



340033

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES
INC.

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

10019, EE. UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE OCTANITRILOS INSATURADOS."

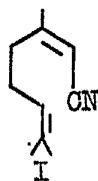
Prioridad: Patente estadounidense n.º 613.445 del 2-2-67.



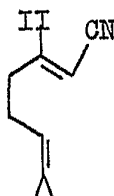
1 Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para
la preparación de octanitrilos insaturados. Se refiere tam-
bién a composiciones de perfumes que contienen cantidades
5 eficaces de uno o más de estos valiosos compuestos como in-
gredientes olfativos.

Más particularmente este invento se refiere a determi-
nados nitrilos alifáticos no saturados caracterizados por
tener siete átomos de carbono formando una cadena lineal
que está unida al grupo nitrilo, un grupo metilo sobre el
10 átomo de carbono número siete, un grupo metilo o metileno
sobre el átomo de carbono número tres y, por lo menos, un
punto de insaturación en dicha cadena. Los compuestos se de-
nominan como se indica más abajo y pueden representarse por
las fórmulas siguientes:

15

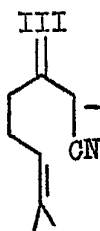


----- cis-3,7-dimetil-2,6-octadienonitrilo



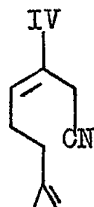
trans-3,7-dimetil-2,6-octadienonitrilo

20



----- 7-metil-3-metileno-6-octenonitrilo

25



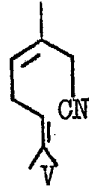
3,7-dimetil-3,7-octadienonitrilo

30



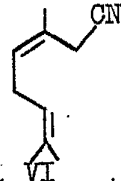
1

cis-3,7-dimetil-3,6-octadienonitrilo



5

trans-3,7-dimetil-3,6-octadienonitrilo



10

Al Compuesto I se le conoce también como neronitrilo y al Compuesto II, como geranionitrilo. Por comodidad y a partir de ahora nos referiremos a los compuestos citados por la designación numérica anterior.

Los Compuestos III, IV, V y VI son compuestos nuevos.

15

Los compuestos preparados según el procedimiento de este invento son útiles como componentes de composiciones de perfume. Las composiciones de perfume se pueden utilizar solas o se pueden mezclar con jabones, detergentes, pulverizadores de ambiente, cosméticos y productos análogos para acrecentar su aceptabilidad. Si bien se pueden aislar de la mezcla de reacción los componentes individuales, normalmente los compuestos se obtendrán y utilizarán como una mezcla en la preparación de las composiciones de perfume. No ha sido posible hasta ahora separar entre sí a los isómeros cis-trans del 3,7-dimetil-3,6-octadienonitrilo, o sea los compuestos V y VI.

25

El término "composición de perfume" se emplea aquí en el sentido usual para significar una mezcla de compuestos orgánicos, incluyendo, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y, frecuentemente, hidrocarburos que se combinan en proporciones fijas de modo que los olores combinados de los compuestos individuales producen una fragancia agra-

30



1 dable.

Es posible, y en muchos casos deseable, realizar el procedimiento del invento en condiciones tales que los Compuestos III, IV, V y VI predominen en la mezcla o bien que predominen los Compuestos I y II. Es de destacar que en los Compuestos I y II el doble enlace más próximo al grupo nitrilo se halla realmente conjugado con este grupo, mientras que en los Compuestos III, IV, V y VI no existe este tipo de conjugación. Por razones de comodidad, se denominará a los compuestos del grupo primero nitrilos conjugados, y a los del grupo segundo, nitrilos no conjugados.

De acuerdo con el procedimiento de este invento, las composiciones anteriores descritas se preparan mediante una reacción de condensación entre los conocidos compuestos ácido cianacético y 2-metil-hept-2-en-5-ona en presencia de una amina orgánica o una sal de amina. La reacción se efectúa en un disolvente orgánico que contiene hasta unos nueve átomos de carbono a una temperatura elevada comprendida entre unos 40°C y unos 180°C. El intervalo preferido, desde el punto de vista de que la reacción se complete en un periodo de tiempo conveniente y con un buen rendimiento, se encuentra entre 80°C y 140°C.

Durante el transcurso de la reacción se separa agua entre las dos moléculas reaccionantes. Es más conveniente eliminar el agua a medida que se va formando, preferiblemente por destilación azeotrópica. De acuerdo con esto, aunque se pueden emplear una gran variedad de disolventes orgánicos, en especial disolventes aromáticos como el xileno, etilbenceno y análogos, se prefiere utilizar disolventes como el benceno y tolueno que son relativamente bara-



1 tos y que forman con el agua una mezcla azeotrópica que hierve en el intervalo de temperatura en el que se verifica la reacción.

5 El tiempo de la reacción no es crítico. Depende principalmente de la cantidad de reactivos y de la temperatura de la reacción. Es más conveniente seguir la reacción eliminando el agua a medida que se forma. Cuando ya no puede recogerse más agua, puede considerarse que la reacción prácticamente es completa.

10 Aunque pueden emplearse cantidades equimoleculares de reactivos, se prefiere utilizar un exceso de ácido cianacético en razón de ser el menos caro de los dos reactivos. Normalmente se añade un exceso molar de ácido de hasta el 50 %.

15 Como ya se señaló, es posible predeterminar mediante control de las condiciones de reacción si la mezcla va a contener una proporción mayor de nitrilos conjugados o una proporción mayor de nitrilos no conjugados.

20 A este resultado se puede llegar seleccionando el catalizador de la condensación o la cantidad de catalizador. Si se utiliza para catalizar la reacción una sal de amina o bien si se emplea como catalizador una amina en una proporción con respecto al ácido cianacético, inferior a la equimolecular, la composición resultante contendrá una mayor proporción de compuestos no conjugados. Si la reacción se realiza en condiciones alcalinas, a saber, con un exceso molar de amina respecto al ácido cianacético, la composición contendrá una mayor proporción de compuestos conjugados.

25 Entre las aminas primarias, secundarias y terciarias típicas que pueden utilizarse en el procedimiento del invento se encuentran la piperidina, piridina, ciclohexilamina, ani-

30



1 lina, trietanolamina y paratoluidina. Se pueden emplear las
sales de estas aminas con ácidos orgánicos e inorgánicos
especialmente sales de ácido minerales y orgánicos, alca-
noicos, carboxílicos que contienen hasta cinco átomos de
5 carbono en el resto ácido. La trietanolamina, ciclohexil-
amina y el acetato amónico son los catalizadores preferidos
debido a su costo relativamente bajo.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran el pro-
cedimiento de este invento. En el Ejemplo I la composición
que se prepara contiene una proporción importante de com-
10 puestos no conjugados. La composición del Ejemplo II contie-
ne en su mayor parte compuestos conjugados.

EJEMPLO I

Se calienta a reflujo durante un periodo de 2 horas y
15 con agitación una mezcla de 68,1 kg de 2-metil-hept-2-en-
6-ona, 55,4 kg de ácido cianacético, 94 kg de tolueno y
5,3 kg de trietanolamina. A continuación se refluye la mez-
cla durante un periodo de 19 horas y se recoge una mezcla
azeotrópica de tolueno y agua que contiene 7,9 l de agua.
20 Se lava la mezcla de reacción cuatro veces con un volumen
igual de salmuera. Se separa a presión reducida un total
de 53,6 kg de tolueno y el residuo se destila a 2 mm, ob-
teniéndose 54,6 kg de un producto crudo que destila a 40-
150°C. Este producto se fracciona por destilación bajo 2 mm
de mercurio de presión y a una relación de reflujo de 9:1,
25 recogándose 8,52 kg de 2-metil-hept-2-en-6-ona, que no ha
reaccionado a 36°C, y 15,9 kg de la mezcla objeto de la pre-
paración que destila a 84°C. Esta mezcla posee las siguien-
tes propiedades físicas: peso específico 0,8765, n_D^{20}
30 1,4710. Se separa en sus componentes por cromatografía lí-



1 quido-gas utilizando helio como gas y dos tubos de 5 pies
(152 cm), con un diámetro interno de un cuarto de pulgada
(6,35 mm), en serie, a 100°C y con una velocidad de paso de
5 80 ml por minuto. El absorbente del primer tubo es polietilenglicol al 5 % (Carbowax 20 M), y el del segundo goma de silicona al 5 % (SE 30 Gum Rubber). La mezcla contiene aproximadamente el 6 % del Compuesto I, el 27 % del Compuesto II el 27 % del Compuesto III, el 2,6 % del Compuesto IV y el
10 38 % de una mezcla de los Compuestos V y VI. Excepto el Compuesto IV, todos los demás se identifican por resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y análisis de infrarrojo. El Compuesto IV se identifica por sus espectros de masas y de infrarrojo.

15 Las características de RMN de los Compuestos I, II, III, V y VI son las siguientes:

Compuesto I

<u>Tipo de Protón</u>	<u>Desviación química (ppm)</u>
Protones olefínicos	5,08 (m)
=C-CH ₂	2,32 (t)
20 CH ₃ -C=C-CN	1,91 (d)
Metilos alílicos	1,48 (d difusa)

Compuesto II

Protones olefínicos	5,08 (m)
=C-CH ₂	2,2 (difusa)
25 CH ₃ -C=C-CN	2,05 (d)
Metilos alílicos	1,46 (d)



1

Compuesto III

<u>Tipo de Protón</u>	<u>Desviación química (ppm)</u>
> C=CH ₂	4,7 (ancha)
=C-CH ₂ -C-N	2,98 (s ancha)
=C-CH ₂ -	2,22 (t difusa)
Metilos alílicos	1,52 (s ancha)

5

Compuestos V y VI

Protones olefínicos	5,4 (t difusa)
Protones olefínicos	5,03 (t difusa)
=C-CH ₂ -CH	2,98 (s ancha)
=C-CH ₂ -C=	2,70 (t)
Metilos alílicos	1,68 (3 señales discretas como mínimo)

10

15

Las características sobresalientes en el infrarrojo del Compuesto IV pusieron de manifiesto un nitrilo no conjugado a 4,44 μ y un resto isopropenílico a 11,26 μ . El peso molecular determinado con un espectrógrafo de masas fue de 149.

EJEMPLO II

20

25

Se agrega sucesivamente un total de 15 moles de ácido cianacético y 10 moles de 2-metil-hept-2-en-5-ona a 400 ml de dioxano al tiempo que se hace burbujear a través de la mezcla una corriente lenta de nitrógeno. Se agrega entonces con agitación 15,8 moles de ciclohexilamina. La reacción es exotérmica y se regula externamente la temperatura de forma que no pasa de 50°C durante la adición en la que se invierten unos 95 minutos. Una vez agregada toda la amina se continúa la agitación al tiempo que se refluje la mezcla a 95-100°C durante 7 horas. A continuación se enfría la mezcla y se lava en la forma siguiente:

30

- (i) Dos veces con un volumen igual de salmuera al 10 %.
- (ii) Acido sulfúrico al 10 % hasta reacción ácida de las aguas de lavado.



1 (iii) De nuevo salmuera hasta neutralidad.

5 Cada uno de los líquidos de lavado se extrae con 1/3 de su volumen de tolueno, destilándose a continuación la capa orgánica combinada y los extractos de tolueno para eliminar el disolvente. El residuo se destila de nuevo para eliminar la cetona que no ha reaccionado y el producto com-
10 tituído por una mezcla de nitrilos, se separa a una relación de reflujo de 1:1. La mezcla se separa en sus componentes por cromatografía líquido-gas utilizando el procedimiento del Ejemplo 1. La mezcla de la que se aislan los componentes contiene el 35 % en peso del Compuesto I, el 60 % del Compuesto II y el 5 % de una mezcla de los Compuestos III, IV y V.

15 Las mezclas obtenidas por el procedimiento del presente invento, o los componentes de las mismas, se pueden utilizar solos, por ejemplo, en bolsas aromáticas para oficinas y armarios, o pueden emplearse como componentes olfativos en detergentes, cosméticos, jabones, desodorantes del ambiente y otras formulaciones. Utilizados así proporcionan
20 un olor fresco cítrico, del tipo del limón, similar al obtenido con citral. Las mezclas que contienen una proporción preponderante de nitrilos conjugados poseen un aroma penetrante y algo agrio. Las que contienen una proporción preponderante de nitrilos no conjugados poseen un aroma más suave y delicado.

25 En composiciones de perfume los componentes individuales contribuyen con sus características olfativas particulares, pero el efecto global de la composición del perfume será la suma de los efectos de cada ingrediente. Así pueden
30 utilizarse los componentes individuales de este invento, o



1 mezclas de los mismos, para alterar las características aromáticas de una composición de perfume, por ejemplo, exacerbando o moderando la reacción olfativa que comunicó otro ingrediente de la composición.

5 Los ejemplos siguientes ilustran mezclas de perfumes, jabones y otras formulaciones dentro del campo de este invento. Debe entenderse que estas composiciones son ejemplos preferidos y que el invento no se halla limitado a éstos sino a lo que se indica en las reivindicaciones del apéndice.

10 En los ejemplos el jabón y las escamas de jabón que se emplean son jabones de tocador de sodio sin perfumar obtenidos a partir de sebo y aceite de coco. El detergente en polvo está fabricado por la Lever Bros. Co. y se vende bajo la marca de fábrica RINSO. El detergente líquido es un producto fabricado por la Ultra Chemical Co., y se conoce como detergente líquido P-87.

EJEMPLO III

PREPARACION DE COMPOSICIONES DE JABONES

20 Se mezcla un total de 100 g de escamas de jabón con 1 g de cada una de las composiciones de perfumes indicadas más adelante hasta obtenerse una composición prácticamente homogénea. Ambas composiciones de jabones presentan un olor característico parecido al del limón, siendo la composición que contiene la mezcla del Ejemplo II la que posee un aroma más delicado a costa de ser menos intenso.

25 Las composiciones de perfumes están constituidas por los siguientes ingredientes, que se indican en partes por peso:

30	Geranio borbón	175
	Citronelol	150



1	Geraniol	100
	Alcohol feniletílico	90
	Aldehído amil cinámico	200
	Ciclamal	20
5	Liral*	100
	Tetrahidro linalol	37,5
	Tetrahidro mircenol	37,5
	Linalol	75
	Acetato de citronelilo	125
10	Acetato feniletilo	5
	Dimetilacetal de fenilacetaldehído	10
	Alcohol cinámico	35
	Terpineol	100
	Acetato de linalilo	25
15	Cetona del almizcle	10
	Indol	10
	Mezcla del Ejemplo I ó II	10

* El Liral es la marca de fábrica registrada que la International Flavors & Fragrances, Inc. ha lanzado para la 4-(4-metil, 4-hidroxiamil)-3-ciclohexencarboxaldehído.

Se obtuvieron resultados similares cuando las mezclas de los Ejemplos I y II se reemplazaron por los componentes de las mezclas.

EJEMPLO IV

PREPARACION DE LA COMPOSICION DETERGENTE

Se mezcla un total de 100 g de un detergente en polvo con 0,15 g de una composición de perfume que contiene la mezcla obtenida en el Ejemplo I hasta que se logra una composición prácticamente homogénea con un olor parecido al del limón.



1 La composición del perfume estaba constituida por los siguientes ingredientes que se indican en partes por peso.

	Aldehído decílico, solución al 10 % en ftalato de dietilo	4
5	Acetato de terpinilo	100
	Terpineol	40
	Acetato de linalol	100
	Aceite de naranja	350
	Acetato de geranilo	100
	Geraniol	35
10	Cumarina	2
	Mezcla producida por el procedimiento del Ejemplo I	70

Un resultado similar se obtiene substituyendo la mezcla I por la mezcla II o sus componentes.

15

EJEMPLO V

PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE POLVOS DE COSMETICA

Se prepara un polvo de cosmética mezclando en un molino de bolas 100 g de polvos de talco con 0,25 g de la mezcla obtenida en el Ejemplo I. Se prepara un segundo polvo de cosmética en forma análoga con la excepción de que la mezcla producida según el procedimiento del Ejemplo I se substituye por la mezcla del Ejemplo II. Ambos poseen un aroma similar al del limón.

20

EJEMPLO VI

DETERGENTE LIQUIDO QUE CONTIENE 7-METIL-3-METILEN-6-OCTENO-

25

NITRILLO

Se preparan detergentes líquidos concentrados con un aroma parecido al del limón conteniendo 0,1 %, 0,2 % y 0,5 % de 7-metil-3-metilen-6-octenonitrilo, agregando la cantidad adecuada del compuesto al detergente líquido.

30



1 La cantidad efectiva de mezclas o compuestos de este
invento en las composiciones de perfumes depende de numero-
sos factores, entre los que se encuentran los otros ingre-
dientes, sus proporciones y los fines que se persiguen. Se
5 ha comprobado que pueden utilizarse satisfactoriamente com-
posiciones de perfumes que contienen tan solo 0,02 % en pe-
so de las mezclas de compuestos del invento, o incluso me-
nos. En cambio en ciertas composiciones es necesario un 5 %
o incluso más. Cuando se utilizan en jabones y otros produc-
10 tos la cantidad de composición de perfume es igual a la que
se emplea generalmente en composiciones corrientes, es de-
cir, de aproximadamente un 1 % a un 3 % en peso. Así pues
para comunicar un olor tipo limón a jabones cosméticos y
otros productos puede utilizarse tan solo el 0,0002 % en
15 peso de un producto o mezcla de productos obtenidos de acuer-
do con el presente invento.

EJEMPLO VI

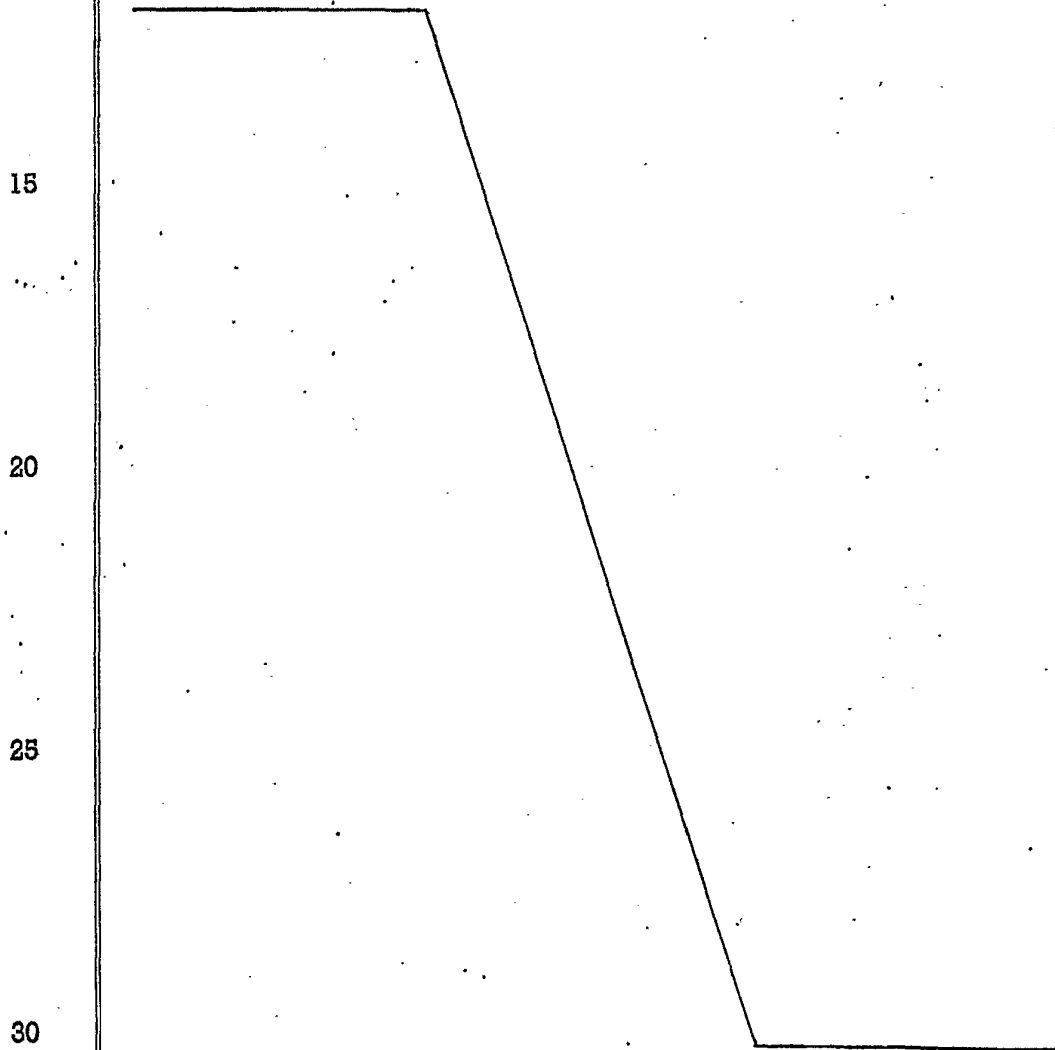
 Se calienta a reflujo hasta eliminar aproximadamente
18 ml de agua, un total de 93,5 g (1,1 moles) de ácido cia-
20 nacético, 126 g (1,0 moles) de 2-metil-hept-2-en-6-ona y
3,85 g (0,05 moles) de acetato amónico en 100 ml de benceno.
Se lava a continuación la mezcla tres veces con ácido clor-
hídrico diluido y se elimina el disolvente por destilación
a una presión de unos 40 mm de mercurio. Se calienta enton-
25 ces la mezcla para efectuar la descarboxilación y se desti-
la el residuo en alto vacío. El residuo se separa en sus
componentes por cromatografía líquido-gas según el proce-
dimiento del Ejemplo I. La mezcla de la que se aíslan los
componentes contiene el 7,0 % en peso del Compuesto I,
30 21,0 % en peso del Compuesto II, 28,4 % en peso del Compueg



1 to III y el 38,5 % en peso de los Compuestos V y VI.

Si bien la descripción de este invento se ha efectuado con respecto a lo que en la actualidad se consideran realizations preferidas, resultará obvio a los expertos en esta técnica que pueden realizarse en él diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance del mismo. Por lo tanto se pretende que las reivindicaciones anexas abarquen todos los cambios y modificaciones comprendidas dentro del espíritu y alcance del invento.

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





- REIVINDICACIONES -

1

1. Un procedimiento para la preparación de octanitrilos insaturados, constituidos por una mezcla de los nitrilos conjugados cis-3,7-dimetil-2,6-octadienonitrilo y trans-3,7-dimetil-2,6-octadienonitrilo junto con los nitrilos no conjugados 7-metil-3-metilen-6-octenonitrilo; 3,7-dimetil-3,7-octadienonitrilo, cis-3,7-dimetil-3,6-octadienonitrilo y trans-3,7-dimetil-3,6-octadienonitrilo, cuyo procedimiento consiste en condensar el ácido cianacético con 2-metil-hept-2-en-5-ona en presencia de una amina o una sal de ésta con un ácido mineral o un ácido orgánico carbóxico a una temperatura comprendida entre unos 40°C y unos 180°C.

5

10

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que se emplea una sal o una cantidad equimolecular del amino compuesto, referida a la cantidad de ácido cianacético, y la mezcla resultante contiene una mayor proporción de nitrilos no conjugados.

20

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que se emplea un exceso molar del amino compuesto respecto al ácido cianacético y la mezcla resultante contiene una mayor proporción de nitrilos conjugados.

25

4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2 en el que el catalizador es el acetato amónico.

5. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2 en el que el catalizador es trietanolamina o ciclohexilamina.

30

6. 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 OCTANITRILLOS INSATURA



1

DOS".

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

5

Madrid, 30 de Enero de 1.968

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30