

345996

11



345996

## 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: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE DIHIDROMIRCEOL Y SUS ESTERES"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 586.922 del 17-10-66

IG.

-1-

**POOR  
QUALITY**

345996

11 OCT



1 Este invento se refiere a nuevos procedimientos para el tratamiento de derivados terpénicos y, más particularmente, se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de dihidromircenol.

5 Los procedimientos para la preparación de dihidromircenol, también conocido por 2,6-dimetil-7-octen-2-ol, a partir de diversos terpenos y derivados terpénicos son conocidos. Por ejemplo, la patente estadounidense 2.902.510  
10 contiene ejemplos que muestran la preparación del alcohol en mezcla con otros materiales. Aunque con estos procedimientos de la técnica anterior es posible producir dihidromircenol y el dihidromircenol así formado en general puede separarse de la mezcla de reacción para producir un material puro, generalmente las conversiones de las reacciones  
15 de la técnica anterior son bastante bajas, del orden del 20-22 %. Otro problema adicional, cuya gravedad es por lo menos igual a la de las conversiones bajas, es el tiempo requerido para conseguir incluso dichas conversiones a dihidromircenol, necesitándose tiempos del orden de 3 a 6  
20 días.

Este invento proporciona un procedimiento económico, directo y rápido para la producción de dihidromircenol con buenas conversiones.

25 Otros objetos, características y ventajas, más específicos, aparecerán claramente en la detallada descripción dada a continuación.

Por consiguiente, el invento comprende los nuevos procedimientos y etapas cuyas realizaciones específicas se describen más adelante a título de ejemplo y de acuerdo con  
30 las cuales se prefiere actualmente poner en práctica el in-



345996

11

1        vento.

5        De acuerdo con el procedimiento de este invento, se prepara dihidromircenol formando una mezcla de dihidromirceno, ácido fórmico y un catalizador ácido y manteniendo  
10        esta mezcla a una temperatura no muy superior a 40°C, durante un periodo de tiempo suficiente para formar el dihidromircenol y/o formiato de dihidromirfenilo e insuficiente para formar cantidades apreciables de subproductos indeseables como el material cíclico. Los productos dihidromircenílicos deseados (dihidromircenol y/o su éster) se recuperan entonces de la mezcla de reacción por cualquier técnica adecuada. La cantidad de catalizador ácido utilizada es notablemente inferior a la cantidad de ácido fórmico y generalmente no debe pasar del 20 % de dicha cantidad de ácido fórmico. Los porcentajes de catalizador ácido utilizados  
15        están todos basados en la cantidad de ácido fórmico presente. A menos que se indique lo contrario, todas las partes, proporciones, porcentajes y relaciones se dan en peso.

20        Se ha hallado que la preparación de dihidromircenol siguiendo el procedimiento de este invento da buenas conversiones del dihidromirceno en alcohol. En el sentido utilizado aquí, "conversión" es el número de moles de material dihidromircenílico producido dividido por el número de moles del material de partida (dihidromirceno) y multiplicado por 100.  
25        do por 100.

30        Se ha hallado que se obtienen rápidamente buenas conversiones de acuerdo con este invento cuando se impide o se mantiene en un nivel bajo la formación de material cíclico. El material cíclico principal obtenido es formiato de 3,3-trimetilciclohexilmetilo; la formación de este material



345996

1 cíclico es apreciable aproximadamente en el momento de má-  
xima conversión del dihidromirceno en material dihidromir-  
cenílico. Prolongando más la reacción del dihidromirceno  
con la mezcla de ácidos fórmico y mineral solamente se con-  
5 sigue la formación de material cíclico y no mejora la con-  
versión. De hecho, la cantidad de material dihidromircení-  
lico en la mezcla de reacción disminuye con esta prolonga-  
ción de la reacción, debido a su conversión en material cí-  
clico. Se considera una cantidad importante de material cí-  
10 clico cualquier cantidad superior al 8-10 % y es preferible  
mantenerla en una valor inferior al 5 %, generalmente de  
1 a 2 %, con catalizadores ácidos más fuertes. El material  
cíclico aparece en los cromatogramas de gas-líquido como  
un pico que se eluye más allá de los debidos al dihidromir-  
15 cenoel y al formiato de dihidromircenilo. De preferencia los  
cromatogramas se realizan utilizando helio como gas vehícu-  
lo, con un polietilenglicol de elevado peso molecular, por  
ejemplo "Carbowax 20 M", como fase líquida.

Por consiguiente, el procedimiento de este invento  
20 proporciona elevadas conversiones a material dihidromirce-  
nílico, al mismo tiempo que reduce al mínimo o impide la  
formación de materiales cíclicos que consumen dihidromirce-  
no innecesariamente, hacen más compleja la separación del  
dihidromircenoel de la mezcla de reacción y reducen la con-  
25 versión a dihidromircenoel. La formación de estos materiales  
cíclicos se reduce al mínimo terminando la reacción en el  
momento en que empieza a aparecer el material cíclico en  
cantidades importantes o antes, como se describirá más ade-  
lante.

30 El material designado aquí por el término "dihidromir



1 ceno" es conocido también como 2,6-dimetil-2,7-octadieno.  
Este material puede ser suministrado a la mezcla de reac-  
ción como producto químicamente puro o como productos co-  
5 merciales que contienen aproximadamente 90-95 % de dihidro  
mirceno.

El ácido fórmico puede ser suministrado a la mezcla  
de reacción como producto puro o como producto acuoso, de  
preferencia conteniendo por lo menos el 90 % de ácido fór-  
mico. El producto crudo formado en este procedimiento está  
10 constituido principalmente por el éster fórmico; no obstan-  
te, la cantidad de dihidromircenol presente aumenta direc-  
tamente con el contenido en agua de la mezcla de reacción.  
Pueden emplearse pequeñas cantidades de ácido acético con  
el ácido fórmico, pero se prefiere el uso de ácido fórmico  
15 como tal.

La temperatura del proceso de este invento, preferi-  
blemente, no debe pasar de 40°C. A temperaturas superiores  
a ésta, aparece el material cíclico antes de haber obteni-  
do buenas conversiones del dihidromirceno en dihidromirce-  
20 nol. Por otra parte, a pesar de la gran actividad propor-  
cionada por el catalizador ácido, la velocidad de reacción  
es bastante baja a temperaturas inferiores a unos 0°C. Por  
consiguiente conviene llevar a cabo los procesos de este  
invento a temperaturas comprendidas entre 0° y unos 40°C.  
25 Como se obtienen los rendimientos o conversiones óptimos  
en un tiempo mínimo a temperaturas comprendidas entre unos  
10° y 30°C, se prefiere especialmente este intervalo de  
temperaturas.

Los catalizadores utilizados en este invento se de-  
30 finen como "catalizadores ácidos" que son relativamente

345996

11 00



1 fuertes y, más particularmente, estos catalizadores ácidos  
son ácidos protónicos fuertes (ácidos donadores de proto-  
nes), incluyendo ácidos minerales como los ácidos sulfúri-  
co, polifosfórico, perclórico y similares; ácidos sulfóni-  
5 cos como los ácidos alquil- o aril-sustituídos, por ejemplo  
metanosulfónico, bencenosulfónico y toluensulfónico y simi-  
lares y las resinas cambiadoras de ion ácidas como los polí-  
meros sulfonados y los ácidos de Lewis aprotónicos como el  
trifluoruro de boro, el cloruro estánnico y similares. Se-  
10 gún este invento el ácido fórmico u otros ácidos carbóxili-  
cos de fuerza similar no son catalizadores ácidos adecuados.  
La cantidad de catalizador ácido utilizado en el proceso de  
pende de la temperatura a la cual se realiza la reacción.  
En general, pueden utilizarse cantidades de catalizador de  
15 hasta 10-20 % a temperaturas próximas a 0°C o con algunos  
de los catalizadores ácidos de acción más lenta. Hacia el  
extremo superior del intervalo de temperaturas, por ejem-  
plo a unos 30°C, puede utilizarse el 1 % o menos de catali-  
zador. Por consiguiente es conveniente utilizar entre 0,5  
20 y 15 %, aproximadamente, de catalizador ácido y se prefiere  
especialmente usar de 1 a 10 % aproximadamente de cataliza-  
dor.

25 El tiempo requerido para llevar a cabo la reacción  
varía inversamente con la temperatura y puede ser determi-  
nado convenientemente en la práctica de este invento anali-  
zando pequeñas cantidades de la mezcla de reacción para de-  
terminar la presencia de material cíclico que aparece y re-  
duce la conversión a dihidromircenol. Aunque la reacción  
puede controlarse tan completamente como para impedir la  
30 formación de cualquier cantidad de material cíclico se ha

345996



1 hallado que generalmente se obtienen las conversiones óptimas en el punto en que se encuentran presentes en la mezola de reacción pequeñas cantidades del material cíclico, hasta unos pocos tantos por ciento.

5 El tiempo requerido variará también inversamente con la concentración del catalizador utilizado. Así, se obtienen buenas conversiones superiores al 30 %, por ejemplo en 21 horas a 25-30°C con 1 % de ácido sulfúrico, mientras se obtienen conversiones igualmente buenas en 1 hora aproximadamente, a esta misma temperatura, con 7,5 % de ácido sulfúrico. También se obtienen buenas conversiones a 5-10°C en unas 5 horas con una concentración del 10 % de ácido sulfúrico y por lo tanto se prefiere utilizar tiempos inferiores a las 24 horas. Son especialmente preferidos los períodos de tiempo inferiores a 12 horas. En general, en condiciones que proporcionen buenas conversiones del dihidromirceno en material dihidromircenílico y que reduzcan al mínimo la formación de material cíclico, se emplean tiempos de 1 hora por lo menos. Por consiguiente, los períodos de tiempo preferidos utilizados en la puesta en práctica de los procedimientos de este invento varían entre 1 y 12 horas aproximadamente.

15 El procedimiento de este invento puede llevarse a cabo a presiones iguales, inferiores o superiores a la atmosférica y lo más conveniente es realizarlo a la presión atmosférica normal. El dihidromirceno, el ácido fórmico y el catalizador pueden mezclarse en cualquier orden y se prefiere llevar a cabo la reacción de forma que el catalizador ácido no se mezcle directamente con el dihidromirceno. La relación de dihidromirceno a ácido fórmico puede variar en-

345996



1       tre amplios límites y puede emplearse un moderado exceso de  
cualquiera de estos dos materiales.

5       Si se desea puede combinarse un diluyente o vehículo  
inerte con los componentes de la mezcla de reacción para  
moderar la temperatura o variar la viscosidad de la masa  
reaccionante. En general son innecesarias estas medidas y  
es preferible llevar a cabo el proceso sin diluyentes ni  
vehículos.

10       El dihidromircenol se obtiene principalmete en for-  
ma de éster fórmico. El alcohol propiamente dicho se recu-  
pera a partir del éster por saponificación o hidrólisis.  
Esta saponificación se realiza tratando el éster con solucio-  
nes acuosas o alcohólicas de álcalis, hidróxidos y carbona-  
tos. Para este fin se prefieren los álcalis alcohólicos in-  
feriores, como álcalis metanólicos y etanólicos.

15       El material dihidromircenílico puede ser separado del  
hidrocarburo que no ha reaccionado y de otros materiales  
antes de la hidrólisis o bien puede aislarse el dihidromir-  
cenol después de la hidrólisis de la mezcla producida en la  
20       reacción. El dihidromircenol crudo o el formiato del mismo  
pueden purificarse por cualquier técnica adecuada, como la  
destilación.

25       En general es conveniente lavar con agua la mezcla de  
reacción después de completada ésta y separar la capa orgá-  
nica. A continuación puede extraerse la capa acuosa con un  
disolvente orgánico como benceno para recuperar la mayor  
parte del producto orgánico restante y el material de par-  
tida que contiene. Después se somete la capa orgánica a ex-  
tracción con disolvente para obtener los materiales dihidro-  
30       mircenílicos o, mejor todavía, a destilación fraccionada



345996

1 para obtener un material dihidromircenílico purificado.

5 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar las realizaciones del invento en la forma en que ahora se prefiere ponerlas en práctica. Debe entenderse que los ejemplos son ilustrativos y no debe considerarse el invento restringido a los mismos excepto en la extensión indicada en las reivindicaciones anejas.

EJEMPLO 1.

10 Se prepara una mezcla de 150 g de ácido fórmico al 90 % y 7,5 g de ácido sulfúrico y se enfría a 15°C. A continuación se añaden lentamente sobre la mezcla 220 g de dihidromirceno con una pureza de 94 %, a lo largo de un periodo de 15 minutos y con agitación y enfriamiento constantes para mantener la temperatura entre 15° y 20°C. A continuación se agita la mezcla, manteniendo la temperatura a unos 20°C, hasta que comienza a formarse el material cíclico como indica la aparición del pico debido a este material en un cromatograma de gas-líquido (CGL). Esto ocurrirá en unas 15 horas. La columna cromatográfica utilizada tiene una longitud de 8 pies (244 cm) y un diámetro de 1/4 pulgadas (6,35 mm). La fase líquida estacionaria es polietilenglicol "Carbowax 20 M" sobre un soporte de tierra "Chromosorb W" tratada con silicona de 60/80 mallas.

25 El dihidromircenol se recupera después de la mezcla de reacción vertiendo esta sobre un volumen igual de agua, dejando que se separen las capas y decantando. La capa acuosa se extrae con 100 cc de benceno que después se agrega a la capa orgánica. El extracto orgánico combinado se lava una vez con la mitad de su volumen de agua y el material orgánico lavado se hidroliza calentándolo a reflujo 30

345996

11



1 durante 2 horas con una mezcla de 100 g de metanol 45 g  
de hidróxido sódico al 50 % y 32 g de agua, mientras se  
mantiene el pH alrededor de 10. Se enfría la mezcla hidro-  
lizada y se añaden 100 cc de agua. El metanol se recupera  
5 por destilación a la presión atmosférica hasta una tempera-  
tura del calderín de 90°C. El producto lavado pesa 193 g y  
su análisis indica que contiene 57,4 % de dihidromircenol,  
lo que supone un 47 % de conversión. El CGL indica un 1,6 %  
de material cíclico. La mezcla cruda se fracciona para ob-  
10 tener el dihidromircenol puro.

Quando se repite el experimento anterior utilizando  
solamente ácido fórmico sin nada de ácido sulfúrico, des-  
pués de un tiempo de reacción de 72 horas a 25-30°C se ob-  
tiene una conversión de dihidromirceno en dihidromircenol  
15 del 8 % solamente.

EJEMPLO 2

Sobre 600 g de ácido fórmico al 97,6 % a 5°C se aña-  
den 12 g de ácido metano sulfúrico con enfriamiento y agi-  
tación, seguido de la adición a 5-10°C de 880 g de dihidro-  
20 mirceno a lo largo de un periodo de 30 minutos. La mezcla  
se agita a 10°C durante 1,5 horas, después de lo cual se  
añaden 10,5 g de formiato sódico para neutralizar el cata-  
lizador. El ácido fórmico que no ha reaccionado más parte  
del dihidromirceno sin reaccionar se separan por destila-  
25 ción en un vacío de 20 mm de mercurio hasta una temperatu-  
ra del calderín de 60°C.

El residuo pesa 913 g y el análisis indica el 59 %  
de formiato de dihidromircenilo (conversión del 50 %). El  
CGL indica la presencia de dihidromircenol, formiato de  
30 dihidromircenilo y material cíclico en la relación de



345996

11

1

8:87:5.

EJEMPLOS 3-10

5

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 1 a diversas temperaturas y concentraciones de ácido fórmico y de catalizador y se obtienen los resultados dados en la siguiente tabla:

10

15

20

25

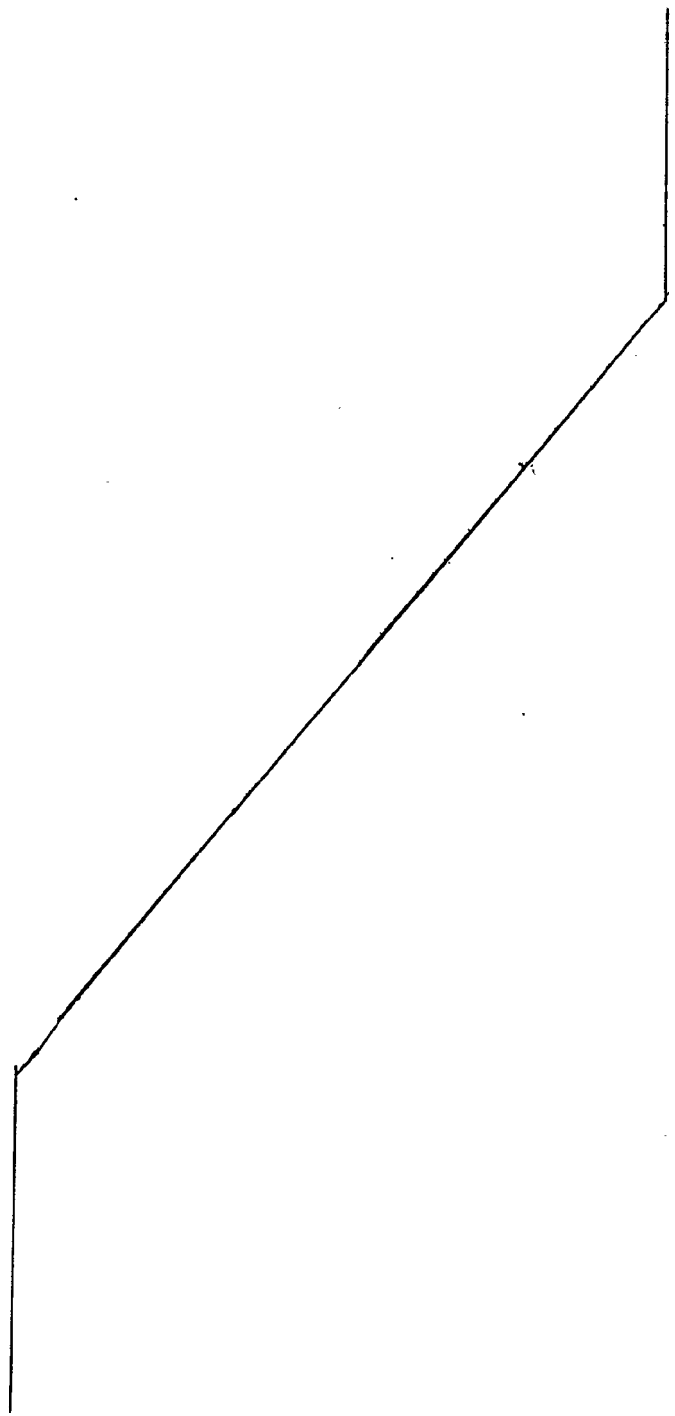
30

345996

345996



Ejemplo	Catalizador	%	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Acido fórmico	Conversión a dihidromircenol (%)	Alcohol ciclico como % de dihidromircenol
3	Acido sulfúrico al 96%	5	20	5,5	90	47	1,6
4	Acido perclórico al 70%	7,5	20	3	90	34	1,5
5	Acido sulfúrico al 96%	1	20	1	99	44	1
6	Eterato BF <sub>3</sub>	1	20	4	99	37	1
7	Acido polifosfórico	10	20	1	99	50	6,7
8	Acido metanosulfónico	3	10	3	99	64	8
9	Resina de ácido sulfónico Amberlyst nº 15 (Rohm & Haas)	20	20	1	99	37	7,5
10	Cloruro estánnico	5	20	1	99	45	5,6



1

5

10

15

20

25

30

345996

1

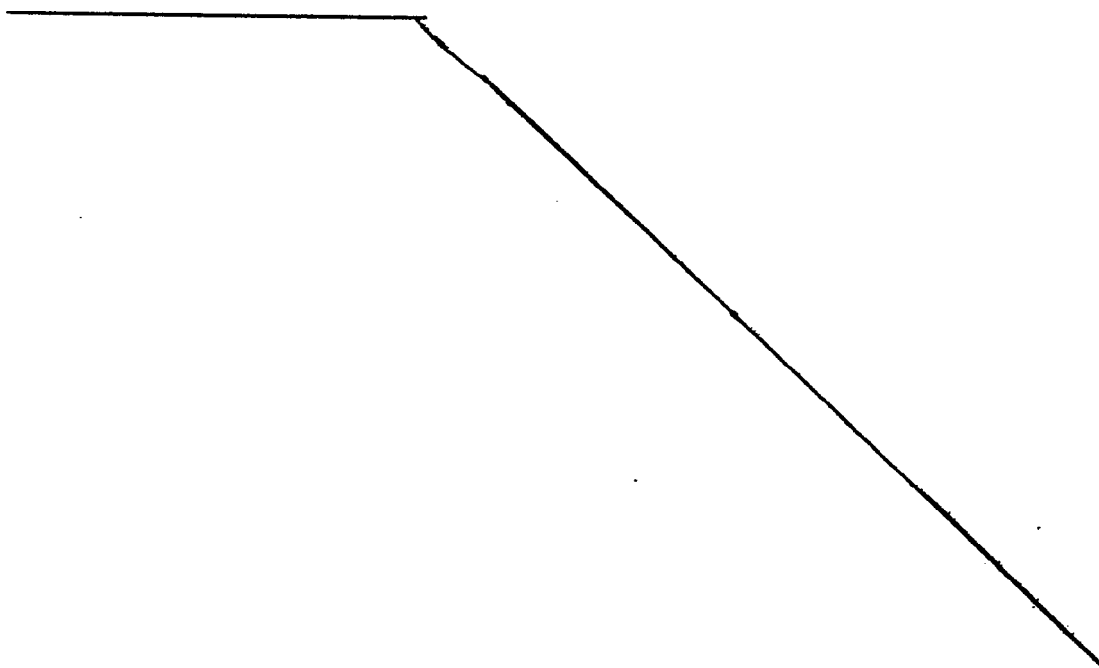
<u>Ejemplo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>%</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Tiempo (horas)</u>	<u>f</u>
3	Acido sulfúrico al 96%	5	20	5,5	
4	Acido perclórico al 70%	7,5	20	3	
5	Acido sulfúrico al 96%	1	20	1	
6	Eterato BF <sub>3</sub>	1	20	4	
7	Acido polifosfórico	10	20	1	
8	Acido metanosulfónico	3	10	3	
9	Resina de ácido sulfónico Amberlyst n° 15 (Rohm & Haas)	20	20	1	
10	Cloruro estánnico	5	20	1	

15

20

25

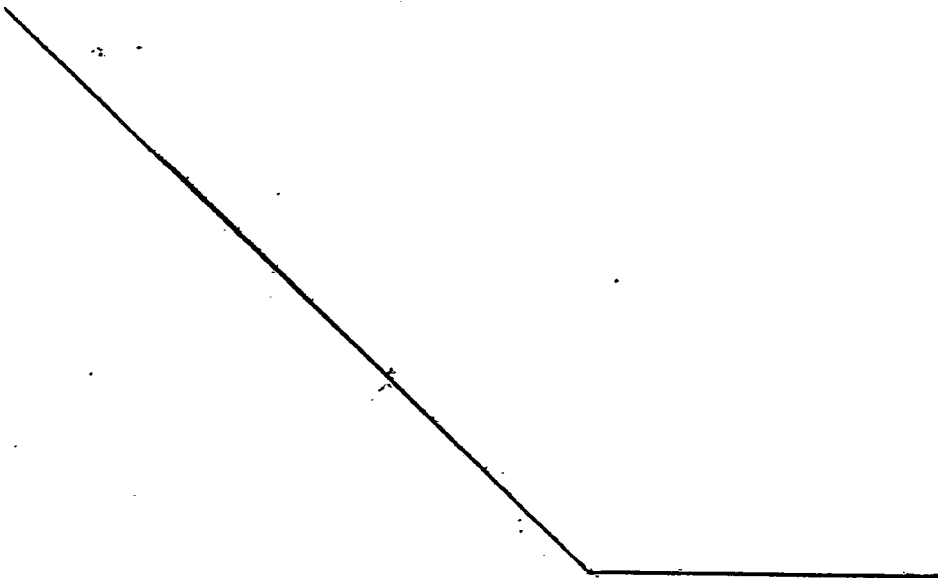
30



345996



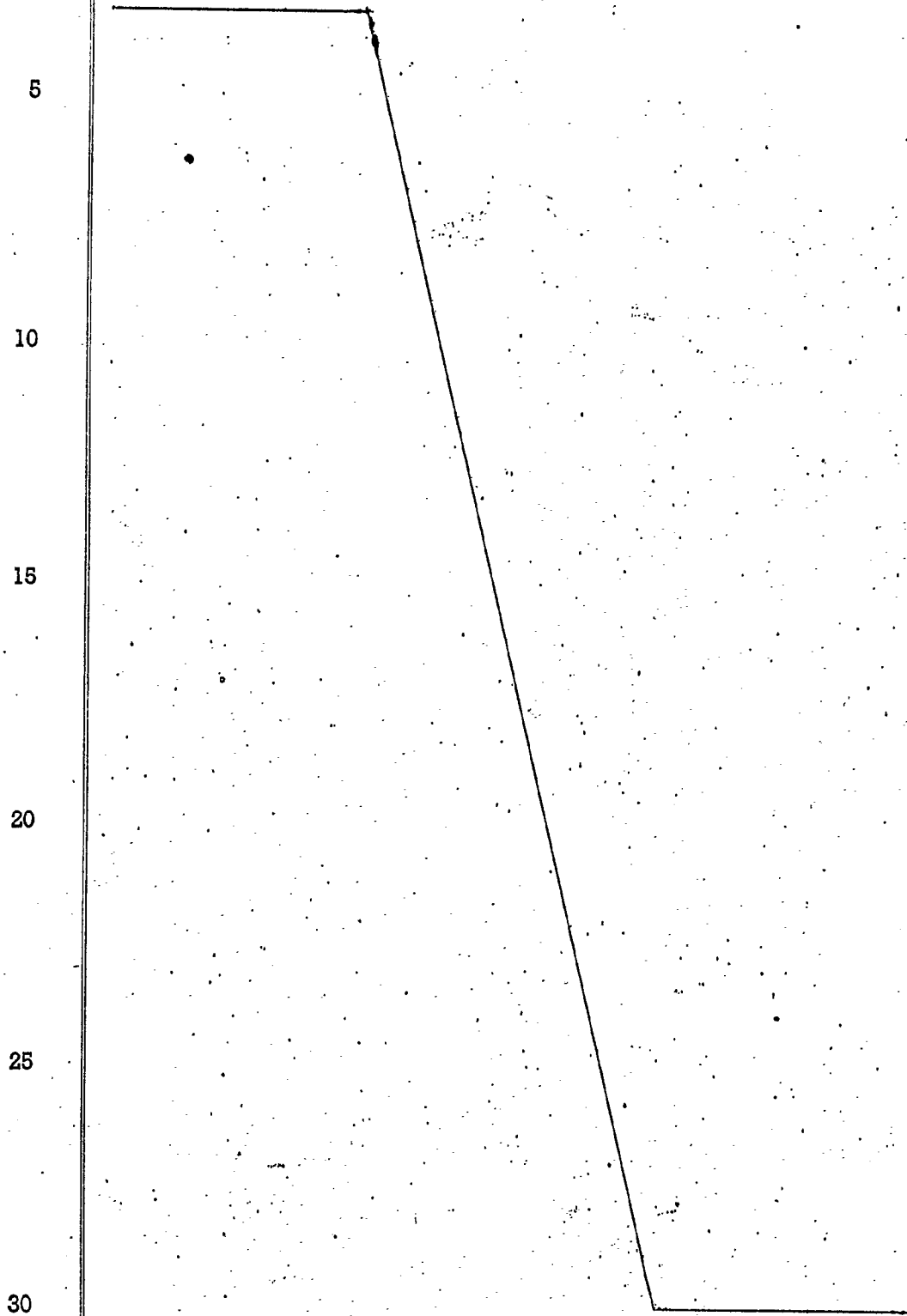
<u>Temperatura</u> <u>(°C)</u>	<u>Tiempo</u> <u>(horas)</u>	<u>Acido</u> <u>fórmico</u>	<u>Conversión a di</u> <u>hidromircenol</u> <u>(%)</u>	<u>Alcohol cíclico</u> <u>como % de</u> <u>dihidromircenol</u>
20	5,5	90	47	1,6
20	3	90	34	1,5
20	1	99	44	1
20	4	99	37	1
20	1	99	50	6,7
0	3	99	64	8
0	1	99	37	7,5
0	1	99	45	5,6



345996'1



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



3459961 DC



REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de dihidromircenol y sus ésteres que consiste en mantener una mezcla de dihidromirceno, ácido fórmico y un catalizador ácido a una temperatura de reacción no muy superior a unos 40°C, encontrándose presente el catalizador ácido en una cantidad de hasta el 20 % aproximadamente de la cantidad de ácido fórmico, e interrumpiendo la reacción cuando se han producido cantidades importantes de material cíclico.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el tiempo de reacción es de 1 a 12 horas aproximadamente.

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2, en el que la cantidad utilizada de catalizador varía entre 1 y 10 % aproximadamente.

4. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la temperatura de reacción varía entre unos 10°C y unos 30°C.

5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el catalizador es un ácido mineral, un ácido organosulfónico, una resina de ácido sulfónico cambiadora de ión o un ácido de Lewis aprotónico.

6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el catalizador utilizado es ácido sulfúrico.

7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el éster dihidromircenílico se hidroliza para obtener cantidades adicionales de dihidromircenol.

345996



1

8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la reacción se interrumpe cuando la cantidad de material cíclico formado es superior al 8-10 %.

5

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIHIDROMIRCENOL Y SUS ESTERES".

10

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

Madrid, 11 de Octubre de 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30