



20

Nº 333.943

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: N.V. INTERNATIONALE OCTROOIMAATSCHAPPIJ
"OCTROPA".

RESIDENCIA: St. Jobstraat 9, -ROTTERDAM-6

Holanda.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN
DE COMPOSICIONES GRASAS SABORIZADAS"

Prioridad: Patente n.º del



1 - Este invento se refiere a un procedimiento para la pre-
paración de composiciones grasas saborizadas tales como mar-
garina.

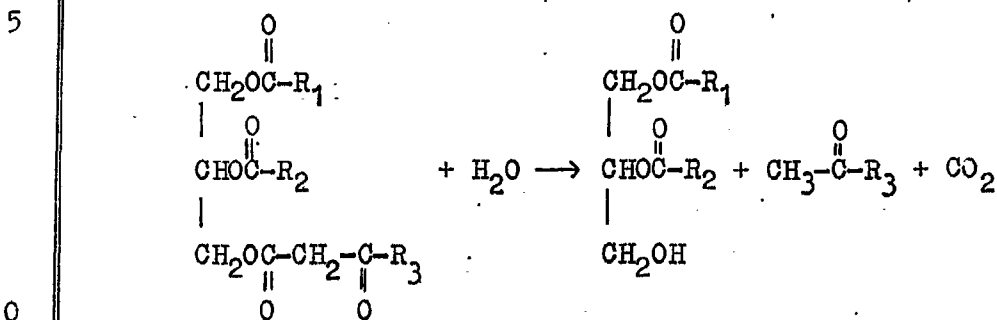
5 En la memoria de la patente francesa nº 1.074.069 se
describe el método de añadir metil-cetonas de elevado peso mo-
lecular, tales como metil-heptil-cetona, metil-nonil-cetona
y metil-undecil-cetona a composiciones grasas, tales como mar-
garina, para comunicarles un sabor a mantequilla. Generalmen-
te tales sustancias se añaden en unión de otras sustancias
10 saborizantes conocidas como diacetilo y ésteres de ácidos
grasos, tales como butirato de etilo y pelargonato de etilo.

Ahora se ha hallado que pueden obtenerse composiciones
grasas saborizadas no solamente añadiendo las metil-cetonas
mencionadas como tales, sino también añadiendo precursores
15 de estos compuestos. El método inventado tiene la ventaja
de que el producto graso resultante tiene un sabor a mante-
quilla duradero debido al hecho de que las metil-cetonas se
están formando continuamente a partir de los precursores, reem-
plazando a las metilcetonas que desaparecen por evapora-
ción o descomposición. Son preferibles los precursores que
20 forman metil-cetonas de 5 a 15 átomos de carbono inclusive y
especialmente aquéllos que contienen un número par de átomos
de carbono.

Los precursores adecuados de las metil-cetonas son los
25 β -ceto-ésteres y especialmente los glicéridos de β -ceto-áci-
dos. Haremos notar que se ha demostrado que ciertos β -ceto-
ésteres y especialmente glicéridos de β -ceto-ácidos se en-
cuentran presentes en la mantequilla natural y se descompo-
nen cuando la mantequilla se calienta en presencia de agua
30 (véase Journal of Lipid Research 4, 91-95 (1963)) y que las



1 -metil-cetonas contribuyen al sabor de la mantequilla (Chemistry and Industry, 8 de Diciembre de 1962, página 2054). Esta descomposición de un glicérido de β-ceto-ácido se produce, por ejemplo, en la forma siguiente:



10 donde $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$ y $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2$ representan restos de ácidos grasos y R_3 representa un radical alquilo.

15 Naturalmente si se emplea un glicérido precursor con dos o tres restos β-ceto-ácido por molécula de glicerol, también este segundo y/o tercer resto forma la metil-cetona en la forma indicada arriba.

20 Los precursores se añaden preferiblemente en cantidad tal que forman 1-200 g de metil-cetonas por cada 1000 kg de grasa cuando se descomponen completamente.

25 Los glicéridos de β-ceto-ácidos utilizados para la saborización de composiciones grasas de acuerdo con esta invención pueden prepararse sintetizando un éster metílico (o etílico) de β-ceto-ácido y después convirtiendo este éster metílico (o etílico) en el glicérido siguiendo el método convencional de hacer reaccionar el producto sintetizado con un mono, di o triglicérido o con glicerol.

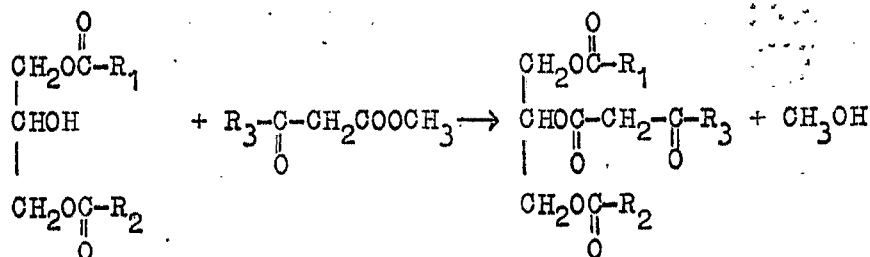
30 Las reacciones con un diglicérido o un triglicérido en las cuales la sustitución tiene lugar solamente en una unión glicérido se dan a continuación a título de ejemplo.



1

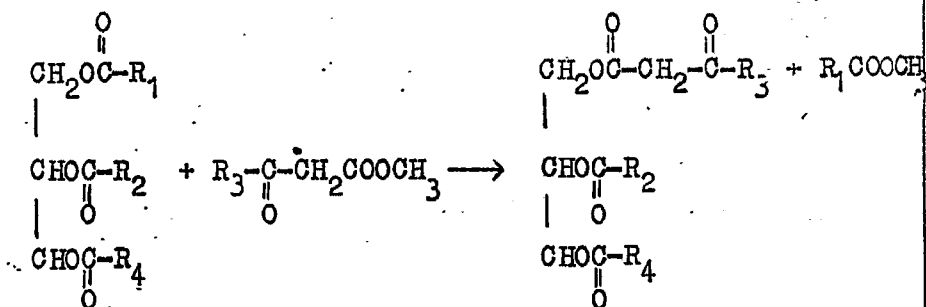
Con un diglicérido:

5



Con un triglicérido:

10

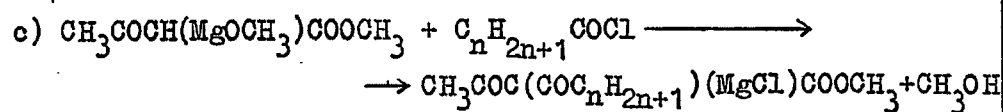
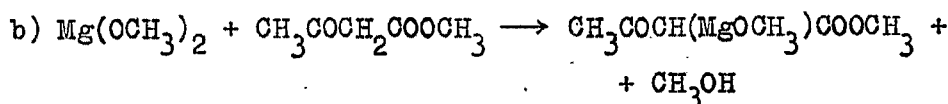
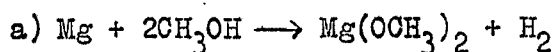


15

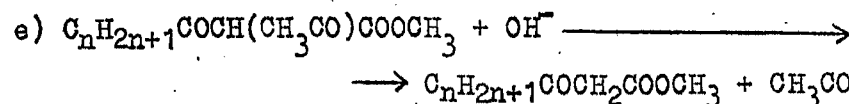
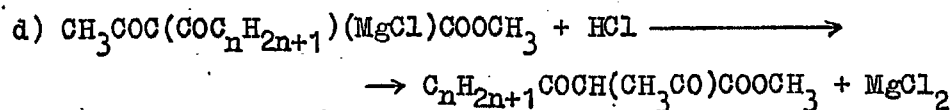
$-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{R}_1$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{R}_2$ y R_3 tienen el mismo significado que anteriormente; $-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{R}_4$ representa un resto de ácido graso.

La síntesis de los ésteres metílicos (o etílicos) de ceto-ácidos puede llevarse a cabo de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

20



25



30

Para la síntesis anterior compárese con M. Viscontini y N. Mercklin, *Helvética Chimica Acta* **35**, 2280-2282 (1952),



1 -donde se da el mismo esquema aunque en forma más condensada.
En esta cita se menciona el uso del disolvente éter para la
síntesis. También se ha propuesto el uso de los disolventes
dioxano y tetrahidrofurano.

5 Ahora se ha hallado que es conveniente utilizar un di-
solvente con un punto de ebullición comprendido entre 70° y
160°C que prácticamente no es miscible, o no lo es en absolu-
to, con el agua y cuya solubilidad en agua es menor de 1 g
en 100 g de aquélla. Aplicando un disolvente de este tipo
10 se obtienen buenos rendimientos al mismo tiempo que su uso
es adecuado para realizar la síntesis en escala técnica: la
baja solubilidad en agua es causa de la economía del procedi-
miento debido a que prácticamente no se pierde nada de di-
solvente en aquellas etapas de la reacción en las que la ca-
15 pa orgánica está en contacto con el agua. Los disolventes
adecuados que cumplen estas condiciones son benceno, tolu-
eno y xileno. Aunque son igualmente adecuados los xilenos
orto, meta y para, se recomienda el uso de xileno comercial
constituído principalmente por o-xileno y p-xileno por razo-
20 nes de economía.

Aunque la invención, en lo que se refiere a la selec-
ción de disolventes apropiados, abarca en su sentido más am-
plio el uso de estos disolventes por lo menos en una de las
reacciones a-e, se recomienda especialmente su uso en las
25 reacciones b y c. Si se usa uno de estos disolventes en las
reacciones b y c, naturalmente es conveniente utilizar el
mismo disolvente como diluyente en la reacción a y como
agente disolvente en las reacciones d y e.

30 Debe entenderse que el esquema de reacción anterior es
demasiado específico para definir la invención adecuadamen-

20 E



1 -te y que solamente se trata de esta forma por razones de sim-
plicidad.

El invento también comprende el uso de tales disolven-
tes cuando:

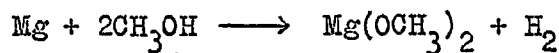
- 5 - se utiliza alcohol etílico en lugar de alcohol metílico en la reacción a;
- se utilizan otros ácidos distintos del HCl en la reac-
ción d;
- 10 - la escisión del acetoacetato de acilo se realiza en una forma distinta de la indicada en la reacción e.

Se ha hallado además que es conveniente utilizar una solución de un hidróxido alcalino, tal como hidróxido sódico, en un alcohol tal como metanol y etanol, como agente de esci-
sión en la reacción e. La escisión del acetoacetato de acilo de esta forma tiene la ventaja sobre la reacción con un al-
cóxido alcalino de que la velocidad de reacción es mayor y de que prácticamente no se forman subproductos.

Los siguientes ejemplos aclaran la invención. Los Ejem-
plos 1, 2, 3 y 4 se refieren a la preparación de precursores
20 de metil-cetonas y el Ejemplo 5 se refiere al empleo de tales precursores en la saborización de composiciones grasas.

EJEMPLO 1

Reacción a



25 Sobre 1,17 moles (28,5 g) de limaduras de magnesio se añaden en pequeñas porciones 6-10 moles (240-400 ml) de me-
tanol seco, con agitación y refrigeración ocasional. Duran-
te la adición del metanol se añaden 100 ml de xileno seco para evitar la aglutinación del metóxido de magnesio. Se
30 continúa agitando a la temperatura ambiente hasta que todo

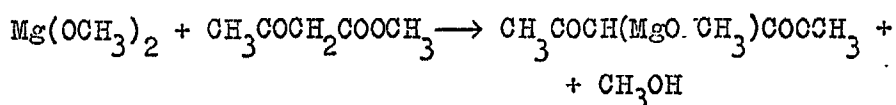


208

1 -el magnesio ha desaparecido y se ha formado una pasta clara
blanca suave (3/4 de hora-1 hora).

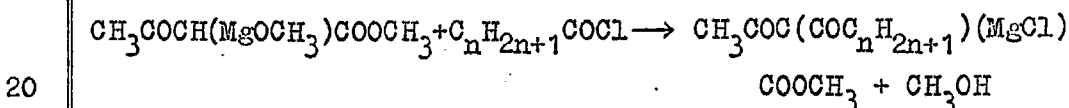
El xileno mencionado y el de los siguientes ejemplos
es xileno comercial constituido principalmente por o-xileno
5 y p-xileno.

Reacción b



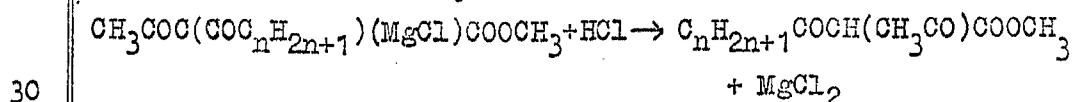
A 34°-40°C se añaden lentamente, con agitación, 1,27
10 moles (147 g) de acetoacetato de metilo sobre esta pasta clara. Durante la adición se añaden 200 ml de xileno seco para mantener una suspensión que se pueda agitar del complejo de magnesio formado y la agitación se prosigue durante 2 horas después de la adición. Finalmente se separa el metanol por
15 destilación a presión reducida. Durante esta operación se añaden gradualmente 600 ml de xileno seco. La destilación debe proseguirse hasta que solamente destila xileno.

Reacción c



La solución residual se enfría a 20°C y se añade lentamente 1 mol del cloruro de ácido diluido con xileno seco, con agitación y refrigeración externa. (El cloruro de ácido se prepara a partir de ácido graso puro y tricloruro de fósforo de acuerdo con Galbraith et al., J. Am. Oil Chem. Soc. 41, 104 (1964)). Después de la adición se continúa agitando durante 1/2 hora a 20°C y 1 hora a 80°C.

Reacción d



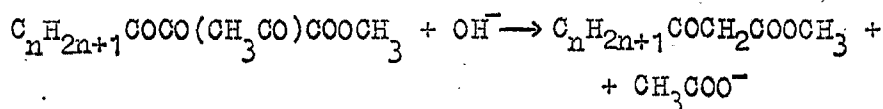
20



1 Después de enfriar, el producto de reacción se vierte sobre una mezcla de 125 ml de HCl concentrado y 2000 ml de agua helada y la mezcla se agita vigorosamente hasta reacción ácida de la capa orgánica. Esta última se separa y la
 5 capa acuosa se lava con dos porciones de 75 ml de xileno. Las capas orgánicas combinadas se lavan hasta neutralidad con solución saturada de cloruro sódico y se secan. El disolvente se separa a presión reducida.

Reacción e

10 (Escisión del acetoacetato de acilo)



El producto de reacción así obtenido se disuelve en una solución de metóxido sódico: por cada cantidad equivalente a 0,1 moles de cloruro de ácido se añaden 0,42 g de metóxido sódico disueltos en 20 ml de metanol seco. La solución obtenida se conserva a la temperatura ambiente durante 48 horas. Después de este período de tiempo, se vierte la solución sobre una mezcla de 150 ml de agua helada y 5 ml
 15 de HCl 4N y la mezcla resultante se extrae dos veces con xileno. Después de lavar con solución de bicarbonato sódico y solución de cloruro sódico para separar el ácido mineral, se seca la capa de xileno y el disolvente se separa por destilación.

25 De esta forma se preparan ceto-ésteres de 6, 8, 10, 12, 14 y 16 átomos de carbono respectivamente. Los ceto-ésteres de hasta 12 átomos de carbono se destilan, mientras que los ésteres de 14 y 16 átomos de carbono se cristalizan en éter de petróleo. El rendimiento de estas síntesis calculado sobre el cloruro de ácido, así como el punto de ebullición o
 30



1 de fusión de los compuestos puros obtenidos se recogen en la siguiente tabla:

	Número de átomos de carbono del ceto-éster	Rendimiento calculado sobre el cloruro de ácido, %	P.e./mm Observado (°C)	P.f.
5	6	31	84/20	-
	8	58	116/20	-
	10	66	138/19	-
	12	66	108/0,06	-
	14	70	-	29-30
10	16	73	-	40-41

Repetiendo las anteriores pruebas pero utilizando tolueno en lugar de xileno se obtienen los mismos resultados.

Preparación de los glicéridos de β-ceto-ácidos

15 Para la preparación de los precursores deseados se utiliza una mezcla de glicéridos que contiene el 38,2 % de monoglicérido, 40,0 % de diglicérido y 20,0 % de triglicérido, con un peso molecular medio de 545,6 y un punto de fusión de 58,3°C. Cada uno de los citados ésteres metílicos de β-ceto-ácido se convierte en el glicérido de β-ceto-ácido de la forma siguiente:

20 La mezcla de glicéridos se calienta a 120°C después de lo cual se añade el éster metílico del β-ceto-ácido. Se pasa nitrógeno a través de la mezcla a 120°C. El curso de la interesterificación se determina a partir del índice de refracción. La reacción se prosigue hasta índice de refracción constante.

EJEMPLO 2

25 La preparación de los precursores mencionados se realiza en la forma mencionada anteriormente, con la excepción de que la reacción e (escisión del acetoacetato de acilo)



1 - se lleva a cabo en presencia de xileno: una mezcla de 0,42 g
de metóxido sódico, 10 ml de metanol y 10 ml de xileno se
añade sobre una cantidad de acetoacetato de acilo crudo equi
5 valente a 0,1 moles de cloruro de ácido. Los resultados son
aproximadamente iguales a los mencionados en el Ejemplo 1,
con la diferencia, sin embargo, de que los rendimientos de
la preparación de los ésteres C₆-C₁₂ son ligeramente más al-
tos, mientras que los rendimientos de la reacción de los
ceto-ésteres C₁₄ y C₁₆ son ligeramente más bajos.

10

EJEMPLO 3

15

La preparación de los precursores se realiza en la for-
ma mencionada en el Ejemplo 1, con la excepción de que la
escisión del acetoacetato de acilo se lleva a cabo utilizan-
do una solución de hidróxido sódico en metanol: sobre una
cantidad de acetoacetato de acilo crudo equivalente a 0,1
moles de cloruro de ácido se añaden 5,6 ml de NaOH 4N y 76
ml de metanol. La solución resultante se agita durante 3 ho-
ras con un agitador vibratorio de alta frecuencia a 25°C. Fi-
nalmente se vierte la solución sobre una mezcla de 150 ml de
20 agua y 7 ml de HCl 4N y se trata en la forma descrita ante-
riormente.

25

Los resultados son aproximadamente los mismos que en
el Ejemplo 1, con la diferencia, no obstante, de que los ren-
dimientos son ligeramente mayores. Aparentemente la escisión
mediante solución de hidróxido sódico en metanol da lugar a
menos subproductos. Además la escisión es más rápida que
cuando se utiliza metóxido sódico.

30

EJEMPLO 4

La preparación de los precursores se realiza en la for-
ma mencionada en el Ejemplo 1, con la excepción de que la



1 escisión del acetoacetato de acilo se lleva a cabo con solu-
ción de hidróxido sódico en metanol pero utilizando también
xileno: una cantidad de acetoacetato de acilo crudo equiva-
lente a 0,1 moles de cloruro de ácido se trata con una mez-
5 cla de 5,6 ml de NaOH 4N, 38 ml de metanol y 38 ml de xileno.
Después de agitación intensiva con un agitador vibratorio el
producto se trata en la forma descrita en el Ejemplo 3.

Los resultados son aproximadamente los mismos que en el
Ejemplo 3, con la diferencia, no obstante, de que los rendi-
10 mientos en ésteres C₈, C₁₄ y C₁₆ son del 3 al 5 % más bajos,
mientras que el rendimiento en éster C₆ es el 10 % más alto.

EJEMPLO 5

a) Una cantidad de 1000 kg de margarina se saboriza me-
diante la adición de:

- 15 10 g de lactona del ácido δ -hidróxidodecanoico
- 2 g de lactona del ácido γ -hidroxibutírico
- 5 g de lactona del ácido γ -hidroxioctanoico
- 20 g de lactona del ácido ϵ -hidroxidodecanoico
- 2 g de ácido butírico
- 20 1 g de ácido caproico
- 1 g de ácido caprílico
- 0,5 g de diacetilo
- 4 g de acetilmetilcarbinol
- 0,003 g de cis-hepten-4-al

25 b) Una cantidad de 1000 kg de margarina se saboriza aña-
diéndole la mezcla mencionada en a) y una cantidad del pro-
ducto de reacción de una mezcla de glicéridos constituida
por el 38,2 % de monoglicérido, 40,0 % de diglicérido y 20,0
% de triglicérido con un peso molecular medio de 545,6 y un
30 punto de fusión de 58,3°C, con una mezcla de ésteres metili-



1 -cos de β -ceto-ácidos tal que la mezcla precursora así obtenida, cuando se descompone completamente a metil-cetonas, da las siguientes cantidades de éstas:

	2,8 g	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$
5.	12 g	$\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_{11}$
	9 g	$\text{CH}_3\text{COC}_7\text{H}_{15}$
	13 g	$\text{CH}_3\text{COC}_9\text{H}_{19}$
	22 g	$\text{CH}_3\text{COC}_{11}\text{H}_{23}$
	42 g	$\text{CH}_3\text{COC}_{13}\text{H}_{27}$

10 Comparando el sabor de la margarina del apartado a) con la del apartado b) se observa que la saborización según b) es claramente mejor que la según a): el sabor es más semejante a la mantequilla y además esta mejora del sabor se mantiene durante el almacenamiento, aparentemente debido a que
15 no se utilizan las propias metil-cetonas sino sus precursores.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

20



1 e) $C_nH_{2n+1}COCH(CH_3CO)COOCH_3+OH^- \rightarrow C_nH_{2n+1}COCH_2COOCH_3+CH_3COO^-$
estando caracterizado dicho procedimiento por utilizar un di-
solvente con un punto de ebullición comprendido entre 70° y
5 y cuya solubilidad en agua es menor de 1 g en 100 g de ésta
para la preparación de los ésteres metílicos o etílicos de
β-ceto-ácidos.

7. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 2,
3, 4 ó 5 en el cual se utilizan glicéridos de β-ceto-ácidos
10 preparados haciendo reaccionar un éster metílico o etílico
de β-ceto-ácido con un mono-glicérido y/o un diglicérido y/o
un triglicérido y/o glicerol y en el cual el éster metílico
o etílico del β-ceto-ácido se prepara por escisión de un me-
til o etil-acetoacetato de acilo, estando caracterizado di-
15 cho procedimiento por utilizar como agente de escisión una
solución de un hidróxido alcalino en un alcohol.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7 en el
cual se utiliza una solución de hidróxido sódico en alcohol
metílico o etílico.

20 8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha
de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCE-
DIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES GRASAS SABORI-
ZADAS".

25

30



20

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas .

5

Madrid, 29 noviembre 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.