

36392 #



1969

PATENTE DE INVENCION

=====  
B.O. 4522 FB.

*Memoria Descriptiva*  
*sobre:*

C II  
B

" Procedimiento para la preparación de composiciones de perfume".

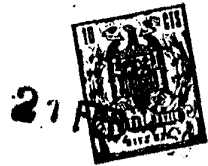
.....

*Solicitante:* N.V. CHEMISCHE FABRIEK "NAARDEN", entidad holandesa residente en NAARDEN, Holanda .

.....

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones de perfume o materias perfumadas y a la manufactura de artículos perfumados añadiendo un derivado de pirán a los componentes empleados comúnmente a este fin.

5.



5. Se sabe por la solicitud de patente holandesa Número 64.12168 que un cierto dihidropirán tiene un olor sobrecargado a rosas con un olor subyacente a geranio. El compuesto en cuestión es el 6-(2-metil-1-propenil) 2,4,6-trimetil 2H 5H dihidropirán de la fórmula 1, así como los compuestos isómeros correspondientes.

10. Por la solicitud de patente arriba mencionada parece ser también que el olor útil en perfumería no es una propiedad común de los dihidropiranes porque se dice que el compuesto 6-isobutil 2,4-dimetil 5,6-dihidro 2H pirán no puede considerarse como perfume.

15. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los derivados de pirán de las fórmulas 2, 3 y 4 en las que el grupo butilo en la sexta posición es un grupo butilo normal, son compuestos que tienen un fuerte olor que se puede utilizar con ventaja en la producción de composiciones de perfume y materias perfumadas, así como en la manufactura de artículos perfumados.

20. La preparación de los nuevos compuestos se realiza del mismo modo descrito en la memoria de la patente estadounidense Número 2.452.977. No obstante la memoria descriptiva mencionada no afirma nada respecto a ninguna característica de los dihidropiranes preparados según la misma; esos compuestos son valiosos como diluentes, agentes modificantes, agentes de elaboración en la industria textil, y los miembros superiores son valiosos como



disolventes y pueden servir aún como insecticidas, fungicidas y parasiticidas.

La preparación se efectúa del modo siguiente:

5. Se convierte hexilenglicol en 2-metil-1-pent-4-ol calentando a reflujo en presencia de una cantidad catalítica de sulfato de cobre y destilación azeotrópica. Este 2-metil-1-pent-4-ol se deja reposar junto con ácido p-toluenosulfónico y n-pentanal. La mezcla se destila después a presión reducida. El destilado obtenido de este modo contiene los tres isómeros, v.g.:

2,4-dimetil 6-n-butil 2,3-dihidro-6H-piran (2)  
2,4-dimetil 6-n-butil 5,6-dihidro-2H-piran (3) y  
2-metil-4-metileno 6-n-butiltetrahidropiran (4).

15. Se puede utilizar sin separación en los isómeros separados. El curso de la reacción se ilustra en la figura adjunta.

20. El producto es un perfume muy valioso en perfumería y posee un sobretono fresquísimo muy penetrante, con un toque definido a geranio, y puede emplearse en diversas composiciones.

25. Proporciona un toque fresco natural a las composiciones de la serie floral, como son el geranio, rosa, jazmín, jacinto, lila y violeta. Para las composiciones de la serie floral serán suficientes dosis muy pequeñas del 0,1% al 0,5%, mientras que las dosis del 0,5% al 2% darán un toque de novedad a las composiciones tales como "fougère", chipre, tabaco y otros tipos de fantasía.

30. EJEMPLO 1



5. Se calentaron 354 g (3 moles) de hexilenglicol junto con 0,1 g de sulfato de cobre a reflujo en un matraz de destilación durante 7 horas. Después de separar el agua formada se fraccionó el contenido del matraz por destilación azeotrópica. De este modo se obtuvieron 94 gramos de 2-metil-1-penteno-4-ol, punto de ebullición 130 a 132°C, n 20/D: 1.4313.

10. Se agitaron 100 g (1 mol) de esta sustancia junto con 86 gramos (1 mol) de n-pentanal y 1 g de ácido p-toluenosulfónico hasta que se hubo disuelto el ácido después se dejó reposar la mezcla por espacio de unas 64 horas a la temperatura del ambiente. Después de haberse añadido 200 g de benceno, se lavó la mezcla de la reacción con solución de hidróxido de sodio al 10% y después con agua hasta que resultó neutra la reacción al tornasol.

20. El benceno y las primeras cabezas se destilaron a presión reducida hasta que la temperatura del líquido era de unos 80°C a 27 mm. Ulteriormente se añadieron 5 g de disulfato potásico, después de lo cual se continuó destilando y se retuvo una fracción que hervía entre 76 y 85°C a 12 mm, n 20/D: aproximadamente 1.4472.

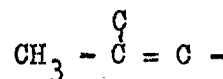
25. Esta fracción se lavó de nuevo hasta su neutralización con solución al 10% de hidróxido de sodio y se fraccionó. El producto deseado (78 g) hervía de 65 a 68°C a 6 mm y tenía las constantes físicas siguientes:

30.                   d 20/20                   0,8585  
                      n 20/D                   1,4477



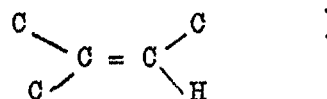
El espectro NMR indicó que el producto resultante consistía en los tres isómeros de las fórmulas 2, 3

(multiple a  $\delta$  : 1.65



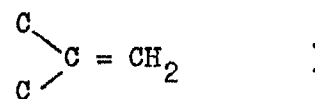
5.

$\delta$  : 5.23



y 4 (multiple

a  $\delta$  : 4.61



10.

disolvente  $\text{CCl}_4$ .

EJEMPLO II

Composición de Aceite de Geranio

- 15. 100 g del producto obtenido por el procedimiento del ejemplo 1
- 40 g de sulfuro de dimetilo - 1% en geraniol
- 30 g de isomentona
- 450 g de geraniol
- 50 g de nerol
- 20. 250 g de citronelol
- 10 g de linalool
- 30 g de eugenol 10% en geraniol
- 20 g de citral 10% en geraniol
- 20 g de isopulegol 10% en geraniol
- 25. 1000 g

EJEMPLO III

Composición de Geranio-Rosa

- 15 g de benzil-isoeugenol
- 15 g de cetona de almizcle
- 30. 10 g de 11-oxahexadecanolido



- 10 g de acetato de dimetil-bencil carbinilo
- 50 g de rodinol
- 50 g de aceite de madera de sándalo O.I.
- 40 g de aceite de pachulí
- 5. 100g de metiljonol
  - 30 g de aceite de ylang-ylang
  - 150 g de acetato de linalilo
  - 150 g de citronelol
  - 200 g de fenil-etanol
- 10. 30 g del producto obtenido por el procedimiento  
\_\_\_\_\_ del ejemplo I
- 850 g

EJEMPLO IV

Composición de Jazmín

- 15. 10 g de metilcinnamato
- 20 g de metilnaftilcetona
- 30 g de heliotropina
- 100 g de benzoato de bencilo
- 20 g de indol 1% en dietilftalato
- 20. 40 g de aldehído C 14, 10% en dietilftalato
- 280 g de acetato de bencilo
- 480 g de alfa-hexil cinnamaldehído
- 20 g del producto obtenido por el procedimiento del  
ejemplo I
- 25. \_\_\_\_\_  
1000 g

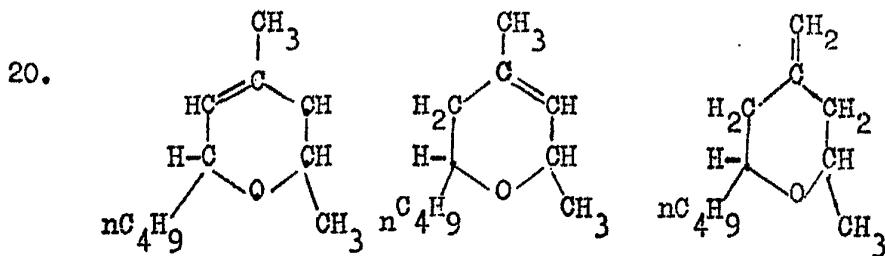
N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modifi-
- 30.



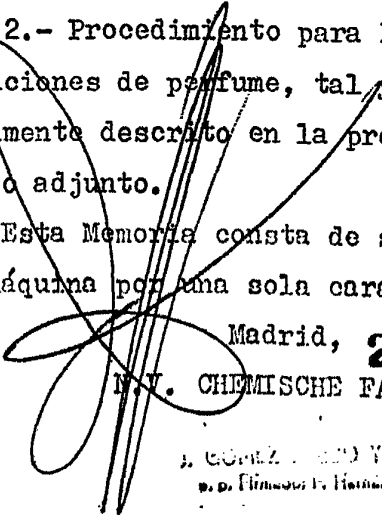
caciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento, corresponde a una solicitud de patente presentada en Holanda, con el número 68.02619 de 23 de febrero de 1968, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE PERFUME", caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la preparación de composiciones de perfume o materias perfumadas y manufactura de artículos perfumados, respectivamente, caracterizado porque comprende añadir uno o más derivados de pirán a los componentes comúnmente empleados a este fin, de fórmulas



25. 2.- Procedimiento para la preparación de composiciones de perfume, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en dibujo adjunto.

30. Esta Memoria consta de siete hojas, escritas a máquina por una sola cara.



Madrid, 27 FEB. 1968

N.V. CHEMISCHE FABRIEK "NAARDEN"

J. GONZALEZ Y CA. S.A.  
P. O. Box 1111, Madrid 11

