



RAN 6510/20

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	C 07
SUBCLASE	C

360.360

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES", a favor de la firma suiza L. GIVAUDAN & CIE. SOCIETE ANONYME, residente en VERNIER-GENEVE (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de ésteres a partir de halohidrato de mirceno y a un nuevo catalizador útil en este procedimiento. Más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres linalílicos, nerílicos y geranílicos, que son materiales de perfume valiosos. Un objeto de este invento es obtener con buen rendimiento un producto que tenga gran proporción de los ésteres linalílicos más deseables.

10. La reacción de clorhidrato de mirceno con sales

POOR
QUALITY



alcalinas de ácidos grasos, ya sea con disolventes, como el ácido acético o el anhídrido acético, ya sea sin disolventes, para obtener rendimientos de éster del 40 al 80% en peso (respecto al mirceno) está ilustrada en la literatura:

5. Fernet, Seifensider Zeitung, 63, 707-709, 739-741 (1936); Knapp y col., patente norteamericana Nº 2,609.388 (1950); Bell y col., patente norteamericana Nº 2,871.271 (1952); Bay, patente norteamericana Nº 2.062.874 (1962); y Boake Roberts Co., patente inglesa Nº 896.262 (1962).
10. Todos estos métodos tienen desventajas. Las reacciones de los cloruros con acetato sódico sin disolventes dan rendimientos ponderales escasos de éster, del orden de 40 a 50% respecto al mirceno. El uso de grandes cantidades de ácido acético y anhídrido acético, disolventes caros, aumenta el rendimiento ponderal hasta el 50-60% respecto al mirceno. El uso de acetato amónico aumenta el rendimiento ponderal hasta 70-80% respecto al mirceno utilizado.
15. Se ha dado a conocer el uso del acetato de trietilamina para convertir cloruros alquílicos simples en acetatos (Mills y col., Chem. & Ind. 52, 2144, 1962). Este método no es factible económicamente, pues se necesitan grandes cantidades de trietilamina, que es cara, y la amina tendría que recuperarse. Al aplicar el procedimiento a la producción de ésteres de linalilo, de nerilo y de geranilo, se descubrió que del 20 al 40% de la amina añadida en forma
- 20.
- 25.



de su acetato se pierde y no puede recuperarse.

- La preparación de ésteres de linalilo, de nerilo y de geranilo que contienen gran cantidad de la forma alfa de estos ésteres ha sido descrita por Bain en la patente norteamericana N° 3.062.875 (1962). Se trata mirceno con 2 moles de cloruro de hidrógeno, para formar diclorhidrato de mirceno, el cual se convierte en ésteres por tratamiento con sales metálicas de ácidos carboxílicos en presencia de 1% o más de una amina. Este método tiene la desventaja de que se necesitan 2 moles de cloruro de hidrógeno para formar el diclorhidrato de mirceno y el diclorhidrato necesita 2 moles de la sal metálica para ser convertido en los ésteres. Otra desventaja de este método es que los productos están constituidos en el 70 a 75% por las formas alfa de estos ésteres, cuando los ésteres de linalilo, de nerilo y de geranilo que se conocen y se utilizan en perfumería son principalmente de la forma beta. Este procedimiento presenta también la desventaja de que debe procederse a la deshidrohalogenación para obtener el éster monoaciloxílico.
5. Un método para preparar predominantemente éster de linalilo es el que ha expuesto Webb, patente norteamericana N° 3.076.839 (1963); se tratan clorhidratos de mirceno con una sal de ácido carboxílico en presencia de un haluro cuproso y un disolvente de ácido carboxílico. Las desventajas de este método son el uso de 4 a 5% de haluros cuprosos,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



que son caros, y las grandes cantidades de disolvente de ácido carboxílico, también caro. La recuperación del disolvente ácido y el aislamiento de los productos contribuyen a incrementar el coste.

5. Un método para preparar predominantemente éster de nerilo y de geranilo es el que ha descrito Webb en la patente norteamericana N° 3.031.442, en el que se trata clorhidrato de mirceno con una sal de ácido carboxílico en condiciones no acuosas y en presencia de un catalizador de nitrógeno básico. La principal desventaja de este método radica en que únicamente da pequeñas cantidades de los ésteres linalílicos, más caros.

- Los postulados de Webb, patente norteamericana N° 3.076.839 (1963) y patente norteamericana N° 3.031.442 (1962), son que en la conversión de clorhidrato de mirceno a ésteres el cloruro cuproso es un catalizador para la producción de éster linalílico y el nitrógeno básico es un catalizador para la producción de éster nerílico y geranílico. "Así pues, aunque en solución de ácido acético el cloruro cuproso causa predominantemente (sic) la producción de éster linalílico, aún cuando esté presente poco nitrógeno básico, y aunque en un sistema definitivamente básico, tal como se presenta cuando se trata clorhidrato de mirceno con acetato sódico y una amina, el nitrógeno básico causa preponderantemente formación de éster geranílico, incluso si está
- 15.
- 20.
- 25.



presente un poco de cloruro cuproso, existen. condiciones de reacci3n en virtud de las cuales se desarrollan ambos tipos de cat3lisis, de modo que el 3ster producido es rico tanto en 3steres de linalilo como de geranilo". El inventor trata de explicar estas condiciones de reacci3n intermedias como condiciones entre la basicidad definitiva y la acidez definitiva.

5. Yamashita y Shimamura, K3gy3 Kagaku, Zasshi, 60, 423-426 (1957), C.A., 53, 9025 (1959), describen el efecto catal3tico de las aminas terciarias sobre la esterificaci3n que elimina cloruro s3dico. Los efectos promotores de la piridina en diversas cantidades sobre las reacciones de esterificaci3n entre cloruro de bencilo y acetato s3dico o benzoato s3dico han sido examinados con o sin xileno,
10. xileno-agua, xileno-3cido ac3tico, xileno-alcohol benc3lico, xileno-alcohol et3lico o agua, a diversas temperaturas. Experimentos semejantes se han efectuado tambi3n para las reacciones de $C_6H_4Cl_2$, $CH_3C_6H_4Cl$, $ClC_6H_4NO_2$, $ClC_6H_2(NO_2)_3$ o cloruro de acetilo y acetato s3dico, en presencia de piridina.
15. Se han estudiado los efectos catal3ticos sobre la reacci3n de cloruro de bencilo y acetato s3dico y otras aminas, sulfuro de dibutilo, trietilarsina y trietilfosfina.

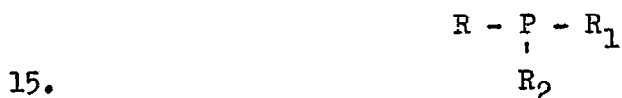
20. Un m3todo para tratar los halohidratos de mircenol (haluros de linalilo, de nerilo y de geranilo) con un sal de 3cido carbox3lico en presencia de sulf3xido de dimetilo

25.



5. ("catalizador disolvente"), para obtener ésteres de linalilo, de nerilo y de geranilo, lo describe Webb en la patente norteamericana Nº 3.280.177 (1966). Este método tiene la desventaja de que sería necesario recuperar el sulfóxido de dimetilo disolvente, lo que contribuiría a incrementar el coste de los ésteres.

10. Webb, en la patente norteamericana Nº 3.293.286 (1966), describe un método para preparar predominantemente ésteres de nerilo y geranilo por el tratamiento de haluros de linalilo, de nerilo y de geranilo con una sal de ácido carboxílico y un catalizador que contenga fósforo, tomado del grupo constituido por las sales de fósforo o de fosfonio y los compuestos de fósforo trivalentes de la fórmula



donde R, R₁ y R₂ representan hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilamino, arilamino, cicloalquilamino o amino.

20. Este procedimiento tiene la desventaja de que el catalizador es caro y peligroso, requiere precauciones especiales de seguridad y además produce predominantemente ésteres de nerilo y geranilo y tan solo pequeñas cantidades de los ésteres de linalilo, más caros.

El procedimiento del invento que aquí se expone consiste en hacer reaccionar halohidrato de mirreno, haluro



de linalilo, haluro de nerilo, haluro de geranilo o una mezcla de dos o más de estas materias con una sal de ácido carboxílico, en presencia de un compuesto de adición de tricloruro fosforoso y amoníaco, como catalizador.

5. En una modalidad preferida del invento, se hace reaccionar halohidrato de mirreno con una sal de ácido carboxílico en presencia de un compuesto de adición de la fórmula $\text{PCl}_3 \cdot (\text{NH}_3)_5$.

10. El nuevo catalizador, compuesto de adición de tricloruro de fósforo y amoníaco, de la fórmula $\text{PCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, que se prepara por adición de 5 moles de amoníaco a 1 mol de tricloruro fosforoso, es un sólido barato, fácil de preparar y estable, que puede almacenarse y manejarse sin precauciones especiales. El catalizador puede también prepararse in situ durante la operación.
- 15.

El invento atañe a los halohidratos (por ejemplo, clorhidrato, bromhidrato y yodhidrato) de mirreno. Sin embargo, el halohidrato más importante desde el punto de vista comercial es el clorhidrato.

20. La preparación del clorhidrato de mirreno es bien conocida. El clorhidrato de mirreno puede prepararse por tratamiento de mirreno con un equivalente de cloruro de hidrógeno anhidro, en presencia de una sal cuprosa o cúprica. El cloruro, conocido como clorhidrato de mirreno, consta de
25. una mezcla de cloruros de linalilo, de nerilo y de geranilo,



con cantidades menores de cloruro de mircenilo, clorhidrato de dipenteno, cloruro de bornilo y diclorhidrato de mirceno.

- En una modalidad preferida del procedimiento de este invento, se hace reaccionar clorhidrato de mirceno con
5. 1 a 1,5 moles de una sal alcalina de un ácido graso y 0,001 a 0,1 mol del compuesto de adición de tricloruro fosforoso y amoníaco, hasta que ha reaccionado el 80% a lo menos de los cloruros. Se prefiere una temperatura de reacción de 70 a 100°C. Las temperaturas más bajas requieren
10. períodos de reacción más largos, mientras que las temperaturas más altas dan rendimientos más bajos de los ésteres deseados; los ésteres se destruyen y se forma más residuo.

- Una modalidad particular de este invento consiste en hacer reaccionar clorhidrato de mirceno con acetato sódico.
15. En este caso puede usarse también cloruro cuproso.

- Para elucidar todavía más la naturaleza de este invento, se exponen a título de ilustración los Ejemplos que siguen. A menos que se indique otra cosa, todas las temperaturas se entienden en grados centígrados, todos los
20. puntos de ebullición están sin corregir y todas las cantidades son partes en peso.



EJEMPLO 1

- En un matraz de un litro, equipado con agitador, termómetro y tubo de admisión de gas y cerrado al aire por un tubo de burbujeo que contenía 2,5 cm de aceite mineral pesado, se depositaron 250 g de mirceno, destilado (80%), y 2,5 g de acetato cúprico. Se evacuó el matraz y se hicieron pasar sobre la superficie, a 10°, 56 g de cloruro de hidrógeno anhidro, en un período de 4 horas, mientras se refrigeraba y se agitaba enérgicamente. A continuación se agitó la masa a 10°C durante $\frac{1}{2}$ hora más. Los cloruros brutos ascendieron a 308,5 g.
- 5.
- 10.

Al clorhidrato de mirceno se añadieron 159,1 g de acetato sódico anhidro y se calentó el conjunto a 90°C. Luego se le agitó a 90-95°C por 8 horas.

15. Durante el período de agitación se tomaron a intervalos muestras que se lavaron, se secaron y se analizaron por cromatografía con presión de vapor (C.P.V.).



Muestra	Tiempo total de agitación (horas)	% de hidrocarburos clorados	% de acetato de linalilo	% de acetato de terpinilo e isómeros	% de acetatos de nerilo y geranilo	Porcentaje total de acetatos de linalilo, nerilo y geranilo
5.	1	90,9	2,8	1,2	5,1	7,9
	2	96,8	0	0	3,2	3,2
	3	96,2	0	0	3,8	3,8
	4	97,1	0	0	2,9	2,9
	5	96,9	0	0	3,1	3,1

10. EJEMPLO 2

En un matraz de un litro, provisto de agitador, termómetro y tubo de admisión de gas y cerrado al aire por un tubo de burbujeo que contenía 2,5 cm de aceite mineral pesado, se depositaron 250 g de mirceno, destilado (80%), y 2,5 g de acetato cúprico. Se evacuó el matraz y se hicieron pasar sobre la superficie, a 10°C, 56 g de cloruro de hidrógeno anhidro, en un período de 5 horas, refrigerando y con agitación vigorosa. Luego se agitó el conjunto a 10°C por $\frac{1}{2}$ hora más. Los cloruros brutos ascendieron a 308,5 g.

A. Al clorhidrato de mirceno se añadieron 155 g de acetato sódico anhidro y 3,5 g de tricloruro de fósforo, se calentó el conjunto a 70°C y se le agitó a 70-75°C por



20 horas.

Se disolvieron las sales en 600 cc de agua, se extrajo la capa acuosa con 100 cc de hexano y se añadió la capa hexánica a la capa de aceite. La capa de aceite y hexano se lavó dos veces con 100 cc de agua y una vez con 50 cc de NaHCO_3 al 10%. Después de eliminar el hexano por destilación bajo presión ligeramente reducida, los acetatos brutos residuales ascendieron a 300 g (7,71% de Cl). El producto bruto, analizado por cromatografía con presión de vapor, dio los datos siguientes:

60,4% de hidrocarburos y cloruros

33,9% de acetato de linalilo

5,7% de acetatos de nerilo y de geranilo.

Los acetatos brutos se saponificaron de la manera siguiente: en un matraz de 1 litro, provisto de agitador, termómetro y condensador, se cargaron 350 g de metanol y 140 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 50%. Se sometió en conjunto a agitación y calentamiento en reflujo y se añadieron los acetatos brutos en un período de 10 minutos. Se prosiguieron la agitación y el reflujo por 8 horas más y se destiló el metanol a la presión atmosférica y con una temperatura de crisol de 95°C. El metanol recuperado se diluyó con dos veces su peso de agua y se añadió el aceite al conjunto. Se separó el producto bruto y se le lavó dos veces con 100 cc de agua y dos veces con 50 cc de agua satu-



rada de sal. Los alcoholes brutos ascendieron a 255 g. En el análisis por cromatografía con presión de vapor, dieron los datos siguientes:

- 59,2% de hidrocarburos
- 5. 18,3% de linalol
- 17,6% de éteres terpénicos
- 1,1% de terpineol e isómeros
- 3,7% de nerol y geraniol.

- B. Se sometieron a calentamiento a 90-95°C y
10. agitación, por 17 horas, clorhidratos de mircenol (308,5 g) preparados tal como se ha descrito antes, 155 g de acetato sódico anhidro, 0,5 g de cloruro cuproso y 3,5 g de tricloruro de fosforo. La mezcla reaccional, elaborada de la manera que se ha descrito antes para la obtención de los
15. ésteres, dio 307 g de ésteres brutos que contenían 4,3% de cloro y que en la cromatografía con presión de vapor dieron el análisis siguiente:

- 36,5% de hidrocarburos y cloruros
- 52,8% de acetato de linalilo
- 20. 1,2% de acetatos de terpinilo
- 9,5% de acetato de nerilo y de geranilo.

- La saponificación de los ésteres brutos de la manera que se ha descrito antes dio 255 g de alcoholes brutos, que analizados por cromatografía con presión de vapor
25. dieron los datos siguientes:



55,2% de hidrocarburos y éteres de terpeno
33,2% de linalol
2,5% de terpineol e isómeros
9,1% de nerol y geraniol.

5. La purificación de los alcoholes brutos preparados usando PCl_3 como catalizador demostró que los rendimientos ponderales máximos que podían obtenerse eran 30% aproximadamente de linalol y 10% de nerol y geraniol, respecto al 100% de mircenol.

10. EJEMPLO 3

- En un matraz pequeño, provisto de agitador, termómetro y tubo de admisión de gas para alimentación por encima de la superficie, que está conectado a un cilindro de amoníaco y cerrado al aire por un tubo de burbujeo lleno de 2,5 cm de aceite mineral pesado, se cargan 10 g de tricloruro fosforoso y 100 cc de benceno. Se enfría el conjunto hasta 25°C, se le añaden 8,0 g de amoníaco en un período de una hora y a 25-30°C y se agita la mezcla por una hora más a temperatura de 25 a 30°C. Se filtra el sólido, se le lava con 50 cc de benceno y se le seca en vacío a la temperatura ambiente. El sólido resultante asciende a 16 g aproximadamente. El análisis indica 13,0% de fósforo, 48,2% de cloro, 27,9% de nitrógeno y 6,7% de hidrógeno, lo



que corresponde al compuesto de adición de tricloruro de fósforo/amoníaco $\text{PCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (calculado: 13,9% de fósforo, 47,8% de cloro, 31,5% de nitrógeno y 6,8% de hidrógeno).

5. El compuesto de adición de tricloruro de fósforo/amoníaco se preparó también con buen rendimiento siguiendo el procedimiento anterior, pero utilizando éter dietílico o éter diisopropílico como disolvente en lugar del benceno.

EJEMPLO 4

10. En un matraz de un litro, provisto de agitador, termómetro y tubo de admisión de gas y cerrado al aire por un tubo de burbujeo que contenía 2,5 cm de aceite mineral pesado, se cargaron 250 g de mirceno, destilado (80%), y 2,5 g de acetato cúprico. Se evacuó el matraz y se hicieron pasar sobre la superficie, a 10°C y en un período de 4.1/2 horas, 56 g de cloruro de hidrógeno anhidro. Luego se agitar
15. la mezcla a 10°C por 1/2 horas más, los cloruros brutos ascendieron a 308,5 g.

20. Al clorhidrato de mirceno se añadieron 159,1 g de acetato sódico anhidro y 10 g del compuesto de adición de tricloruro de fósforo/amoníaco preparado en el Ejemplo 3. Se calentó la mezcla a 90°C y se la agitó a 90-95°C por 6 horas. Durante el período de agitación se tomaron a intervalos muestras que se lavaron, se secaron y se analizaron por cromatografía con presión de vapor.



Muestra	Tiempo total de agitación (horas)	% de hidrocarburos y cloruros	% de acetato de linalilo	% de acetato de terpinilo e isómeros	% de acetatos de nerilo y geranilo	Porcentaje total de acetatos de linalilo, de nerilo y de geranilo
1	1	22,6	59,2	2,7	15,5	74,7
2	2	21,8	60,4	2,1	15,7	76,1
3	4	21,4	59,7	3,6	15,3	75,0
4	6	21,9	60,2	2,1	15,8	76,0

Se disolvieron las sales en 600 cc de agua, se extrajo con 100 cc de hexano la capa acuosa y se añadió la capa hexánica a la capa oleosa. La capa de aceite y hexano se lavó por dos veces con 100 cc de agua y una vez con 50 cc de NaHCO_3 al 10%. Eliminando el hexano por destilación bajo presión ligeramente reducida, los acetatos brutos residuales ascendieron a 311 g (2,4% de Cl). El producto bruto dio por cromatografía con presión de vapor el análisis siguiente:

- 22,6% de hidrocarburos y cloruros
- 60,2% de acetato de linalilo
- 2,0% de acetatos de terpinilo e isómeros
- 15,2% de acetatos de nerilo y de geranilo.

15. Los acetatos brutos se saponificaron de la manera siguiente; en un matraz de un litro, provisto de agitador,



- termómetro y condensador, se cargaron 350 g de metanol y 140 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 50%. Se sometió la mezcla a calentamiento y reflujo y se añadieron los acetatos brutos en un período de 10 minutos. Se prosiguieron por 8 horas la agitación y el reflujo y se destiló el metanol a la presión atmosférica y con una temperatura de crisol de 95°C. El metanol recuperado se diluyó con dos veces el peso de agua y se añadió el aceite a la mezcla. Se separó el producto bruto y se le lavó por dos veces con 100 cc de agua y por dos veces con 50 cc de agua saturada con sal. Los alcoholes brutos ascendieron a 255 g (0,44% de Cl). El análisis de los alcoholes brutos por cromatografía con presión de vapor dio los datos siguientes:
- 22,4% de hidrocarburo
 - 59,7% de linalol
 - 2,8% de terpineoles e isómeros
 - 15,1% de nerol y geraniol.
- Los alcoholes brutos se destilaron en vacío, a 5 mm, y utilizando una columna de 37 cm empacada con hélices de vidrio. Las fracciones se analizaron por cromatografía con presión de vapor, y se calculó el rendimiento en alcoholes respecto al 100% de mirreno cargado.
- El rendimiento ponderal fue de 64,7% de linalol y 15,2% de nerol y geraniol.
- El rendimiento total en peso fue de 79,9% de



linalol, nerol y geraniol respecto al 100% de mirceno cargado.

EJEMPLO 5

5. En un matraz de un litro, provisto de agitador, termómetro y tubo de admisión de gas y cerrado al aire por un tubo de burbujeo que contenía 2,5 cm de aceite mineral pesado, se cargaron 250 g de mirceno, destilado (80%), y 2,5 g de acetato cúprico. Se evacuó el matraz y se hicieron pasar sobre la superficie, a 10°C y en un período de 4, 1/2 horas, 56 g de cloruro de hidrógeno anhidro. Después de agitar la mezcla a 10°C por 1/2 hora más, los cloruros brutos ascendieron a 308,5 g.

15. Al clorhidrato de mirceno se añadieron 152,5 g de acetato sódico anhidro y 5,0 g del compuesto de adición de tricloruro de fósforo/amoniaco preparado en el Ejemplo 3. Se calentó la mezcla a 90°C y se la agitó a 90-95°C por 6.1/4 horas. Durante el período de agitación se tomaron a intervalos muestras que se lavaron, se secaron y se analizaron por cromatografía con presión de vapor.



Muestra	Tiempo total de agitación	% de hidrocarburos y cloruros	% de acetato de linalilo	% de acetato de terpinilo e isómeros	% de acetatos de nerilo y de geranilo	Porcentaje total de acetatos de linalilo, de nerilo y de geranilo
1	1	52,3	36,7	2,0	9,1	45,8
2	2-1/4	30,0	50,7	2,7	13,5	64,2
3	4-1/4	26,8	54,6	2,9	15,7	70,3
4	6-1/4	26,1	54,6	2,7	16,6	71,2

- Se disolvieron las sales en 600 cc de agua; se extrajo la capa acuosa con 100 cc de hexano y se añadió la capa hexánica a la capa oleosa. La capa de aceite y hexano se lavó por dos veces con 100 cc de agua y una vez con 50 cc de NaHCO_3 al 10%. Después de separar el hexano por destilación bajo presión ligeramente reducida, los acetatos brutos residuales ascendieron a 315 mg (3,5% de Cl). El producto bruto dio en el análisis por cromatografía con presión de vapor los datos siguientes: 24,5% de hidrocarburos y cloruros, 56,4% de acetato de linalilo, 2,6% de acetatos de terpinilo e isómeros y 16,4% de acetatos de nerilo y de geranilo.

- Los acetatos brutos se saponificaron del modo siguiente: en un matraz de un litro, provisto de agitador, termómetro y condensador, se cargaron 350 g de metanol y 140 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 50%. Se sometió la mezcla a calentamiento en reflujo y agitación y



- se añadieron los acetatos brutos en un período de 10 minutos. Luego se sometió la mezcla a reflujo y agitación por 8 horas, se destiló el metanol a la presión atmosférica y a temperatura de crisol de 95°C, se diluyó con dos veces su peso de agua el metanol recuperado y se añadió el aceite a la mezcla. Después de separar el producto bruto y lavarlo por dos veces con 100 cc de agua y por dos veces con 50 cc de agua saturada de sal, los alcoholes brutos ascendieron a 259 g (0,6% de Cl). En el análisis por cromatografía con presión de vapor, los alcoholes brutos dieron los datos siguientes:
- 33,5% de hidrocarburos y cloruros
 - 48,4% de linalol
 - 3,3% de terpineoles e isómeros
 - 14,8% de nerol y geraniol.
- Los alcoholes brutos se destilaron en vacío a 5 mm, utilizando una columna de 37 cm empacada de hélices de vidrio. Se analizaron las fracciones por cromatografía con presión de vapor y se calculó a base del 100% del mirceno cargado el rendimiento en alcoholes.
- El rendimiento ponderal fue de 54,2% de linalol y 14,0% de nerol y geraniol.
- El rendimiento total en peso fue de 68,2% de linalol, nerol y geraniol respecto al 100% de mirceno cargado,



EJEMPLO 6

En un matraz de 1 litro, equipado con agitador, termómetro y tubo de admisión de gas y cerrado al aire por un tubo de burbujeo que contenía 2,5 cm de aceite mineral

5. pesado, se cargaron 250 g de mircenol, destilado (80%), y 2,5 g de acetato cúprico. Se evacuó el matraz y se hicieron pasar por encima de la superficie, a 10°C y en un período de 4.1/2 horas, 56 g de cloruro de hidrógeno anhidro. Después de agitar la mezcla a 10°C por 1/2 hora mas, los cloruros brutos ascendieron a 308,5 g.

10. Se añadieron al clorhidrato de mircenol 159,1 g de acetato sódico anhidro y se agitó la mezcla a 10°C por 15 minutos. Se agregaron 6,18 g de tricloruro de fósforo y se hicieron pasar sobre la superficie, a 10°C, en un periodo de 22 minutos y con agitación vigorosa, 3,83 g de gas amoniacal. Luego se calentó la mezcla a 90°C y se la agitó a 90-95°C por 7.1/3 horas. Durante el período de agitación se tomaron a intervalos muestras que se lavaron, se secaron y se analizaron por cromatografía con presión de vapor.
- 15.
- 20.



Muestra	Tiempo total de agitación (horas)	% de hidrocarburo y cloruros	% de acetato de linalilo	% de acetato de terpinilo e isómeros	% de acetatos de nerilo y geranilo	Porcentaje total de acetatos de linalilo, nerilo y geranilo
1	1	24,2	57,7	1,1	17,0	74,7
2	2	23,1	57,9	1,1	17,9	75,8
3	3	24,1	56,0	1,4	18,5	74,5
4	5	21,2	57,8	1,2	19,8	77,6
5	7	22,3	56,5	1,4	19,8	76,3

Se disolvieron las sales en 600 cc de agua, se extrajo la capa acuosa con 100 cc de hexano y se añadió la capa hexánica a la capa oleosa. La capa de aceite y hexano se lavó por dos veces con 100 cc de agua y por una vez con 50 cc de NaHCO_3 al 10%. Después de separar el hexano por destilación bajo presión ligeramente reducida, los acetatos brutos residuales ascendieron a 310 g (1,3% de Cl). El producto bruto dio en el análisis por cromatografía con presión de vapor los datos siguientes:

- 20,0% de hidrocarburos y cloruros
- 59,4% de acetato de linalilo
- 0,9% de acetatos de terpinilo e isómeros
- 20. 19,7% de acetatos de nerilo y geranilo.



Los acetatos brutos se saponificaron así: en un matraz de 1 litro, provisto de agitador, termómetro y condensador, se cargaron 350 g de metanol y 140 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 50%. Se sometió la mezcla a calentamiento en reflujo y agitación y se añadieron los acetatos brutos en un período de 10 minutos. Se sometió la mezcla a reflujo y agitación por 8 horas todavía y se destiló el metanol a la presión atmosférica y con una temperatura de crisol 95°C. El metanol recuperado se diluyó con dos veces su peso de agua y se añadió el aceite a la mezcla. Después de separar el producto bruto y lavarlo por dos veces con 100 cc de agua y dos veces con 50 cc de agua saturada de sal, el alcohol bruto ascendió a 250 g (0,53% de Cl).

El alcohol bruto dio en la cromatografía con presión de vapor el análisis siguiente:

24,4% de hidrocarburos y cloruros

59,5% de linalol

1,2% de terpineol e isómeros

14,9% de nerol y geraniol.

El alcohol bruto se destiló en vacío, a 5 mm, utilizando una columna de 37 cm empacada con hélices de vidrio. Se analizaron las fracciones por cromatografía con presión de vapor y se calculó el rendimiento en alcoholes respecto al 100% del mircenol cargado.

El rendimiento ponderal fue de 59,6% de linalol y 15,9% de nerol y geraniol.



El rendimiento total en peso fue de 75,5% de linalol, nerol y geraniol respecto al 100% del mirceno cargado.

EJEMPLO 7

5. En un matraz de 1 litro, equipado con agitador, termómetro y tubo de admisión de gas y cerrado al aire por un tubo de burbujeo que contenía 2,5 cm de aceite mineral pesado, se cargaron 250 g de mirceno, destilado (80%), y 2,5 g de acetato cúprico. Se evacuó el matraz y se hicieron pasar sobre la superficie, a 10°C y en un período de 4.1/2 horas, 56 g de cloruro de hidrógeno anhidro. Después de agitar la mezcla a 10°C durante 1/2 hora mas, los cloruros brutos ascendieron a 308,5 g.

10. Se añadieron al clorhidrato de mirceno 2,5 g de cloruro cuproso y 159,1 g de acetato sódico anhidro y se agitó la mezcla a 10°C durante 15 minutos. Luego se agregaron 6,18 g de tricloruro de fósforo y se hicieron pasar 3,82 g de gas amoniacal, a 10°C, en un período de 10 minutos y con agitación vigorosa. Luego se calentó la mezcla a 75°C y se la agitó a 75°C por 8 horas.

15. Durante el período de agitación se tomaron a intervalos muestras que se lavaron, se secaron y se analizaron por cromatografía con presión de vapor.

20.



Muestra	Tiempo total de agitación (horas)	% de hidrocarburo y cloruros	% de acetato de linalilo	% de acetato de terpinilo e isómeros	% de acetatos de nerilo y geranilo	Porcentaje total de acetatos de linalilo, nerilo y geranilo
1	1	40,0	38,0	2,0	20,0	68,0
2	8	19,6	59,8	1,0	19,6	79,4

Se disolvieron las sales en 600 cc de agua, se extrajo la capa acuosa con 100 cc de hexano y se añadió la capa hexánica a la capa de aceite. La capa de aceite y hexano se lavó por dos veces con 100 cc de agua y por una vez con 50 cc de NaHCO_3 al 10%. Después de separar el hexano por destilación bajo presión ligeramente reducida, los ésteres brutos residuales ascendieron a 315 g (0,96% de Cl). El producto bruto dio por cromatografía con presión de vapor el análisis siguiente:

- 19,4 % de hidrocarburos y cloruros
- 59,3 % de acetato de linalilo,
- 1,0 % de acetatos de terpinilo e isómeros y
- 20,3 % de acetatos de nerilo y geranilo.

La mezcla de acetatos brutos se destiló en vacío, a 5 mm, utilizando una columna de 37 cm empacada con hélices de vidrio. Se analizaron las fracciones por cromatografía con presión de vapor y se calculó el rendimiento de ésteres respecto al 100% de mircenol cargado.



El rendimiento ponderal fue de 70,7% de acetato de linalilo y 26,8% de acetatos de nerilo y geranilo.

El rendimiento total en peso fue de 97,5% de acetatos de linalilo, nerilo y geranilo respecto al 100% en peso de mirreno cargado.

5.



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente estadounidense, serial nº 683.785 del 17 de Noviembre de

5. 1967.

1. Un procedimiento para preparar ésteres, caracterizado por hacerse reaccionar un halohidrato de mirceno, un haluro de linalilo, un haluro de nerilo, un haluro de genarilo o una mezcla de dos o más de estas materias con una sal de ácido carboxílico, en presencia de un compuesto de adición de tricloruro fosforoso y amoníaco, como catalizador.

2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar un halohidrato de mirceno con una sal de ácido carboxílico en presencia de un compuesto de adición de la fórmula $PCl_3 \cdot (NH_3)_5$.

3. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado en que la sal de ácido carboxílico es el acetato sódico.

4. Un procedimiento como se define en la reivindicación 2, caracterizado por emplearse de 1 a 1,5 moles, aproximadamente, de sal de ácido carboxílico y de 0,001 a 0,1 mol, aproximadamente, de catalizador por mol de haluro de mirceno



y por efectuarse la reacción a temperatura en la escala de 70°C a 100°C aproximadamente.

5. Un procedimiento como se define en la reivindicación 4, caracterizado por hacerse reaccionar clorhidrato de mirreno con acetato sódico.

6. Un procedimiento como se define en la reivindicación 5, caracterizado por usarse también cloruro cuproso.

7. Un procedimiento como se define en la reivindicación 5, caracterizado por hacerse reaccionar alrededor de 300 partes de clorhidrato de mirreno y alrededor de 160 partes de acetato sódico en presencia de unas 5 a 10 partes de $\text{PCl}_3 \cdot (\text{NH}_3)_5$ y a temperatura en la escala de 90°C a 95°C aproximadamente.

8. Un procedimiento como se define en la reivindicación 7, caracterizado en que el $\text{PCl} \cdot (\text{NH}_3)_5$ se forma in situ.

9. Un procedimiento como se define en la reivindicación 8, caracterizado por usarse también cloruro cuproso.

10. Un procedimiento para preparar ésteres:

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 de Noviembre de 1968
p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: ROQUE SANZ HERRERO