C.

25. Se agitan 23 g de sodio en polvo en 2 litros de xileno anhidro, en atmósfera de nitrógeno, y se añaden a la mezcla 134 g de heptandi-ol-(1,2) que se han disuelto en 1 litro de xileno anhidro. A continuación se hierve la mezcla en reflujo durante 2 horas. Se enfría la mezcla reaccional hasta 0°C y se le añaden 167 g de éster etílico del ácido bromo- 30. acético, después de lo cual se calienta despacio a 130°C (temperatura del baño) mientras se elimina el alcohol a medida que se va formando en la reacción de ciclización. Luego se enfría la mezcla reaccional, se la lava con agua, se la



285048

seca y se la concentra. Se destila el residuo y se obtiene
aquí un producto de punto de ebullición_{0,001 mm} = 82°C;
 $d_4^{20} = 1,0236$; $n_D^{20} = 1,4532$. Este producto consta de una mez-
cla de 5- y 6-pentil-2-oxo-1,4-dioxanos y tal cual es (sin se-
paración en los componentes individuales) puede emplearse como
5. aroma.

Los dioxanos individuales se separaron en un cro-
matógrafo F & M por medio de cromatografía gaseosa, empleando
una columna de Apiezon al 30% (2,5 m; C 109) a 225°C, y a con-
tinuación se identificaron por medio de la espectrografía de
10. masas. Las cifras que siguen corresponden en cada caso a la
señal más intensa en cada grupo fragmentario, por el orden de
sucesión de intensidades decrecientes:

5-pentil-2-oxo-1,4-dioxano: 43, 55, 29, 72, 82, 99, 100,
15. 172, 113.
6-pentil-2-oxo-1,4-dioxano: 43, 56, 70, 29, 81, 96, 113,
127, 143, 172.

EJEMPLO 2.

20. En atmósfera de nitrógeno se deslién por agitación
22,1 g de polvo de sodio en 1,8 litros de xileno anhidro y
luego se añaden a la mezcla 140 g de octandiol-(1,2) (punto
de fusión = 28-31°C; preparado a partir de octeno-(1) de pun-
to de ebullición₇₃₀ = 117-120°C; $d_D^{24} = 0,7152$; $n_D^{20} = 1,4086$,
25. de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1), que se han
disuelto en 1 litro de xileno. Se calienta la mezcla en reflujo
durante 2 horas. Después de enfriar la mezcla reaccional hasta
0°C, se añaden 160 g de éster etílico del ácido bromoacético
y se calienta despacio a 130°C (temperatura del baño) mien-
30.

285048



tras se elimina el alcohol a medida que se va formando en la reacción de ciclización. Luego se filtra la mezcla reaccional para eliminar el bromuro sódico que se ha originado durante la reacción, se concentra el filtrado y se destila el residuo.

5. De esta manera se obtiene un producto que presenta las propiedades físicas siguientes: punto de ebullición_{0,004} = 98°C; $d_4^{20} = 1,0166$; $n_D^{20} = 1,4535$. Este producto consta de una mezcla de 5- y 6-hexil-2-oxo-1,4-dioxano y tal cual es (sin separación en los componentes individuales) puede emplearse como aroma.

10. Los dioxanos individuales se separaron e identificaron del modo que se ha expuesto en el ejemplo 1. Los componentes están caracterizados por los datos siguientes de la espectrografía de masas:

5-hexil-2-oxo-1,4-dioxano: 43, 55, 29, 71, 86, 96, 113, 114,

15. 186, 127, 155, 143.

6-hexil-2-oxo-1,4-dioxano: 43, 70, 55, 29, 83, 95, 110, 127, 141, 157, 186.

E J E M P L O 3.

20. Se procede de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1, empleando 94,4 g de hexandiol-(1,2) (punto de ebullición₁₀ = 112-113°C; preparado a partir del hexeno-(1) conforme al ejemplo 1), 17,3 g de sodio y 133 g de éster etílico del ácido bromoacético, y se obtiene así un producto de
25. punto de ebullición_{0,01 mm} = 72°C. Este producto consta de una mezcla de 5- y 6-butil-2-oxo-1,4-dioxanos y tal cual es (sin separación en los componentes individuales) puede emplearse como aroma y en perfumería.



285048

Los dioxanos individuales se separaron e identificaron de la manera que se ha expuesto en el ejemplo 1. Los componentes están caracterizados por los siguientes datos de la espectrografía de masas:

5. 5-butil-2-oxo-1,4-dioxano: 43, 55, 29, 71, 85, 86, 158,
99, 115.
6-butil-2-oxo-1,4-dioxano: 43, 56, 71, 29, 84, 99, 114,
129, 158.

E J E M P L O 4.

10.

Se procede de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, pero se emplean 131,5 g de decandiol-(1,2) (punto de ebullición_g = 150 - 153°C; preparado a partir del deceno-(1) conforme al Ejemplo 1), 17,35 g de sodio y 126,5 g del éster etílico del ácido bromoacético, y se obtiene así un producto de punto de ebullición 0,002 mm = 105°C. Este producto consta de una mezcla de 5- y 6-octil-2-oxo-1,4-dioxano y tal cual es (sin separación en los componentes individuales) puede emplearse como aroma y en perfumería.

20.

Los dioxanos individuales se separaron e identificaron de la manera que se ha expuesto en el Ejemplo 1. Los componentes están caracterizados por los datos siguientes de la espectrografía de masas:

25. 5-octil-2-oxo-1,4-dioxano: 43, 55, 71, 29, 83, 99, 114,
124, 141, 142, 214, 155.
6-octil-2-oxo-1,4-dioxano: 43, 55, 70, 29, 98, 83, 111,
123, 138, 155, 169, 185, 214.



048

EJEMPLO 5.

5. Se deslién por agitación 65 g de heptandiol-(1,2) con 3 cc de ácido clorhídrico concentrado y se añaden a gotas 44 g de dihidropirano, cuidando de que la temperatura no sobrepase los 45° C. Terminada la reacción se añade a la mezcla reaccional carbonato potásico sódico. Al día siguiente se decanta el producto y se le destila. De esta manera se obtiene 1- \sphericalangle (2)-tetrahidropirani \sphericalangle -2-oxi-heptano, de punto de ebullición_{0,02 mm} = 98°C.

10. Se trata este producto con sodio y con éster etílico del ácido bromoacético de la manera que se ha expuesto en los Ejemplos precedentes. Se acaba luego la elaboración de la mezcla reaccional en la forma ordinaria y se obtiene así éster etílico del ácido 1- \sphericalangle (2)-tetrahidropirani \sphericalangle -oxi \sphericalangle -2-heptiloxi-acético. Se hidroliza este producto por medio de ácido clorhídrico acuosoalcohólico, se trata como de ordinario la mezcla de hidrólisis y se destila el producto bruto. Se obtiene de este modo el 5-pentil-2-oxo-1,4-dioxano, de punto de ebullición_{0,005 mm} = 80° C. Este compuesto se distingue de su homólogo 6-pentílico por un tiempo de retención más prolongado en el Apiezon (al 30% de sílicona) en la cromatografía gaseosa.

EJEMPLO 6.

25. A una solución de 244 g de octano-(1) en 2600 cc de ácido fórmico al 98% se añaden a gotas 260 g de superóxido de hidrógeno (30% en volumen). Como la temperatura asciende, está indicado enfriar de cuando en cuando la mezcla para impedir que la temperatura sobrepase los 45° C. Terminada la adición, se mantiene la mezcla durante

30.



285048

5. 24 horas a 45°C y luego se elimina el ácido fórmico por destilación a presión reducida (unos 40 mm). El residuo se trata con una solución de 750 g de hidróxido potásico en 3500 cc de agua. Se hidrolizan los ésteres añadidos, con los que aumenta la temperatura. Se termina la reacción calentando durante 30 minutos en baño María y se aísla el producto por medio de éter. Se obtiene así octandiol-(1,2), de punto de ebullición_g = 130°C.

10. A una suspensión, bien agitada, de 22,1 g de sodio en polvo en 1800 cc de xileno anhidro se añaden en atmósfera de nitrógeno 140 g de octandiol-(1,2) en 1000 cc de xileno anhidro. Se calienta la mezcla en reflujo durante 2 horas, se la enfría luego ligeramente y se le añaden despacio 160 g de éster etílico del ácido bromoacético. La temperatura asciende y, una vez terminada la adición, se vuelve a calentar la mezcla para eliminar el alcohol que se ha formado durante la reacción. Se enfría la mezcla y se filtra el bromuro precipitado, después de lo cual se concentra el filtrado a presión reducida. Con la destilación del residuo se obtiene un producto de punto de ebullición 0,01 mm = 100 - 103°C.

15. Este producto consta de una mezcla que contiene principalmente 5- y 6-hexil-2-oxo-1,4-dioxano (alrededor del 30% y, respectivamente, 60%), así como pequeñas cantidades de 5-metil-6-n-pentil-2-oxo-1,4-dioxano (alrededor del 5%) y de 5-n-pentil-6-metil-2-oxo-1,4-dioxano (alrededor del 5%).

25. Los componentes individuales de esta mezcla se separaron por medio de cromatografía gaseosa en un cromatógrafo F & M, con empleo de una columna de Apiezon (30% de

30.



25048

Apiezon en silicona 2,5 m; C 109), a 225 \pm C, y se identificaron en el espectrógrafo de masas. Los datos de espectrografía de masas del 6-n-hexil-2-oxo-1,4-dioxano (punto de fusión, 32-33 \pm C) y del 5-n-hexil-2-oxo-1,4-dioxano se han indicado en el Ejemplo 2 anterior. Los datos de espectrografía de masas de los dos otros dioxanos isómeros son los siguientes:

- 5. 5-metil-6-pentil-2-oxo-1,4-dioxano: 43, 57, 81, 68, 95, 110, 186.
- 10. 5-pentil-6-metil-2-oxo-1,4-dioxano: 43, 58, 86, 71, 99, 112, 186.

Los ejemplos que ahora siguen describen la aromatización según este invento de los productos alimenticios.

E J E M P L O 7.

15. Una mezcla constituida por partes iguales, en peso, de pentil-2-oxo-1,4-dioxano (que contiene 5- y 6-pentil-2-oxo-1,4-dioxanos en la proporción ponderal de 1:2 aproximadamente), hexil-2-oxo-1,4-dioxano (que contenía 5- y 6-hexil-2-oxo-1,4-dioxanos en la proporción ponderal de 1:2 aproximadamente) y butil-2-oxo-1,4-dioxano (que contenía 5- y 6-butil-2-oxo-1,4-dioxanos en la proporción ponderal de 1:2 aproximadamente) fué disuelta en triacetina en una concentración del 2% correlación al total de dioxanos.

20. Esta solución aromatizante se incorporó durante el batido a una emulsión tradicional de grasa para margarina. La solución aromatizante se empleó en una proporción de 200 g por kg de emulsión de grasa de margarina, de modo



285048

que la margarina acabada presentara un contenido de dioxanos de 0,04 por mil en peso, aproximadamente.

La margarina preparada de este modo sabía mucho más fielmente a mantequilla que la margarina de la misma composición, pero sin dioxanos aromatizantes.

5.

Se obtiene un aroma de mantequilla más completo y natural si los derivados dioxánicos de este invento se incorporan a la margarina junto con otros agentes aromatizantes tradicionales, tal, como se ilustra en el Ejemplo que sigue ahora.

10.

EJEMPLO 8.

Se preparó una serie de agentes aromatizantes mezclando entre sí los componentes reseñados en la tabla que sigue.

15.



285048

T A B L A

<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Pentil-2-oxo-1,4-dioxano (a)	1	1	1	1			1	1
Hexil-2-oxo-1,4-dioxano (b)	2	2	2	2	5	5	2	2
Butil-2-oxo-1,4-dioxano (c)	2	2	2	2			2	2
Diacetilo	20	20	20	20	5	20	5	20
Acetilmetilcarbinol	20	20	20	20	20	20	20	20
Acido butírico			0,05	1				
Acido isobutírico					3	3		
Acido caprónico					2	2		
Acido caprílico	0,1	0,05	0,05	0,05				
Metilamiloetona					45	30	50	35
Acido láctico	34,9	35,95	34,9	33,95				
Triacetina	100,0	100,00	100,00	100,00	100	100	100	100

(a) Mezcla de 5- y 6-pentil-2-oxo-1,4-dioxanos (proporción ponderal 1:2 aprox.)

(b) Mezcla de 5- y 6-hexil-2-oxo-1,4-dioxanos (proporción ponderal 1:2 aprox.)

(c) Mezcla de 5- y 6-butil-2-oxo-1,4-dioxanos (proporción ponderal 1:2 aprox.)



285048

Cada una de las composiciones aromáticas A a H se incorporó a porciones separadas de la misma carga de una emulsión tradicional para grasa de margarina, durante el batido o mazado. Cada composición aromatizante se empleó en la porción de 0,06 g aproximadamente por kg de emulsión de grasa de margarina, de modo que la margarina acabada presentara un contenido de dioxano de 3 mg aproximadamente por kg.

5.

10.

Las muestras de margarina que se aromabizaron con las composiciones aromáticas A a H poseían un aroma y un sabor muy semejante a los de la mantequilla natural. Además de eso, estas muestras de margarina presentaban un sabor mucho más semejante al de la mantequilla que las muestras de margarina de la misma composición que se aromatzaron con composiciones aromáticas de la misma composición que cualquiera de las composiciones A a H, pero que no contenían derivados dioxánicos.

15.

- . -



285048

N O T A

Hecha la descripción del invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza n.º. 1369/62, depositada el 6 de Febrero de 1.962:

5. 1. Procedimiento para preparar derivados de dioxano, en especial de 1,4-dioxano substituídos por alquilo en la posición 5 y/o la posición 6, presentando en los derivados monoalquílicos 4 a 8 átomos de carbono el radical alquilo y siendo en los derivados dialquílicos de 4 a 8 la suma de los átomos de carbono contenidos en los radicales alquílicos, caracterizado por el hecho de que se transforman alcandioles que contienen de 6 a 10 átomos de carbono y que llevan los grupos hidroxílicos junto a átomos de carbono vecinos, de preferencia alcandioles-(1,2), en derivados monoalcalinometálicos, se condensan estos derivados con ésteres de ácido halogenacético y se ciclizan los productos de la condensación.
10. 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un alcandiol-(1,2) con sodio en polvo o con metóxido sódico en un disolvente inerte anhidro, como el xileno, se condensa el producto de la reacción con éster etílico o metílico de ácido cloro- o bromo-acético y se cicliza mediante calor el producto de la condensación.
- 15.
- 20.

285648



3. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que como diol de partida se emplea hexandiol-(1,2), heptandiol-(1,2), octandiol-(1,2) o decandiol-(1,2).
5. 4. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que para mejorar y estabilizar el sabor de las materias alimenticias que contienen grasas o aceites, se añaden a las materias alimenticias derivados de 1,4-dioxano que están substituídos por alquilo en posición 5 y/o 6, presentando en los derivados monoalquílicos 4 a 8 átomos de carbono el radical alquílico y siendo en los derivados dialquílicos de 4 a 8 la suma de los átomos de carbono contenidos en los radicales alquílicos.
10. 5. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que se añade a las sustancias alimenticias uno, por lo menos, de los compuestos siguientes:
15. - 5-n-butil-2-oxo-1,4-dioxano,
- 6-n-butil-2-oxo-1,4-dioxano,
20. - 5-n-pentil-2-oxo-1,4-dioxano,
- 6-n-pentil-2-oxo-1,4-dioxano,
- 5-n-hexil-2-oxo-1,4-dioxano y
- 6-n-hexil-2-oxo-1,4-dioxano.
25. 6. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado por el hecho de que la sustancia alimenticia es la margarina.
30. 7. Procedimiento para preparar derivados de dioxano. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 20 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de Febrero de 1.963
p. a.

JANNE ISEÑ MIRALES
P. E.