

329400



1966

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA ISOMERIZACION DE ALFA-PINENO
A BETA-PINENO", a favor de la firma suiza L. GIVAUDAN
& CIE. SOCIETE ANONYME, residente en VERNIER-GENEVE (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El alfa-pineno y el beta-pineno constituyen los
ingredientes principales de las esencias de trementina
usuales en el comercio; el alfa-pineno (que es menos valioso
para la industria de los perfumes y la de los polímeros)
5: predomina por lo general en las mezclas pinénicas de estas



esencias de trementina. Existe, por lo tanto, necesidad de transformar el alfa-pineno en el beta-pineno, más valioso.

Ahora se ha descubierto un procedimiento que procura esta transformación de manera técnicamente ventajosa.

5. Así, por ejemplo, se ha vuelto posible transformar el alfa-pineno puro en una mezcla de alfa- y beta-pineno, la cual contiene considerablemente más beta-pineno de lo que corresponde al equilibrio termodinámico (alrededor de 4 a 6% de beta-pineno), es decir, que contiene alrededor de
10. 30% de beta-pineno.

El procedimiento para la isomerización del alfa-pineno a beta-pineno de acuerdo con este invento se caracteriza por hacerse reaccionar el alfa-pineno con un compuesto orgánico de metal alcalino y tratarse el producto de la reacción con un agente protonante.

15. Como compuesto orgánicos de metal alcalino entran en consideración, por ejemplo, los compuestos de la fórmula Me-R, en la que Me significa un átomo de metal alcalino tal como el litio, el sodio o el potasio y R significa un grupo alquílico de cadena recta o ramificada (por ejemplo, uno de
- 20.



1 a 10 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario, amilo, hexilo o decilo) o un grupo arílico monocíclico o bicíclico (por ejemplo, fenilolilo o naftililo).

5. Como agente protonante cabe citar, por ejemplo, los siguientes compuestos donadores de protones; los ácidos minerales diluïdos, como el ácido clorhídrico diluïdo (por ejemplo, 2-n), el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico; los ácidos sulfónicos (por ejemplo, el ácido p-toluensulfónico);
10. los ácidos carboxílicos (por ejemplo, los ácidos alcan-carboxílicos, como el ácido acético o los ácidos carboxílicos aromáticos); los alcoholes (por ejemplo, alcanoles como el metanol o el etanol); los fenoles; las aminas y los compuestos amónicos provistos por lo menos de 1 átomos de hidrógeno disponible,
15. por ejemplo amoniaco (líquido o gaseoso), aminas primarias o secundarias, como las monoaminas o las dialquilaminas, haluros de amonio (por ejemplo, cloruros o bromuros; sólidos o como solución acuosa), los halohidratos de piridina; y, por último el agua.
20. Según una modalidad preferida para la realización



2^a JU

del procedimiento de este invento, se trata con alfa-pineno, a temperatura entre unos -50° y $+40^{\circ}\text{C}$, y de conceniencia entre -20° y la temperatura ambiente, una solución del compues- to orgánico de metal alcalino (por ejemplo, amil-sodio). Di-

5. solventes particularmente aptos son los hidrocarburos alifá- ticos o aromáticos, como el pentano, el hexano y el benceno. Sin embargo, pueden usarse también éteres como el éter dietí- lico, el dioxano o el tetrahidrofurano.

- El producto de la reacción se agita luego durante
10. algunas horas (por ejemplo, de 8 a 16 horas), a temperatura entre unos 20 y 100°C , y de preferencia a unos 40°C , con eliminación parcial o total del disolvente. A continuación se trata el producto reaccional, a temperatura entre unos -60° y la temperatura ambiente, con el agente protonante (por
15. ejemplo, con cloruro amónico, amonio, ácido clórhídrico 2-n o agua). Para la elaboración final, se trata con agua el producto de lareacción y se separa, o sea extrae con éter, la fase lipófila (que contiene el pineno). El beta-pineno asi obtenido puede separarse del alfa-pineno que no ha reac-
20. cionado, por ejemplo mediante destilación.



En el ejemplo que sigue, las temperaturas se expresan en grados centígrados.

EJEMPLO

5. Se pulverizan en octano hirviendo 11 g de potasio (0,28 átomos-gramo) o 6,4 g de sodio (0,28 átomos-gramo). Se deja enfriar la suspensión y luego, por decantación, se reemplaza el octano por 200 cc de pentano. A la suspensión de polvo de sodio en pentano se añade a gotas, con agitación enérgica, a temperatura entre -10 y -20° y en el curso de 1.1/2 horas, una solución de 10 g (0,09 moles) de 1-cloropentano en 40 cc de pentano. A continuación se agita la mezcla durante 20 minutos a -20° y durante 20 minutos a 0° y luego se la vuelve a enfriar hasta -20° . Se añaden de una vez, agitando, 6,1 g (0,45 moles) de alfa-pineno, se deja que la mezcla vuelva despacio a la temperatura ambiente y se completa la reacción por calentamiento a $40-50^{\circ}$ durante 12 horas. Se deja enfriar la mezcla reaccional, se la vierte en solución saturada de cloruro amónico (o en amoníaco líquido) y, luego de diluirla con agua, se la trata con éter. Se
- 10.
- 15.
- 20.

26



secan los extractos etéreos y se evapora el éter. El beta-
-pineno obtenido es, según la cromatografía gaseosa, idéntico
al beta-pineno auténtico.

= . =



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suiza nº 10629/65 del 27 de Julio de 1965:

5. 1.- Procedimiento para la isomerización de alfa-pineno a beta-pineno, caracterizado por hacerse reaccionar alfa-pineno con un compuesto orgánico de metal alcalino y tratarse con un agente protonante el producto de la reacción.

 - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en concepto de compuesto orgánico de metal alcalino, amil-sodio.
- 10.



3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en concepto de compuesto orgánico de metal alcalino, amil-potasio.

5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por usarse, en concepto de agente protonante, cloruro amónico, acuoso o sólido, o amoníaco, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

5.- Procedimiento para la isomerización de alfa-pineno a beta-pineno.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 de Julio de 1966

15.

p.a.

JAIME ISERN

B P

Firmado: LUIS REY PADILLA