



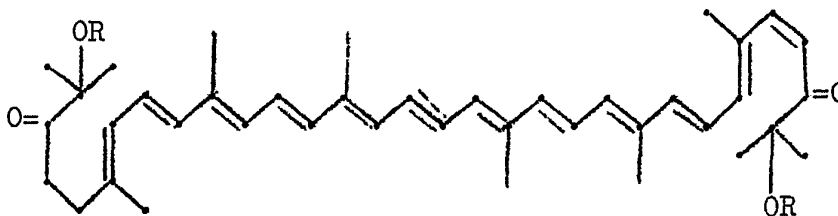
336152

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE COMPUESTOS POLIENICOS"  
a favor de la firma suiza F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. S.A., do-  
miciliada en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para  
la síntesis de compuestos poliénicos de la fórmula general



I

5. en la que



336152

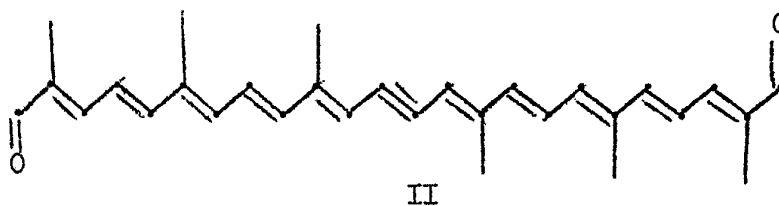
R representa hidrógeno o un grupo alquílico inferior y el enlace indicado por trazos puede estar hidrogenado.

5. Se incluye también en el dominio de este invento el uso de los compuestos de la fórmula I como colorantes.

Los sustituyentes designados como alquilo inferior en la fórmula que antecede son radicales alquílicos inferiores con 4 átomos de carbono a lo sumo, como metilo, etilo e isopropilo.

El procedimiento de este invento se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula

15.

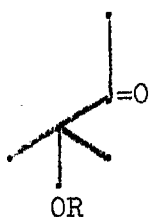


con ayuda de un agente de condensación alcalino y en presencia de un disolvente inerte, con 2 moles, a lo menos, de un compuesto de la fórmula general

20.



336152



(III)

en la que

R tiene el significado expuesto antes,

5. y, si se desea, someterse el producto obtenido a hidrogenación parcial en el enlace triple y a isomerización.

De los productos de fórmula I son particularmente valiosos:

10. -- la 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxidotriaconta-4,6,8,10,12,14,18,20,22,24,26,28-dodecaen-16-in-3,30-diona, y
15. -- la 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxidotriaconta-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridecaen-3,30-diona.

20. El 2,6,10,15,19,23-hexametil-tetracos-2,4,6,8,10,14,16,18,20,22-decaen-12-in-1,24-dial (fórmula II), utilizado como compuesto de partida en el procedimiento de este invento, puede sintetizarse, por ejemplo, mediante prolongación de la cadena de un dialdehído apropiado de



- 4 -

336152

pocos miembros, en particular, verbigracia, mediante condensación de 1 mol de 2,7-dimetil-octa-2,6-dien-4-in-  
-1,8-dial con 2 moles de un bromuro acetalizado de (3,7-  
-dimetil-8-oxo-octa-2,4,6-trienil)-trifenil-fosfonio. De

5. los componentes de condensación de la fórmula III se prefieren la 3-metil-3-hidroxi-2-butanona y la 3-metil-3-metoxi-2-butanona.

10. El encadenamiento de los compuestos de las fórmulas II y III se efectúa, según el invento, con ayuda de un agente de condensación alcalino (por ejemplo, con ayuda de un hidróxido de metal alcalino), en presencia de un disolvente inerte. De los hidróxidos de metal alcalino se prefiere el hidróxido potásico. Para disolventes se han acreditado particularmente los disolventes no polares, como
15. el benceno, el tolueno, el xileno, la dimetilformamida, el cloruro de metileno y el dicloroetileno. La condensación, que se inicia ya a la temperatura ambiente, puede reforzarse por aumento de la temperatura de reacción hasta el
20. punto de ebullición del disolvente. La temperatura de reacción preferida se halla entre 40 y 60°C.

25. La hidrogenación parcial del enlace triple se realiza de preferencia con ayuda de un catalizador de carbonato cálcico/paladio, desactivado por adición de plomo y quinolina, y en presencia de un disolvente apropiado, en particular en presencia de un hidrocarburo halogenado como



336152

el cloruro de metileno.

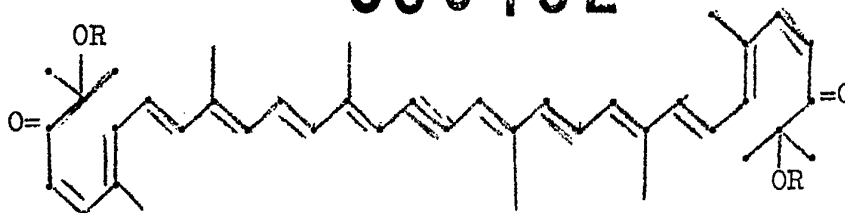
- Los productos del procedimiento de fórmula I, así como los compuestos poliénicos preparables a partir de éstos por hidrogenación parcial pueden emplearse como pigmentos para teñir comestibles, productos farmacéuticos y preparados cosméticos.
- 5.

- De los colorantes utilizados hasta ahora para teñir comestibles, productos farmacéuticos y preparados cosméticos, se han acreditado particularmente la beta-carotina y los apocarotinales que se derivan de este pigmento natural. Pero hay que tener en cuenta que los matices alcanzables con esta clase de pigmentos están únicamente en la gama relativamente estrecha del anaranjado al rojo. Además, estos pigmentos cambian de color a medida que aumenta la dilución. Los matices deseados sólo podían lograrse hasta ahora con concentraciones elevadas y, desde luego, principalmente en el campo del anaranjado al rojo. En colorantes fisiológicamente inocuos que tifieran de rojo profundo existía hasta aquí una laguna manifiesta.
- 10.
- 15.

- Ahora se ha descubierto que los compuestos poliénicos de la fórmula general
- 20.



336152



I

en la que

5. R tiene el significado expuesto antes y el enlace representado por trazos puede estar hidrogenado,

10. tiene color rojo burdeos hasta violado. Vienen, por lo tanto, a enriquecer la paleta, aún pequeña, de los colorantes fisiológicamente inocuos para los comestibles. Tales compuestos son estables en formas de aplicación conocidas y se distinguen de otras materias con propiedades colorantes afines en que la concentración no afecta al matiz. Sorprendentemente, las soluciones de estas sustancias mantienen invariable su carácter colorante aún en gran dilución. Por lo tanto, los

15. compuestos de la fórmula I son aptos en forma relevante para teñir comestibles, productos farmacéuticos y preparados cosméticos.

20. En calidad de comestibles que se prestan particularmente a la tinción con los compuestos de la fórmula I cabe señalar, entre otros: las bebidas, los frutos en conserva, las confituras, los helados y los dulces.



336152

Entre los preparados farmacéuticos típicos que pueden teñirse con los compuestos de la fórmula I figuran las formas de administración por vía enteral, como grageas, supositorios, cápsulas de gelatina y jarabes.

5. En calidad de preparados cosméticos que pueden teñirse con los compuestos de la fórmula I destacan particularmente las pastas dentífricas, las cremas para el cutis, los lápices labiales y los colutorios sin alcohol.

10. Por consiguiente, este invento atañe también al empleo de los compuestos poliénicos de la fórmula I para teñir comestibles, preparados farmacéuticos y preparados cosméticos. Atañe además a un agente para teñir comestibles, preparados farmacéuticos y preparados cosméticos, que se caracteriza por constar de un compuesto poliénico de la fórmula I o contener un compuesto de la fórmula I; y asimismo a un procedimiento para teñir comestibles, preparados farmacéuticos y preparados cosméticos que se caracteriza por añadirse un compuesto poliénico de la fórmula I a las sustancias que se han de teñir.

20. Al colorear materias tales como comestibles, preparados cosméticos y productos farmacéuticos, los compuestos de la fórmula I anterior deben añadirse a dichas materias en cantidad suficiente para impartirles color. Por lo general, se prefiere incorporar al comestible, el producto farmacéutico o el preparado cosmético de 0,0000001 partes en peso, aproximadamente, a 0,1 parte en peso, aproximadamente, del compuesto de



336152

la fórmula I anterior, respecto al peso del comestible, del producto farmacéutico o del preparado cosmético.

Conviene hacer que la cantidad que se añada de los compuestos de la fórmula I dependa de la naturaleza de los pre-

5. preparados que hayan de colorearse. Así, para teñir comestibles, es ventajoso añadir de 0,0000001 partes en peso, aproximadamente a 0,0001 partes en peso, aproximadamente, de compuesto de la fórmula I respecto al peso del preparado (por ejemplo, para colorear bebidas, tales como bebidas carbónicas, se emplean alrededor de 0,000002 partes en peso a 0,000005 partes en peso, aproximadamente; para colorear helados, confituras, etc., de 0,00001 partes en peso, aproximadamente, a 0,000025 partes en peso, aproximadamente; y para colorear yoghurts, de 0,00001 partes en peso a 0,00005 partes en peso, aproximadamente). En
10. el campo cosmético, se usan con preferencia de 0,0000001 partes en peso, aproximadamente a 0,05 partes en peso, aproximadamente, del compuesto de la fórmula I respecto al peso del preparado cosmético (por ejemplo, para colorear lápices labiales se usan de 0,01 partes en peso, aproximadamente, a 0,05 partes en peso, aproximadamente; y para colorear cremas, tales como cremas cutáneas, pasta dentífrica, etc., de 0,0000001 partes en peso, aproximadamente, a 0,00002 partes en peso, aproximadamente). Los preparados farmacéuticos, tales como supositorios y jarabes, contienen preferentemente de 0,000005 partes en peso, aproximadamente, a 0,001 partes en peso, aproximadamente, respecto al peso del preparado. En el caso de teñirse
- 15.
- 20.
- 25.

336152



- grageas, la envoltura contiene apropiadamente de 0,001 mg aproximadamente a 0,1 mg aproximadamente del compuesto de la fórmula I por  $\text{cm}^2$  de superficie de las grageas. Aún cuando pueden incorporarse al comestible, el producto farmacéutico o el preparado cosmético cantidades mayores que las partes en peso del compuesto de la fórmula I especificadas antes, estas cantidades altas se utilizan raramente, pues no se obtienen beneficios adicionales, en lo que atañe al color, utilizando cantidades tan grandes de los compuestos de la fórmula I anterior.
- 5.
10. Entre los compuestos de la fórmula I tienen particular importancia:
- la 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxidotriaconta-4,6,8,10,12,14,18,20,22,24,26,28-dodecaen-16-in-3,30-diona,
- 15.
- un pigmento de intenso color rojo burdeos, y
- la 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxidotriaconta-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridecaen-3,30-diona,
- 20.
- un pigmento violado.
- Los compuestos poliénicos de la fórmula I pueden utilizarse, para teñir comestibles, preparados farmacéuticos y preparados cosméticos, tanto en la forma cristalina como en una forma particular soluble en agua.
- 25.



# 336152

En la forma cristalina, los compuestos polié-  
nicos pueden emplearse principalmente para teñir grasas y  
aceites, así como sustancias de contenido graso, como,  
por ejemplo, mazapán, supositorios y lápices labiales. Los  
5. compuestos poliénicos en cuestión pueden, por ejemplo, di-  
silverse en los aceites. Las grasas, duras o blandas, se hacen de  
conveniencia líquidas por calentamiento antes de añadirles el  
pigmento. Las grasas enrasables pueden teñirse también por ama-  
samiento con una solución oleosa del pigmento. De la misma ma-  
10. neta puede teñirse el mazapán que, por ejemplo se amasa a fondo  
con una solución del pigmento poliénico en aceite de almendras.  
Los supositorios y los lápices labiales teñidos pueden preparar-  
se, por ejemplo, desliendo por agitación el compuesto poliénico  
empleado como pigmento en la masa de vehículo licuada, antes de  
15. verterla en los moldes.

Para teñir sustancias poco grasas o sin grasa,  
se emplea principalmente una forma soluble en agua de los  
compuestos poliénicos de la fórmula I. Esta forma puede  
prepararse, por ejemplo, disolviendo el compuesto po-  
20. liénico correspondiente en un disolvente idóneo, homogenei-  
zando la solución (eventualmente junto con un estabilizador  
y un agente de solubilización o de emulsión, así como, si  
se quiere, con una grasa animal o vegetal) con agua, en  
presencia de un coloide protector, y evaporando hasta se-  
25. quedad, bajo presión reducida, la emulsión formada.



## 336152

En calidad de disolventes entran particularmente en consideración los hidrocarburos halogenados volátiles, como por ejemplo el cloroformo, el tetracloruro de carbono y el cloruro de metileno.

5. De los estabilizadores de acción antioxidante son aptos, por ejemplo, los tocoferoles, las tocoferaminas, el 2,6-di-tercibutil-4-hidroxi-tolueno (BHT) y el butil-hidroxiisobutil (BHA).
  
10. En calidad de solubilizantes se han revelado eficaces, entre otros agentes, las sales de ésteres de ácido graso del ácido ascórbico (por ejemplo, la sal sódica del palmitato de ascorbilo). De los emulgentes son utilizables, por ejemplo, los derivados polioxietilénicos de anhídridos de sorbitol esterificados parcialmente con ácidos grasos (Tweens) ó los derivados no ionógenos de compuestos grasos con radicales de óxido de (poli)etileno (dremóforos).
15. En calidad de coloides protectores se han demostrado utilizables, por ejemplo, la gelatina, la dextrina, la pectina, el tragacante, el guar, especialmente en presencia de sacarosa, la glicerina o el sorbitol. El brillo cromático de las soluciones acuosas puede acrecentarse mediante la adición de una grasa animal (por ejemplo, sebo de buey) o de un aceite vegetal (por ejemplo, aceite de cacahuete).
- 20.



336152

EJEMPLO 1

- A una solución de 10 g de 2,6,10,15,19,23-hexametil-tetracosá-2,4,6,8,10,14,16,18,20,22-decaen-12-in-1,24-dial es 500 cc de cloruro de metileno se agregar
5. 44 g de 3-metil-3-metoxi-2-butanona y se trata a gotas esta mezcla, en el curso de 2 horas, con una solución de 5 g de hidróxido potásico en 50 cc de metanol. A continuación se calienta la mezcla reaccional a 50°C en atmósfera de nitrógeno, se agita durante 24 horas, se enfría y se vierte
10. la mezcla en ácido clorhídrico normal enfriado con hielo. La fase de cloruro de metileno que se segrega se lava consecutivamente con agua, con una solución acuosa de hidrocarbonato sódico y otra vez con agua, se seca sobre sulfato sódico y se evapora bajo presión reducida. La 2,6,10,
15. 14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriacontá-4,6,8,10,12,14,18,20,22,24,26,28-dodecaen-16-in-3,30-diona violada que queda funde, después de dos recristalizaciones en cloruro de metileno/etanol, a 217-219°C; máximos ultravioleta (en cloroformo): 304, 355, 509, 536 (inflexión) milimicras;  $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 225, 408, 2450, 1910$ .
- 20.

El dialdehído empleado como compuesto de partida puede prepararse como sigue:

- En una solución de amida lítica en amoníaco líquido se introducen en corriente rápida 175 g de 5-(1-metoxi-1-metiletóxi)-3-metil-pent-3-en-1-ina bruta,
- 25.

La solución de amida lítica alcalinizada con

336152



amoníaco puede prepararse así:

- Se introducen en 600 cc de amoníaco líquido, agitando, 0,5 g de litio finamente dividido. Después de añadir 0,5 g de nitrato de hierro trivalente, se introduce aire comprimido en la solución durante unos segundos. Tan pronto como se ha desvanecido el color azul de la solución, se agregan 7,1 g más de litio finamente dividido. El amoníaco que se va evaporando se condensa en un condensador cargado con acetona/hielo seco y se devuelve a la mezcla reaccional.
5. Se agita la mezcla hasta que se desvanece la coloración azul (15 a 60 minutos).

- Se agita durante 90 minutos la solución reaccional oscura y límpida, se la trata luego con 170 cc de tolueno seco y a continuación inmediata con 114 g de 3-etoxi-2-metilacroleína en corriente rápida y se la agita durante 30 minutos más. Luego se neutraliza la mezcla por adición de 80 cc de ácido acético glacial en 200 cc de tolueno. La solución ácida se añade convenientemente por medio de un embudo de goteo cuyo tubo de salida está sumergido en la mezcla reaccional.
15. Se evapora el amoníaco, con agitación, hasta que la temperatura en el recipiente de reacción ha subido hasta 40°C. A continuación se destila el tolueno bajo presión reducida. El 1-etoxi-8-(1-metoxi-1metiletoxi)-2,6-dimetil-octa-2,6-dien-4-in-3-ol residual es un aceite de color pardo claro. Máximo
20. ultravioleta (en etanol), 228 milimicras;  $\epsilon = 18000$ ;
25.  $n_D^{20} = 1.5120$ ;  $d = 1,002$ .



336152

La 5-(1-metoxi-metiletoksi)-3-metil-pent-3-en-1-ina empleada como compuesto de partida puede prepararse así: después de la adición de 0,5 cc de ácido p-toluensulfónico al 10% en alcohol metílico, se tratan 96 g de 3-metil-pent-2-en-4-in-1-ol, agitando y refrigerando a temperatura de 5 a 15°C, con 79 g de éter isopropenil-metílico. No se aísla el acetal, sino que se le pasa directamente a la elaboración ulterior.

- Se disuelven en 400 cc de tolueno 270 g de 1-etoxi-
10. -8-(1-metoxi-1-metiletoksi)-2,6-dimetil-octa-2,6-dien-4-in-3-ol y, refrigerando la solución y agitándola enérgicamente, se la trata con 50 cc de ácido sulfúrico al 2% y 50 cc de metanol; al hacer ésto, la temperatura no debe exceder de 25°C. A continuación se agita la mezcla reaccional a temperatura de 20 a 25°C, mientras se gasifica con nitrógeno,
15. durante 2 horas. Se separa la fase toluénica, se la lava con 400 cc de una solución acuosa al 10% de sulfato sódico y a continuación con 100 cc de una solución de hidrocarbonato sódico al 5%. Se separa la fase acuosa y se la sacude una
20. vez más con 100 cc de tolueno. Los extractos toluénicos, combinados, se concentran a 50°C hasta un volumen de 400 cc. El 2,6-dimetil-8-hidroxi-octa-2,6-dien-4-in-1-ol, disuelto en tolueno, puede acilarse sin aislamiento, como se describe a continuación. También puede evaporarse por completo la solución toluénica y cristalizarse el residuo en éter dibutílico.
- 25.



# 336152

El 2,6-dimetil-8-hidroxi-octa-2,6-dien-4-in-1-al así obtenido funde a 32-34°C.

- Se disuelven 30 cc de tolueno 5,0 g de 2,6-dimetil-8-hidroxi-octa-2,6-dien-4-in-1-al y, después de añadir 0,4 g
5. de un catalizador de carbonato cálcico sobre paladio, desactivado por adición de plomo y quinolina, (Helv. Chim. Acta 35, 1952, 446), se hidrogena hasta la absorción de 1,05 equivalentes de hidrógeno. Después de separar el catalizador, la solución reaccional se lava sucesivamente con ácido sulfúrico
10. 0,5-n, con solución de hidrocarbonato potásico y con agua, se seca luego sobre sulfato sódico y se trata con una solución de 0,02 g de yodo en 2 cc de tolueno. Se deja reposar la solución a la temperatura ambiente durante 18 horas y después se la lava sucesivamente con una solución de tiosulfato sódico
15. al 5% y con agua, se la seca sobre sulfato sódico y se la evapora bajo presión reducida. El 2,6-dimetil-8-hidroxi-octa-2,4,6-trien-1-al residual funde a temperatura de 70 a 72°C después de recristalización en eter etílico/éter de petróleo (de gama de ebullición de 30 a 40°C).
20. Una mezcla de 10,5 cc de dimetilformamida y 45 cc de cloruro de metileno se trata, agitando y a 20°C, con 6,5cc de tribromuro fosforoso y luego, en el curso de 20 minutos, con una solución de 16,6 g de 8-hidroxi-2,6-dimetil-octa-2,4,6-trien-1-al en 25 cc de cloruro de metileno. Se agita
25. la mezcla reaccional a -10°C durante 1 hora y luego se la



336152

- vierte en agua helada y se la extrae con 300 cc de éter. El extracto etéreo se lava dos veces con agua helada, tres veces con solución de hidrocarbonato potásico al 10%, enfriada con hielo, y dos veces con agua helada, se seca brevemente sobre sulfato sódico y a continuación inmediata se evapora bajo presión reducida y a 20°C. El 8-bromo-2,6-dimetil-octa-2,4,6-trien-1-ol residual cristaliza después de trituración con un poco de éter. Punto de fusión, 68-70°C; máximo de absorción (en éter de petróleo), 311 milimicras. Sin más purificación, el compuesto inestable se disuelve inmediatamente en 50 cc de cloruro de metileno y se trata con 26 g de trifenil-fosfina. Al hacer esto, la solución se calienta espontáneamente hasta ebullición. Al cabo de 1 a 1.1/2 horas, se añaden despacio y raspando con una varilla de vidrio 200 cc de éster etílico de ácido acético. El bromuro de 3,7-dimetil-8-oxo-octa-2,4,6-trienil-trifenil-fosfonio que va cristalizando se separa por filtración en frío después de 12 horas de reposo. Punto de fusión, 203-205°C; máximo de absorción (en etanol), 315 milimicras;  $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 970$ .
5. 100 g de bromuro de 3,7-dimetil-8-oxo-octa-2,4,6-trienil-trifenil-fosfonio en 160 cc de metanol absoluto se tratan con 20 cc de éster trimetílico de ácido ortofosfórico y con una solución de 0,1 g de ácido p-toluensulfónico y 0,1 cc de ácido fosfórico al 85% en 20 cc de metanol absoluto y se deja el conjunto en reposo a la temperatura ambiente durante 18 horas. El acetal formado,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



336152

- que se halla en disolución, se trata, agitando, con 5 cc de piridina y a continuación inmediata con una solución de 8 g de sodio en 200 cc de metanol absoluto al mismo tiempo que con una solución de 16,2 g de 2,7-dimetil-octa-2,6-dien-4-in-1,8-dial en 200 cc de benceno. Se calienta la mezcla reaccional a 50°C durante 4 horas, se la diluye después con agua y se la extrae con cloruro de metileno. El extracto de cloruro de metileno se lava hasta neutralidad, se seca sobre sulfato sódico y se evapora. El
5. 2,6,10,15,19,23-hexametil-tetracosa-2,4,6,8,10,14,16,18,20,22-decaen-12-in-1,24-dial-tetrametilacetal bruto que queda se disuelve en 400 cc de acetona y, después de adición de 50 cc de ácido sulfurico, normal, se calienta durante 45 minutos a temperatura de ebullición. El dialdehido
10. que con el enfriamiento se precipita en cristales violados funde, después de recristalización en cloruro de metileno/etanol, 2 227-229°C; máximos de absorción ultravioleta (en cloroformo): 274, 325, 485 y 517 milimicras;  $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 290, 620, 2890 \text{ y } 2270$ .
15. EJEMPLO 2.
20. Se disuelven 10,3 g de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriaconta-4,6,8,10,12,14,18,20,22,24,26,28-dodecaen-16-in-3-,30-diona en 500 cc de cloruro de metileno y, después de la adición de 5 g de un catalizador de carbonato cálcico/paladio (parcialmente envenenado



## 336152

- por adición de plomo y quinolina), 0,5 cc de quinolina y 2 cc de trietilamina, se hidrogena hasta que cesa la absorción de hidrógeno. Se separa el catalizador por filtración, se lava el filtrado, consecutivamente, con ácido sulfúrico normal, con agua, con una solución acuosa de hidrocarbonato sódico y otra vez con agua, se seca sobre sulfato sódico, se filtra y se evapora bajo presión reducida. El residuo se disuelve en 500 cc de éster etílico de ácido acético, y después de la adición de 200 mg de yodo, se calienta durante 3 horas en hervor y bajo exposición de una lámpara de 500 vatios. La 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriacont-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridecaen-3,30-diona que, después de concentrar la solución hasta 150 cc, se precipita en cristales violados, funde a 223-224°C; máximos de absorción ultravioleta (en disulfuro de carbono): 556 y 594 milimicras;  $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 2065$  y 1590.
- 5.
- 10.
- 15.

### EJEMPLO 3

- Procediendo de la misma manera que en el ejemplo 1, puede prepararse:
20. a partir de 2 moles, por lo menos, de 3-metil-3-hidroxi-2-butanona y 1 mol de 2,6,10,15,19,23-hexametil-tetracosa-2,4,6,8,10,14,16,18,20,22-decaen-12-in-1,24-dial,



336152

- la 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dihidroxi-  
dotriaconta-4,6,8,10,12,14,18,20,22,24,26,28-  
dodecaen-16-in-3,30-diona,  
de punto de fusión 245-247°C; Máximo de absorción  
5. ultravioleta (n cloroformo): 513 milimicras;  $E_{1\%}^{1\text{cm}}$   
= 2950.

- El empleo según este invento de compuestos  
poliónicos de la fórmula I para teñir comestibles, prepa-  
rados farmacéuticos y preparados cosméticos, puede verse  
ilustrado, con el empleo de un representante típico de esta  
10. clase de compuestos, en los ejemplos que siguen.

EJEMPLO 4.

Preparación de grageas de color rojo burdeos.

- 10.000 núcleos de grageas de 150 mg cada uno  
se cubren de blanco con jarabe de azúcar, almi-  
15. dón y talco hasta un peso de 190 mg por núcleo.

- 30 g de preparado colorante que contienen 300  
mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-  
dotriaconta-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridecaen-  
3,30-diona se imbiben con 30 g de agua, se combinan con  
una solución de 330 g de azúcar y 135 g de agua (que se  
20. ha calentado a temperatura de ebullición y luego enfriado  
hasta 60-70°C) y se homogeneiza. La solución azucarada,  
de color violado, se aplica gradualmente a las grageas re-  
cubiertas de blanco que se hallan en el caldero giratorio  
de grageado y que se bañan con aire frío. Las grageas



336152

se pulen de la manera ordinaria. La capa de color de una gragea (peso, 220 mg; diámetro, 1 cm; grueso, 3 mm) contiene 0,03 mg del pigmento puro citado antes.

5. El preparado soluble en agua utilizado como impartidor de color puede sintetizarse, por ejemplo, como sigue:

10. Se disuelve 1 g de un compuesto poliénico de la fórmula I en 100 cc de cloroformo, y junto con 100 mg de tocoferol, 2 g de aceite de cacahuete y 2 g de palmitato de ascorbilo, se agrega a una solución de 60 g de gelatina, 35 g de azúcar y 0,5 g de sosa calcinada en 250 cc de agua y se homogeneiza. La emulsión de gelatina coloreada y que contiene cloroformo se vierte sobre una plancha de metal y a continuación se seca en vacío. El producto seco se
15. rompe en trozos pequeños.

EJEMPLO 5.

Preparación de dulces teñidos de violado

20. Se mezcla homogéneamente 1 g de mesa de fondant comercial con una solución de 1,5 g de preparado colorante, que contienen 15 mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriaconta-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridecaen-3,30-diona (preparada del mismo modo que en el ejemplo 4), en 5 cc de agua. Para lograr la deseada fluidez de la composición, se incorpora, a medida de la necesidad,



336152

- jarabe de azúcar invertido o azúcar en polvo. Después de calentar el fondant coloreado, el esmalte violado se aplica a los artículos de confitería o se vierte en moldes almidonados. Los rellenos de fondant de color amarillo de limón solidificados en los moldes almidonados se limpian del polvo de almidón y se recubren de chocolate.
- 5.

EJEMPLO 6.

Preparación de helado de color violeta claro

- 2 g de preparado colorante que contienen 20
10. mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriaconta-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridecaen-3,30-diona (preparada del mismo modo que en el ejemplo 4) se disuelven en caliente en 5 cc de agua y se añade la solución a las materias primas, como nata, leche, azúcar, gelatina y sustancias aromáticos, necesarias para 1 litro de helado. Se obtiene un helado de color violeta claro.
- 15.

EJEMPLO 7.

Preparación de caramelos de color rojo burdeos

- 1,5 g de preparado colorante que contienen 15
20. mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriaconta-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridecaen-3,30-diona (preparada del mismo modo que en el ejemplo 4) se disuelven en 5 cc de agua y hacia el final de la ebullición, o durante la elaboración consecutiva, se agrega 1 kg



# 336152

de masa de bombón y se homogeneiza el conjunto.

## EJEMPLO 8

### Preparación de bebidas refrescantes de color grosella y con ácido carbónico

4 g de preparado colorante que contienen 40 mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-dimetoxi-dotriaconta-4,6,8,10,12-14,16,18,20,22,24,26,28-tridecaen-3,30-diona (preparada del mismo modo que en el ejemplo 4) se disuelven en 20 cc de agua caliente y se homogeneizan con 100 g de jarabe de azúcar. Después de agregar ácido cítrico y sustancias aromáticas, se diluye la solución coloreada hasta 10 litros, con agua cargada de ácido carbónico, y se la envasa en frascos con cierre de estribo.

## EJEMPLO 9.

### Preparación de supositorios de color violado pardusco

100 mg de masa para supositorios se calientan con 100 mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriaconta-4,4,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridecaen-3,30-diona cristalizada, hasta disolución completa del pigmento. En calidad de antioxidantes pueden agregarse alfa-tocoferol, BHT, BHA, galatos, etc. Después de la inclusión de las materias activas, se vierte la masa grasa de color violado en los moldes acostumbrados y se deja enfriar.



336152

EJEMPLO 10

Preparación de cápsulas de gelatina de color violado

- 10 g de preparado colorante que contienen 100 mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-ditriacenta-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridecaen-3,30-diona (preparada del mismo modo que en el ejemplo 4) se disuelven en caliente en 30 cc de agua y se mezclan con una solución caliente de gelatina compuesta por 650 g de gelatina, 250 g de glicerina (que también puede reemplazarse en parte por sorbitol u otros hidratos de carbono) y 800 g de agua. Con esta solución de gelatina se preparan de la manera ordinaria, por el procedimiento de inmersión o de prensado, las cápsulas de gelatina.

EJEMPLO 11

15. Preparación de jarabes y confituras de color rojo frambuesa

- Por kilogramo de jarabe o de confitura se disuelven en caliente 2 g de preparado colorante, que contienen 20 mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriacenta-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridecaen-3,30-diona (preparada del mismo modo que en el ejemplo 4), en 5 cc de agua y, hacia el final de la operación de espesamiento, se añade la mezcla al jarabe o la masa de confitura.



336152

EJEMPLO 12.

Preparación de flanes de gelatina de color rojo burdeos

- Se disuelven 2 g de preparado colorante, que contienen 20 mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriaconta-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridocaen-3,30-diona (preparada del mismo modo que en el ejemplo 4), se disuelven en 6 cc de agua caliente y se deslíe la solución en 1 litro de la solución de gelatina, caliente y flúida, constituida por los ingredientes de costumbre.
10. Se vierte la solución en moldes y se deja enfriar.

EJEMPLO 13.

Preparación de una crema de día de color ligeramente violado

- Se disuelve en 65 cc de agua caliente 1 g de preparado colorante que contiene 10 mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriaconta-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridocaen-3,30-diona (preparada del mismo modo que en el ejemplo 4). Se emulsiona la solución en una base para pomadas constituida por 15 g de alcohol cetílico y alcohol octadecílico, 3 g de espermaceti, 1 g de estearato de butilo, 1 g de lanolina, 5 g de CETIOL, 2,8 g de COROL, 8 g de glicerina o propilenglicol y 0,5 g de composición oleosa de perfume.
- 15.
- 20.



336152

EJEMPLO 14.

Preparación de una crema para budín de color de frambuesa

Al polvo para budín suficiente para un litro de budín hecho, se mezclan 2 g de preparado colorante que

5. contienen 20mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriaconta-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridocaen-3,30-diona (preparada del mismo modo que en el ejemplo 4) y se prosigue la elaboración de la mezcla como de costumbre, removiéndola o hirviéndola con leche.

10. EJEMPLO 15

Preparación de yogur de color rojo burdeos

Se disuelven en 5 cc de agua, en caliente, 2 g de preparado colorante que contienen 20 mg de 2,6,10,14, 19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriaconta-4,6,8,10, 12,14,16,18,20,22,24,26,28-tridocaen-3,30-diona (preparada

15. del mismo modo que en el ejemplo 4), se mezcla la solución con 1 litro de leche y se elabora el yogur de la manera ordinaria.

EJEMPLO 16

Preparación de pasta de mazapán de color rojo burdeos

20. Se disuelven en caliente, en 10 g de aceite de almendras, 10 mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriaconta-4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24, 26,28-tridocaen-3,30-diona cristalina y, con la solución



336152

- todavía caliente, se la incorpora, a mano o a máquina, en 1 kg de pasta de mazapán. Si se desea, la pasta de mazapán puede teñirse también con un preparado de pigmento soluble en agua, que se disuelve en un poco de agua y se mezcla a
5. la pasta de mazapán.

EJEMPLO 17

Preparación de una pasta dentífrica de color rojo burdeos claro

- Se disuelven en 2 cc de agua 0,5 g de polvo colorante que contienen 5 mg de 2,6,10,14,19,23,27,31-octametil-2,31-dimetoxi-dotriacaenta-4,6,8,10,12,14,16,18, 20,22,24,26,28-tridecaen-3,30-diona (preparada del mismo modo que en el ejemplo 4) y se incorpora homogéneamente la solución a 100 g de pasta dentífrica blanca de la composición acostumbrada. Si se quiere, el mismo preparado colorante puede añadirse también a las materias primas disueltas en agua o hechas pasta con agua.
- 10.
- 15.

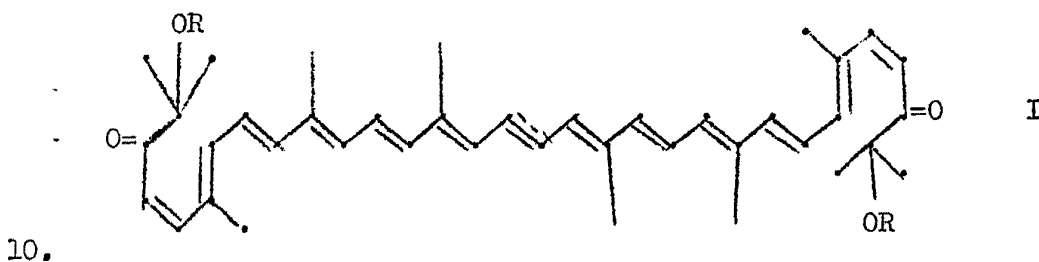


336152

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 1233/66 del 28.1.67.

5. 1. Procedimiento para la síntesis de compuestos poliénicos de la fórmula general



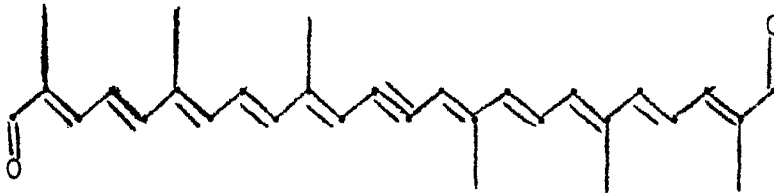
en la que

R representa hidrógeno o un grupo alquílico inferior y

15. el enlace indicado por trazos puede estar hidrogenado, que se caracteriza por hacerse reaccionar el compuesto de la fórmula



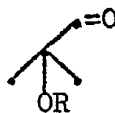
336152



II

5. con ayuda de un agente de condensación alcalino y en presencia de un disolvente inerte, con 2 moles, a lo menos, de un compuesto de la fórmula general

10.



(III)

en la que

R tiene el significado expuesto antes,

15. y, si se desea, someterse el producto obtenido a hidrogenación parcial en el enlace triple y a isomerización.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza por efectuarse la reacción con ayuda de un hidróxido de metal alcalino (en particular, con ayuda de hidróxido potásico).

20.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza por efectuarse la reacción en presencia de



336152

un disolvente no polar (de preferencia, en benceno o cloruro de metileno).

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por emplearse, en concepto de componente de la condensación, 3-metil-3-metoxi-2-butanona.

5. Procedimiento para la síntesis de compuestos poliénicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, a 27 de Enero 1967

p.a.

**JAIMÉ ISERS**

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ