



344112

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC.

RESIDENCIA: 521 West 57th Street, NEW YORK, N.Y.

ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE DIME-
TILOCTADIENALES 6-SUSTITUIDOS".

Prioridad: Patentes estadounidenses n.º 572.806 del 16-8-66 y
572.682 " 16-8-66.



344112

1 Esta invención se relaciona con nuevos materiales orgánicos y con los métodos de producción de los mismos, y más particularmente con nuevos aldehídos insaturados.

5 Al aumentar la demanda de perfumes, frecuentemente no ha habido un aumento en el suministro de materiales naturales suficientes para satisfacer tal demanda incrementada. Además, los materiales de perfumería naturales son generalmente una mezcla de muchas fragancias, son de calidad variable y resultan inadecuados para su uso en perfumes en los que se desea obtener una tonalidad olorosa particularmente deseada.

10 Esta invención proporciona nuevas sustancias que tienen gran utilidad en la preparación de perfumes y composiciones de perfumería.

15 La presente invención proporciona también un sencillo y eficiente procedimiento de producción de tales aldehídos insaturados.

20 Otros objetos, características y ventajas más específicos aparecerán claramente en la detallada descripción ofrecida a continuación, en relación con el adjunto dibujo que forma parte de la misma e ilustra a modo de ejemplo - versiones preferidas de aquélla.

25 La invención comprende los nuevos productos, procedimientos y operaciones de ellos, acerca de los cuales se señalan más adelante versiones específicas a modo de ejemplos, y de acuerdo con los cuales es actualmente preferible poner en práctica la invención.

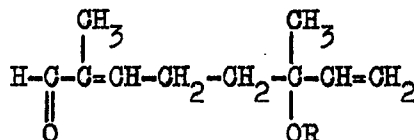
30 Resumiendo, esta invención incluye nuevos octadiales representados por la fórmula:

344112

14 AGO



1



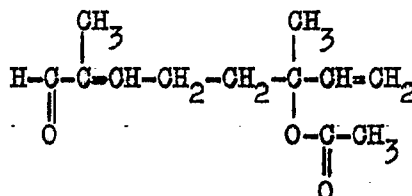
5

en la que R es hidrógeno o un grupo acilo. También se expon aquí procedimientos para obtener estos materiales. Esta invención incluye también perfumes que contienen determinadas cantidades de los nuevos octadienales antes citados, efectivas para comunicar a los mismos una fragancia cítrica.

10

Los preferidos octadienales son el alcohol y ésteres alquílicos inferiores del mismo y un octadienal particularmente preferido de acuerdo con esta invención es el 6-acetoxi-2,6-dimetil-2,7-octadienal, que tiene la fórmula estructural:

15



20

y el espectro de absorción infrarroja mostrado en el dibujo. Este octadienal preferido, también denominado aquí "acetoxioctadienal", presenta otras características físicas seguidamente enumeradas.

25

El acetoxioctadienal obtenido de acuerdo con esta invención es un líquido amarillento que tiene un punto de ebullición de 105 a 106°C a 0,5 mm de Hg y un n_D^{20} de 1,4766 aproximadamente. El producto posee un olor picante inicial de fácil propagación que presenta una calidad cítrica de carácter leñoso, como de rama arrancada. Es de gran utilidad en la preparación de composiciones de perfumería en las que se requiere un inicial aroma cítrico leñoso. Tal

30



344112

1 como aquí se emplea, el término "inicial" indica la primera impresión olorosa recibida de un perfume.

5 Con referencia al dibujo, el espectrograma infrarrojo muestra absorción a 3,25 micras, atribuible al grupo vinilo terminal, absorción a 3,57 micras, debida al enlace carbono-hidrógeno en el grupo aldehído absorción a 5,75 micras, debida a absorción por el enlace carbonilo del grupo acetoxilo, absorción a 5,90 micras, debida a la vibración en el grupo carbonilo adyacente a la agrupación vinílica,

10 absorción a 6,09 micras, debida a los enlaces insaturados entre átomos de carbono, absorción a 7,30 micras, debida a los grupos metilos, y absorciones a 10,05 y 10,8 micras, atribuibles a la vibración no plana del grupo olefínico adyacente al quinto átomo de carbono desde el grupo aldehídico terminal.

15

20 Cuando se trata una muestra de acetoxioctadienal en solución de tetracloruro de carbono en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Varian A-60 en la gama de 60 megaciclos, se señalan los siguientes cambios químicos en ppm respecto a una referencia de silano tetrametílico cuyo δ se supone es de 0:

	δ (ppm)	Nº. de protones
$\begin{array}{c} \quad \quad \\ \text{HC}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	6,36	0,9
$\begin{array}{c} \\ \text{HC}=\text{C} < \end{array}$	6,18-5,68	0,9
25 $> \text{C}=\text{CH}_2$	5,25-5,0	1,8
$=\text{C}-\text{CH}_2$	2,6-2,00	13
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}- \end{array}$	1,90	13
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-$	1,68	13
30 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{COOCH}_3 \end{array}$	1,52	13

- 5 -
344112



	δ (ppm)	Nº. de protones
1 -CH ₂ -	1,50-1,30	13

Los espectogramas de masa confirman la estructura como 6-acetoxi-2,6-dimetil-2,7-octadienal.

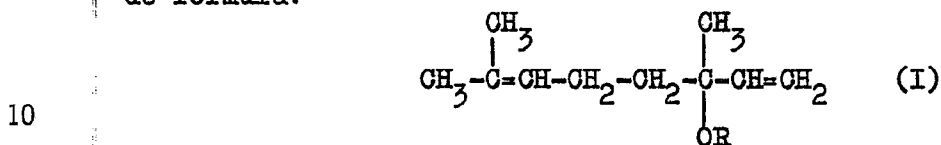
5 El 6-hidroxi-2,6-dimetil-2,7-octadienal, también denominado "hidroxi octadienal", puede obtenerse del material acetoxilo mediante hidrólisis del éster, como por ejemplo con álcalis alcohólicos, preferiblemente hidróxidos y carbonatos metálicos alcalinos en alcoholes alifáticos inferiores. Los ésteres pueden obtenerse entonces de acuerdo con la invención mediante reacción de este alcohol con ácido carboxílico alifático o aromático, deseablemente ácidos alifáticos inferiores, tales como fórmico, acético, propiónico, butírico y similares. El hidroxidienal puede prepararse también a partir de otros materiales, tal como más adelante se describen.

10 El acetoxioctadienal puede prepararse mediante una serie de métodos de acuerdo con esta invención y, cuando los expertos en el arte conozcan la descripción aquí contenida, resultarán también fácilmente evidentes otros métodos de preparación de estos materiales. En un procedimiento de preparación del material acetoxilo, se trata lavandina, un aceite esencial obtenido de la destilación por vapor de agua del arbusto Lavandula hybrida, con reactivo de carbonilo en presencia de un vehículo adecuado; los materiales no carbonílicos son retirados mediante un procedimiento adecuado, tal como extracción por disolvente, obteniéndose luego los compuestos carbonílicos de la porción no extraída mediante tratamiento con un aldehído. Los materiales carbonílicos así obtenidos son luego separados por

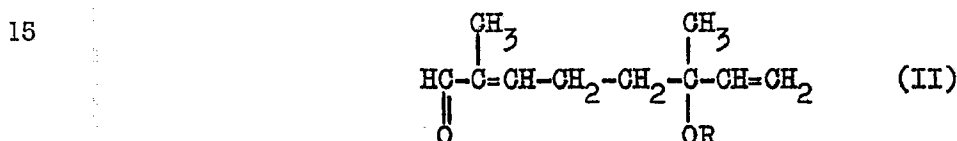


1 técnicas tales como la cromatografía gas-líquido, por ejem
plo, pudiéndose purificar el acetoxioctadienal como se de-
see, ya sea mediante ulteriores técnicas de cromatografía
gas-líquido, o bien por destilación, extracción con disol-
5 vente, etc.

El preferido procedimiento de preparación del pro-
ducto deseado comprende la operación de tratar un material
de fórmula:



con dióxido de selenio en presencia de un vehículo, como -
se describe más adelante, para producir una sustancia alde-
hídica de fórmula:



En las anteriores fórmulas, R es hidrógeno o un grupo aci-
lo.

20 Los materiales iniciales indicados por la fórmula (I)
son derivados terpénicos tales como el acetato de linalilo
(6-acetoxi-2,6-dimetil-2,7-octadieno). El compuesto linali-
lo tratado de acuerdo con este procedimiento puede ser la
sustancia pura o el material comercialmente obtenible. Es
25 preferible en la realización de este procedimiento que el
material tenga una pureza del 90 al 95% aproximadamente, -
por lo menos, pudiéndose tratar un material dotado de una
pureza inferior a ésta mediante procedimientos tales como
destilación, extracción con disolvente, etc., para propor-
30 cionar la pureza deseada.



344112

1 El dióxido de selenio comercial usado en la realización de este procedimiento ha resultado satisfactorio. - Si se desea, el selenio recuperado del procedimiento puede reoxidarse a dióxido y reutilizarse muchas veces.

5 La elección de un vehículo estará determinada en parte por la temperatura a que hierve aquél. Pueden usarse vehículos de baja ebullición en sistemas bajo presión superatmosférica. Los adecuados vehículos son inertes o sustancialmente inertes bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de ellos a utilizar en la realización de esta invención son los alcoholes alifáticos o materiales aromáticos, tales como benceno o piridina. Los vehículos preferiblemente usados son los alcoholes alifáticos inferiores que tengan de 2 a 6 átomos de carbono aproximadamente en la molécula. Uno especialmente preferido para su empleo es el n-butanol.

15 Este procedimiento no deberá efectuarse a una temperatura demasiado baja, porque se requieren tiempos de reacción indebidamente prolongados. Por otra parte, el uso de una temperatura demasiado elevada tendrá por resultado la formación de subproductos indeseados. Es por consiguiente deseable realizar este procedimiento a una temperatura del orden de 10 a 150°C aproximadamente. La gama de temperaturas especialmente preferidas es de 80 a 120°C aproximadamente.

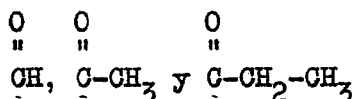
25 El tiempo durante el cual se efectúa la reacción puede variar dentro de unos márgenes relativamente amplios para obtener los aldehídos deseados. Un tiempo de reacción muy corto proporcionará pobres conversiones del material inicial al aldehído, en tanto que unos tiempos indebidamente

344112



1 te prolongados, especialmente a temperaturas superiores, no
 tienen ninguna finalidad útil y tienden a incrementar la -
 cantidad de subproductos indeseados. En consecuencia, es -
 5 preferible llevar a cabo la reacción bajo condiciones ta--
 les que el tiempo requerido sea de 0,5 a 10 horas aproxima
 damente, siendo preferibles unos tiempos de 2 a 6 horas -
 aproximadamente.

El procedimiento preferido de esta invención se -
 lleva a cabo sobre el material 6-hidroxilo ó 6-acilo, como
 10 se indica anteriormente. Los materiales acilos son más es-
 tables y producen mejores rendimientos y por consiguiente
 es preferible usar un derivado acilo en la práctica de es-
 te procedimiento. El grupo acilo puede ser alifático, ali-
 cíclico o aromático. Son preferibles los grupos acilos ali
 15 fáticos, especialmente los grupos acilos alifáticos infe-
 riores, tales como



El material inicial 6-acetoxilo es particularmente preferi
 20 do para su uso en esta invención.

Quando ha de obtenerse el 6-hidroxiocetadial, pue
 de producirse mediante hidrolisis del éster. La presencia
 de un grupo funcional alfa,beta-insaturado requiere cuida-
 do en la hidrolisis. Como los grupos acilos de cadenas más
 25 cortas hidrolizan más fácilmente que los homólogos superio-
 res, es deseable utilizar un material acilo de cadena cor-
 ta cuando el material hidroxilo ha de producirse por hidró-
 lisis. Así, son deseablemente usados los materiales 6-for-
 miloxilo y 6-acetoxilo, siendo particularmente preferido -
 30 el derivado formilo. La hidrólisis se lleva a cabo desea--

344112



1 blemente en presencia de un hidróxido o carbonato metálico
alcalino o alcalino-térreo.

5 Después de que se ha producido el deseado aldehído
de acuerdo con el procedimiento preferido de esta inven-
ción, se recupera de la mezcla de reacción mediante técni-
cas que pueden incluir varios tipos de destilación, extrac-
ción por disolventes, cromatografía, etc. El procedimiento
de recuperación comienza deseablemente con una o más fil-
traciones para separar materiales sólidos, incluyendo sele-
10 nio y/o dióxido de selenio sin reaccionar, de la mezcla de
reacción. El vehículo en que se ha efectuado la reacción -
es parcial o totalmente retirado del aldehído, preferible-
mente por destilación normal o destilación primaria comple-
ta. Los materiales de inferior ebullición pueden ser sepa-
15 rados también mediante técnicas de destilación antes de la
purificación final del producto. Generalmente, el producto
más puro se obtiene mediante una destilación fraccional de
material filtrado ya separado. Si se desea, pueden añadir-
se aceite mineral y otros materiales al aldehído durante -
20 la destilación o destilaciones finales para reducir al mí-
nimo toda descomposición que pudiera producirse.

Los siguiente ejemplos se ofrecen para ilustrar -
versiones preferidas de la invención, tal como es actual-
mente preferible ponerla en práctica. Se entenderá que es-
25 tos ejemplos son ilustrativos, no debiéndose considerar la
invención limitada a los mismos, salvo en el sentido ex-
puesto en las adjuntas reivindicaciones.

Ejemplo I

30 Se mezclan conjuntamente 500 g de lavandina, 2000 ml
de metanol, 70 g de reactivo T de Girard (hidrazida de clo

344112



1 ruro de (carboximetil)trimetil-amonio) y 5 g de "IRC-50",
resina de cambio iónico, y se refluyen durante ocho horas,
tras lo cual se separa la mayor parte del alcohol por des-
tilación. Al producto enfriado así obtenido se añaden 1500
5 ml de agua y se separan materiales no carbonílicos median-
te extracción de la solución acuosa con éter dietílico.

La solución acuosa así obtenida después de la ex--
tracción es tratada con formaldehído a 37°C para formar com-
puestos carbonilos. Los compuestos carbonilos formados son
10 extraídos de la solución acuosa con hexano, concentrándose
luego el extracto hexánico mediante evaporación instantá--
nea.

La solución hexánica concentrada es fraccionada me-
diante técnicas de cromatografía gas-líquido utilizando un
15 gas vehículo de helio. El vehículo de helio y el extracto
hexánico concentrado son pasados a una primera columna cro-
matográfica que tiene 3/8 de pulgada (9,52 mm.) de diáme--
tro y 8 pies de longitud (2,43 m.) y está rellena de Si-
licone SE 30, silicona de caucho. Se recoge la vigésima -
20 fracción.

Esta vigésima fracción de las veinticuatro de la -
primera separación cromatográfica es pasada luego a través
de una segunda columna con gas vehículo de helio. La segun-
da columna es de 1/4 de pulgada (6,35 mm.) de diámetro por
25 20 pies de longitud (6,09 m.) y contiene Carbowax 20M, éter
polietilenoglicólico. En ambas columnas se depositan los -
absorbentes sobre un material inerte, Anakrom ABS, tierra
de diatomeas lavada ácida y básicamente. La segunda de las
tres fracciones obtenidas de la segunda columna es 6-aceto-
30 xi-2,6-dimetil-2,7-octadienal altamente purificado, que -



344112

1 presenta el espectro de absorción infrarroja determinado
en un instrumento Beckman IR 4 y mostrado en el dibujo, los
notables parámetros de resonancia magnética nuclear ante--
riormente descritos y la confirmación espectrométrica de -
5 masa de la estructura. El material posee un olor inicial -
picante de fácil propagación, que presenta una calidad cí-
trica de carácter leñoso, como de rama arrancada.

El acetoxidienal así obtenido es útil como mate- -
rial de perfumería y puede incorporarse en composiciones -
10 de perfumería, así como en otros materiales en los que se
desea una agradable fragancia.

El 6-formiloxi-2,6-dimetil-2,7-octadienal; 6-propio-
niloxi-2,6-dimetil-2,7-octadienal; 6-butiloxi-2,6-dimetil
-2,7-octadienal y otros derivados 6-aciloxilos del dimetil
15 octadienal son obtenibles mediante hidrólisis del acetoxi-
octadienal y esterificación del alcohol así obtenido con -
el ácido carboxílico deseado o mediante interesterificación
del acetoxioctadienal con otro éster, por ejemplo un éster
metílico o etílico del ácido carboxílico. El alcohol, 6-hi
20 droxi-2,6-dimetil-2,7-octadienal, es directamente obteni--
ble por hidrólisis.

El 6-formiloxi-2,6-dimetil-2,7-octadienal tiene un
punto de ebullición de 96-97°C a 0,3 mm de Hg y un n_{20}^D de
1,4908-1,4910 y el 6-propioniloxi-2,6-dimetil-2,7-octadie-
25 nal tiene un punto de ebullición de 118-120°C a 1,1-1,2 mm
de Hg.

Ejemplo II

Se prepara una mezcla de 2 litros de n-butanol y
555 g de dióxido de selenio comercial en un matraz de reac
30 ción de 12 litros de capacidad, provisto de agitador, ter-

344112¹⁴



1 mómetro, condensador de reflujo y embudo cuentagotas de 1
litro, añadiendo gradualmente el dióxido de selenio con -
suave agitación. Se agregan 1,5 litros adicionales de n-bu-
tanol para enjuagar todo dióxido de selenio que se adhiere
5 al matraz por encima de la línea del líquido. Luego se ca-
lienta la mezcla total a reflujo durante 30 minutos.

Se continúa el reflujo y se añaden 980 g de aceta-
to de linalilo (6-acetoxi-2,6-dimetil-2,7-octadieno) duran-
te 30 minutos a la mezcla en reflujo. Después de la adi- -
10 ción completa del acetato de linalilo, se mantiene la mez-
cla en reflujo durante 4 horas. Seguidamente se enfría la
mezcla a 40°C y se filtra con un bajo vacío a través de -
una capa de tierra de diatomeas Filtercel. El filtrado así
obtenido es destilado a 50 mm de Hg para separar el vehícu-
15 lo, usando una columna corta rellena de sillas Berl y -
provista de una cabeza de separación recta, recogándose
3,3 litros del vehículo n-butanol.

El residuo de la destilación es enfriado a 40°C y
luego filtrado bajo un escaso vacío a través de una capa -
20 de tierra de diatomeas Filtercel, para obtener unos 1200 g
de filtrado. Luego se repite la destilación a 1,0-0,5 mm
de Hg. Se añaden 100 g de aceite mineral como base de alam-
bique y se destila la mezcla. El material obtenido a tempe-
ratura de vapor de 80-128°C y a temperatura de líquido de
25 89-175°C a 1,5-0,7 mm de Hg es recogido para obtener apro-
ximadamente 470 g de producto. Este material es redestila-
do en una columna de empaquetadura saliente de 24 pulgadas
(609,6 mm.) con una relación de reflujo de 9/1 a 0,5 mm de
Hg. Se obtienen 365 g de producto aproximadamente.

30 El material obtenido del anterior procedimiento es



344112

14

1 6-acetoxi-2,6-dimetil-2,7-octadienal, que tiene un punto -
 de ebullición de 105-106°C a 0,5 mm de Hg. Es un líquido -
 amarillento que tiene un índice de refracción (n_{20}^D) de
 1,4766. El producto proporciona un olor inicial picante de
 5 fácil propagación, que presenta una calidad cítrica de ca-
 rácter leñoso, como de rama arrancada, siendo útil para per-
 fumes y composiciones de perfumería.

Ejemplo III

10 Se lleva a cabo el procedimiento del Ejemplo II -
 usando 910 g (5 moles) de formato de linalilo (3-formiloxi
 -3,7-dimetil-1,6-octadieno) en lugar de los 980 g de aceta-
 to de linalilo. El 6-formiloxi-2,6-dimetil-2,7-octadienal
 así obtenido tiene un punto de ebullición de 96-97°C a 0,3
 mm de Hg y un n_{20}^D de 1,4908-1,4910.

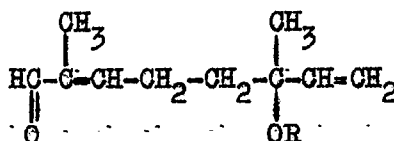
Ejemplo IV

15 Se lleva a cabo el procedimiento del Ejemplo II -
 usando 840 g (4 moles) de propionato de linalilo, 444 g de
 dióxido de selenio y un total de 3,5 litros de n-butanol.
 El 6-propioniloxi-2,6-dimetil-2,7-octadienal obtenido tie-
 20 ne un punto de ebullición de 118-120°C a 1,1-1,2 mm de Hg.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

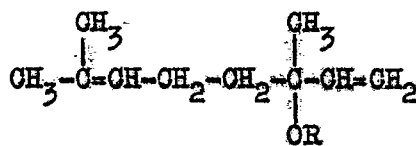
25 1. Procedimiento de producción de dimetiloctadiena
 les 6-sustituídos de fórmula



30 en la que R es hidrógeno o un grupo acilo alifático infe-
 rior, que comprende la reacción de un compuesto de fórmula



344112



1

5

con dióxido de selenio en presencia de un vehículo y, si se desea, la hidrolización del producto aldehído así obtenido para producir el correspondiente alcohol.

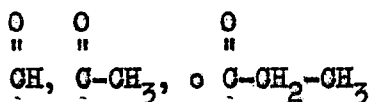
2. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el vehículo es un alcohol alifático inferior que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y, preferiblemente, n-butanol.

10

3. Procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 150°C aproximadamente, y preferiblemente a una temperatura de 80 a 120°C aproximadamente.

15

4. Procedimiento según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones en el que R es



20

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita : "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE DIMETILOCTADIENALES 6-SUSTITUIDOS".

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

25

Madrid, 14 de Agosto 1.967

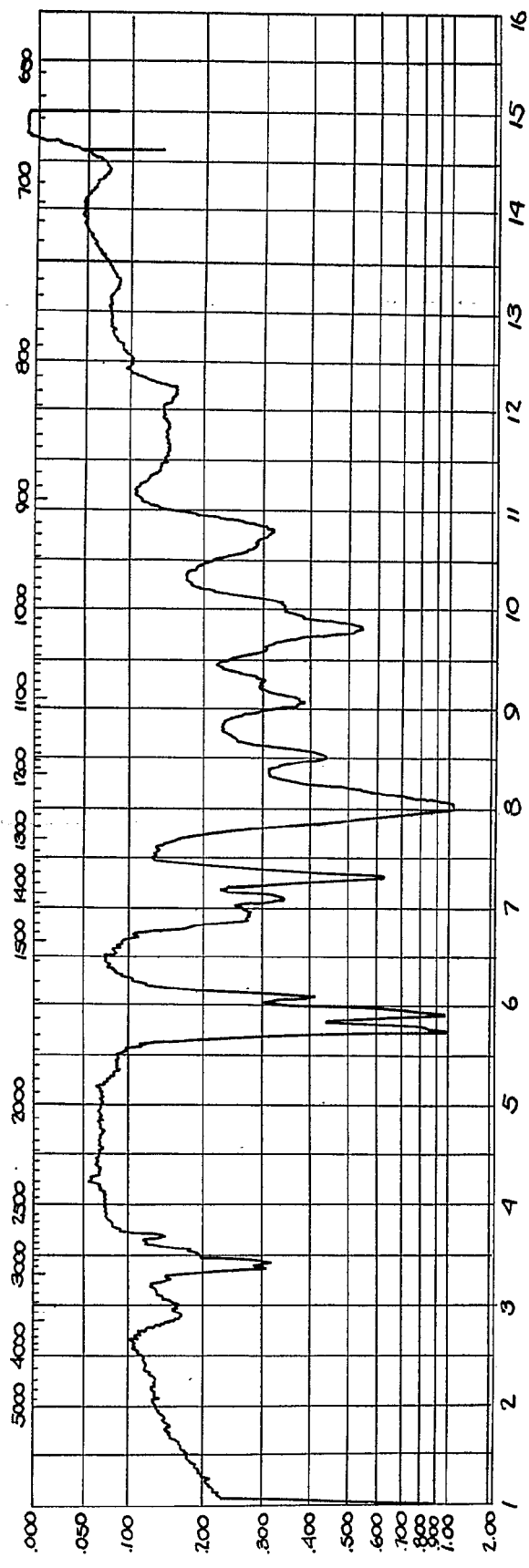
BERNARDO UNGRIA

P.º D.º

30

344112

344112



$\frac{-1}{-2}$ / μ

2.0

NaCl

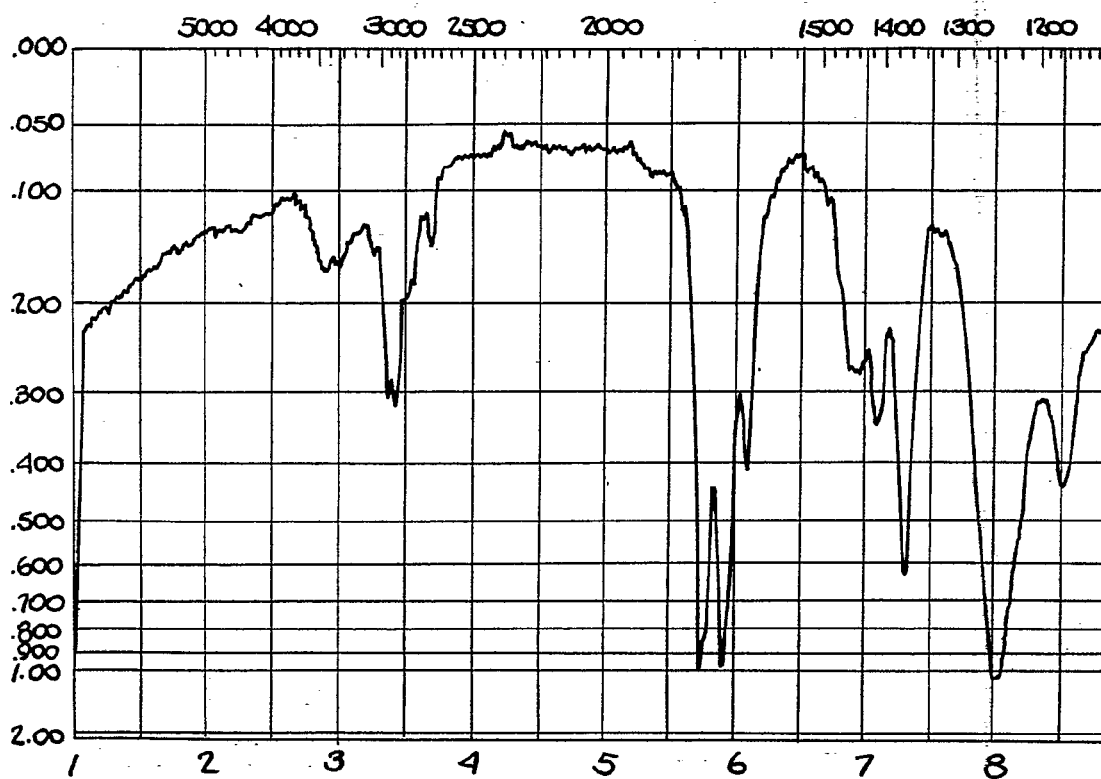
-O-100

FISCAL YEAR 1987
 MAR 14 1987
 Agostino
 P. P.

SPAIN

INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC.

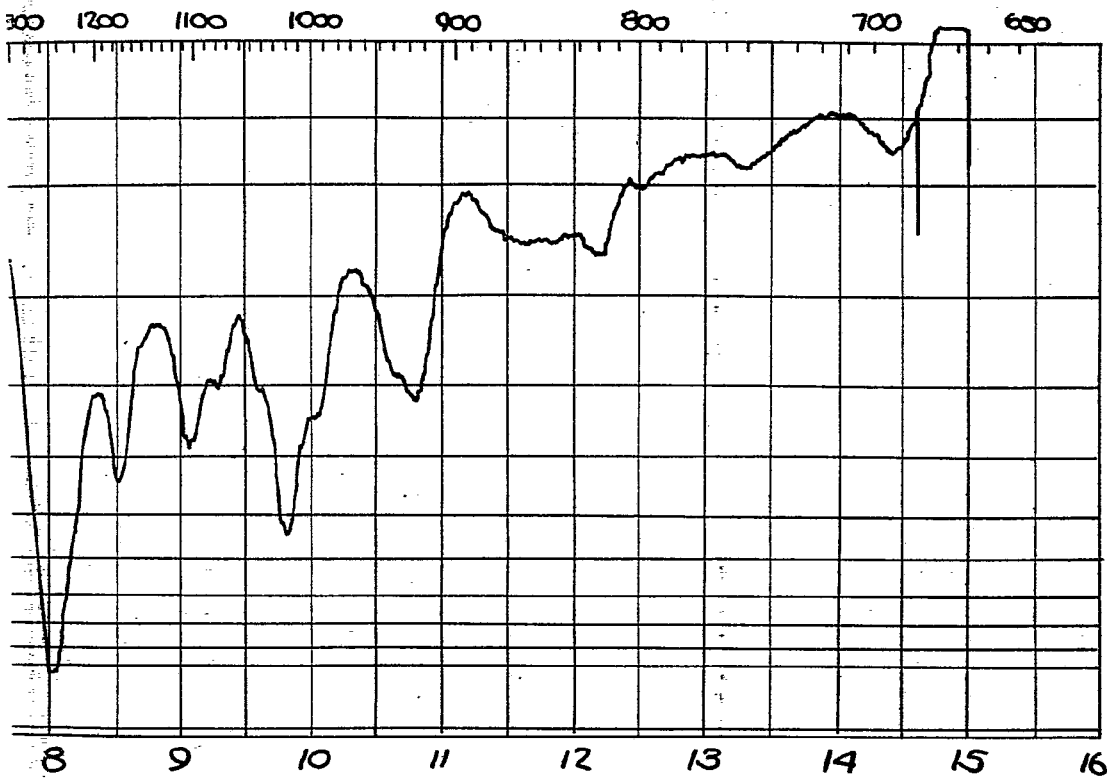
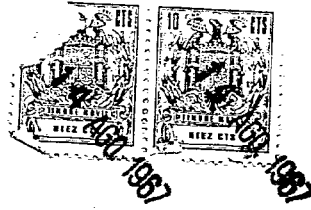
344112



-1
2-0

NaCl

344112



!)
-2 ^{1/2}

-0-100

ESCALA VARIABLE
M/DIA 14 de Agosto de 1967
BERNARDINO UGARRIA
P.P.