



PATENTE DE INVENCION

9 ABR 1970

Ref: No. B.O. 4625 Mdr.

375853

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C-11</u>
SUBCLASE <u>B</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de composiciones de perfume.

=====

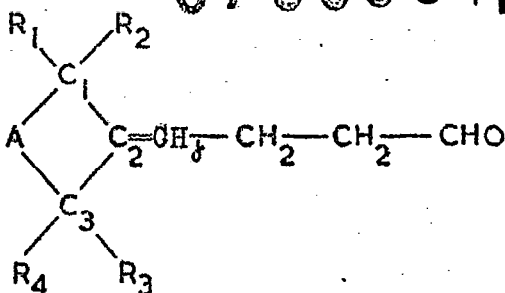
Solicitante: N.V.CHEMISCHE FABRIEK "NAARDEN", entidad holandesa, residente en NAARDEN, Holanda.

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de composiciones de perfume o productos perfumados que contienen nuevos perfumes, en particular cicloalquilidenbutan-

5. les de fórmula general 1:

375853



En estos compuestos, los átomos de carbono C₁, C₂ y C₃ forman conjuntamente con el residuo A un sistema cíclico que puede ser tanto monocíclico (con la excepción de ciclopentilideno o ciclohexilideno) como policíclico.

5.

Los sustituyentes R₁ a R₄ son átomos de hidrógeno o grupos alquilo que contienen de 1 a 5 átomos de carbono. Debido al doble enlace entre C₂ y C_γ es posible la existencia de isómeros cis/trans.

10.

Ya es conocido a partir de la solicitud de patente alemana No. 295.084, abierta a inspección pública, que se pueden utilizar como perfumes algunos compuestos carbonílicos γ, δ -insaturados. Aparte del perfume de un número de aldehídos alifáticos γ, δ -insaturados, sólo

15.

se describe más específicamente el perfume de un solo aldehído cíclico, especialmente el 4-ciclohexilidenbutanal-1 como: de olor a fruta, herbáceo, un poco oleoso con una fragancia que recuerda a la del alcohol butílico (véase el ejemplo XVI de la solicitud en cuestión).

20

En contraste, en la solicitud de patente alemana No. 68.03048, los compuestos oxo γ, δ -insaturados se mencionan sólo como valiosos intermediarios sin hacer referencia alguna a un propio carácter de perfume.

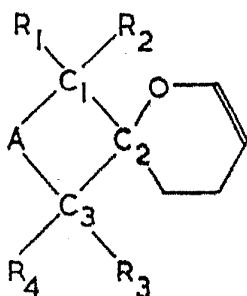


Se ha descubierto ahora que los cicloalquilidenbutanales que poseen la fórmula general 1, son compuestos que tienen un fuerte olor y que son de particular importancia en perfumería. Pueden mezclarse con otros componentes aromáticos con el fin de obtener composiciones específicas de perfume ámpliamente divergente de modo característico, que ellos proporcionan con una fragancia general de fruta verde con un sobretono muy floral a lirios del valle. Pueden usarse en composiciones de perfume y en materiales, en los cuales se utilizan, tales como cosméticos, jabón, polvos de jabón, detergentes, aguas de toilette, lociones, aerosoles, cremas, polvos y similares.

- 5.
- 10.

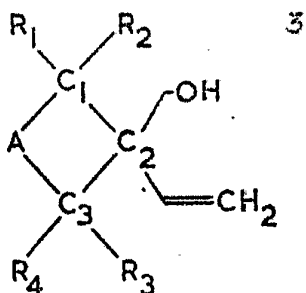
Los cicloalquilidenbutanales de acuerdo con la presente invención pueden prepararse de diversos modos, tales como:

- 15.
- a) calentando espirohidropiranos de fórmula general 2:



- 20.
- en presencia de un catalizador de cobre, a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C. Esta conversión puede realizarse de forma continua.

b) calentando vinilciclanoles de fórmula general 3:

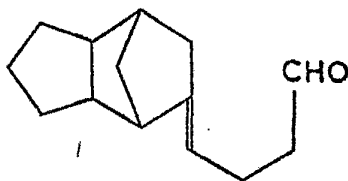


con un vinil éter, en presencia de una cantidad catalítica de ácido, a una temperatura comprendida entre 50 y 150°C.

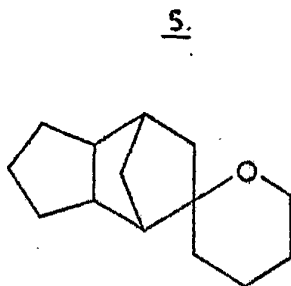
5. Una variante de este método ha sido descrita en la solicitud de patente alemana No. 295.084 y en el Bull. Soc. Chim. de Francia 1.964, 2618-2635.

EJEMPLO I

Preparación de 4-triciclo-decildenbutanal-1, de fórmula 4:



10. 100 g de espiro-6,1'-triciclo-decilo-4,5-dihidropirano de fórmula 5:



se hacen pasar, en 5 horas, a través de un tubo reactor

375853

- 5 -



- de vidrio relleno con 100 g de polvo de bronce (calidad B.D.H.) mezclados con 10 g de hyflo (auxiliar de filtración de Johns-Manville Sales Corp. New York, U.S.A.), a una temperatura de 300 a 320°C. El producto de reacción se condensa en un refrigerador conectado al reactor, con
5. sistiendo en:
- a. 20 % aproximadamente de componentes de la primera corriente.
 - b. 35 % aproximadamente de espiro-6,1'-triciclo-
 - 10. decil-4,5-dihidropirano sin convertir.
 - c. 20 % aproximadamente de triciclodecil-dihidropiranos isómeros.
 - d. 25 % aproximadamente de 4-triciclodecilidenbutanal-1.
15. Las fracciones b y c pueden reciclarse al reactor. El 4-triciclodecilidenbutanal-1 se aísla de la mezcla de reacción mediante destilación fraccionada. De esta forma, se obtienen: 20 g de 4-triciclodecilidenbutanal-1 con un punto de ebullición de 105-110°C a 3 mm de Hg; n 20/D:
20. 1,5099.
- El producto consiste en dos isómeros (cis/trans) que pueden separarse con la ayuda de cromatografía de gas preparativa.
- Producto 4a tiene un olor verde floral similar a
25. lirios del valle.
- Espectro RMN:
- $\delta = 4,89$ (t, amplio, J=6-7, 1, >C= $\underline{\text{CH}} - \text{CH}_2-$)
- $\delta = 9,70$ (t, J = 1,5, 1, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CHO}}$)
- Producto 4b tiene un olor fuerte a fruta verde-floral,
30. similar a lirios del valle.

375853



Espectro RMN:

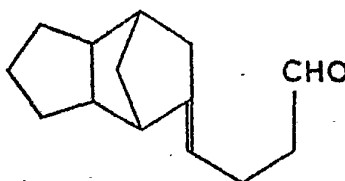
$\delta = 5,13$ (t, amplio, $J=6-7$, 1, $>C = \underline{CH} - CH_2-$)

$\delta = 9,68$ (t, $J = 1,5$, 1, $-CH_2 - \underline{CHO}$)

EJEMPLO II

5. Preparación de 4-triciclodecilidenbutanal-1, de fórmula 4:

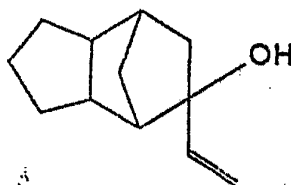
4.



En un matraz de reacción de un litro, equipado con termómetro y condensador de reflujo, se introducen:

- 180 g de 5-vinil-5-hidroxihexahidro-4,7-metanol-indano, de fórmula 6:

6.



200 g de xileno,

95 g de viniletiléter y

0,025 g de ácido p-toluenosulfónico.

15. La mezcla de reacción se calienta al punto de ebullición y durante la reacción la temperatura se eleva de 60 a 120°C, en 5 horas. Durante este periodo de reacción, se añaden otros 114 g de viniletiléter.

Después de enfriar a 20°C, se añaden 3 g de trietilamina y la mezcla de reacción se vierte en agua. La

- 7 - 375853

9 AB



capa orgánica se lava hasta neutralidad con agua y se destila a presión reducida.

De esta forma, se obtienen:

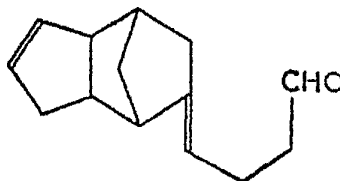
5. 50 g de primeras fracciones, punto de ebullición a 1 mm de Hg: 58-99°C; n 20/D: 1,5010.
10 g de fracción intermedia, punto de ebullición a 1 mm de Hg: 99-103°C; n 20/D: 1,4980.
100 g de 4-tricicloodecilidenbutanal-1, punto de ebullición a 1 mm de Hg: 103-105°C; n 20/D: 1,5100.
10. 50 g de residuo.

De acuerdo con los análisis de G.L.C, RMN e IR, el producto era completamente idéntico al producto mencionado en el ejemplo I y consistía en dos isómeros (cis/trans).

Se prepararon también por este método:

15. 4-tricicloodecenilidenbutanal-1, de fórmula 7:

7



de punto de ebullición a 1 mm de Hg: 111-114°C; n 20/D: 1,5179, en un rendimiento del 60 %.

Producto 7a de olor verde floral, similar a lírios del valle.

20. Espectro RMN:
 $\delta = 4,90$ (t, amplio, J = 6-7, 1, $>C = \underline{CH} - CH_2-$)
 $\delta = 5,55$ (m, 2, $-\underline{CH} = \underline{CH}-$)
 $\delta = 9,72$ (t, J = 1,5, 1, $-CH_2-\underline{CHO}$)

25. Producto 7b de olor verde floral fuerte, similar a lírios del valle.



1970

375853

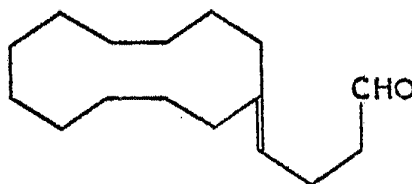
Espectro RMN:

$\delta = 5,15$ (t, amplio, $J = 6-7$, 1, $>C = \underline{CH} - CH_2-$)

$\delta = 5,55$ (m, 2, $-\underline{CH} = \underline{CH} -$)

$\delta = 9,70$ (t, $J = 1,5$, 1, $-CH_2-\underline{CHO}$)

5. 4-ciclododecilidenbutanal-1 de fórmula 8:



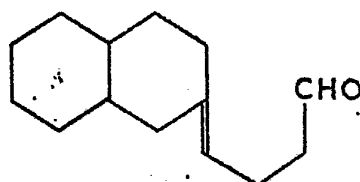
de punto de ebullición a 1 mm de Hg: $142-146^{\circ}C$; $n_{20/D}$: 1,4974, en un rendimiento del 50 %; olor a madera verde, floral apagado.

Espectro RMN:

10. $\delta = 5,11$ (t, amplio, $J = 6-7$, 1, $>C = \underline{CH} - CH_2-$)

$\delta = 9,70$ (t, $J = 1,5$, 1, $-CH_2 - \underline{CHO}$)

4-(decaliniliden-2')-butanal-1 de fórmula 9:



de punto de ebullición a 1 mm de Hg: $99-101^{\circ}C$; $n_{20/D}$: 1,4988, en un rendimiento del 45 %.

15. Producto 9a de olor madera-floral, similar al hidroxicitronelal.

Espectro RMN:

$\delta = 5,00$ (t, amplio, $J = 6-7$, 1, $>C = \underline{CH} - CH_2-$)

$\delta = 9,70$ (t, $J = 1,4$, 1, $-CH_2 - \underline{CHO}$)

- 9 - 375853



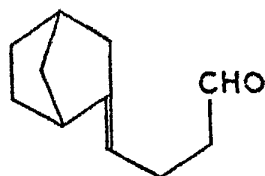
Producto 9b de olor madera-floral, similar al hidroxicitronelal.

Espectro RMN:

$\delta = 5,00$ (t, amplio, $J = 6-7, 1$, $>C = \underline{CH} - CH_2-$)

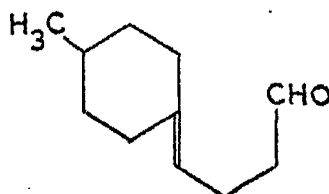
5. $\delta = 9,69$ (t, $J = 1,4, 1$, $-CH_2-\underline{CHO}$)

4-norbornilidenbutanal-1 de fórmula 10:



de punto de ebullición a 0,05 mm de Hg: $44^{\circ}C$; $n_{20/D}$: 1,4943, en un rendimiento del 45 %; olor verde-madera.

4-(4-metilciclohexiliden)-butanal-1 de fórmula 11:



10. de punto de ebullición a 2 mm de Hg: $85-87^{\circ}C$; $n_{20/D}$: 1,4775, en un rendimiento del 64 %; olor a hierbas frescas reminiscentes de lilas del valle.

Espectro RMN:

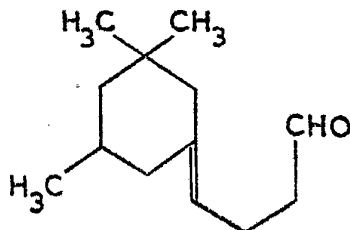
$\delta = 0,89$ (d, $J = 5,3$, $>CH - CH_3$ ecuatorial)

15. $\delta = 5,03$ (t, amplio, $J = 6-7, 1$, $C = \underline{CH} - CH_2-$)

$\delta = 9,71$ (t, $J = 1,5, 1$, $-CH_2-\underline{CHO}$)

4-(3,3,5-trimetilciclohexiliden)-butanal-1, de fórmula 12 (mezcla de los isómeros cis y trans):

375853



de punto de ebullición a 2 mm de Hg: 95°C; n 20/D: 1,4640, en un rendimiento del 62 %; olor floral aromático, similar al hidroxicitronelal.

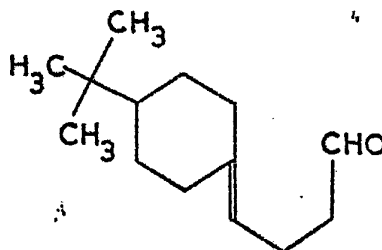
Espectro RMN:

5. δ = alrededor de 5,0-5,1 (2 triplete, J = 6-7, 1,

$>C = \underline{CH} - CH_2 -$ de isómeros cis y trans)

δ = 9,70 (t, J = 1,5, 1, $-CH_2 - \underline{CHO}$)

4-(4-terc.butilciclohexiliden)-butanal-1 de fórmula 13:



10. de punto de ebullición a 3 mm de Hg: 122-124°C; n 20/D: 1,4827, en un rendimiento del 65 %; olor a madera-floral, similar fuertemente a lírios del valle.

Espectro RMN:

δ = 0,83 (5, 9, $-C(\underline{CH}_3)_3$)

15. δ = 5,00 (t, amplio, J = 6-7, 1, $>C = \underline{CH} - CH_2 -$)

δ = 9,72 (t, J = 1,5, 1, $-CH_2 - \underline{CHO}$)



375853

EJEMPLO III

Composición de lilas

- 50 g de alcohol cinámico
- 40 g de heliotropina
- 5. 300 g de feniletanol
- 10 g laurilaldehído, 10 % en ftalato de dietilo
- 5 g de 4-(triciclodeciliden)-butanal-1
- 20 g de metil-alfa-nonilenato
- 20 g de iso-eugenol
- 10. 40 g de anisaldehído
- 75 g de alfa-amilcinamicaldehído
- 100 g de acetato de bencilo
- 40 g de indol, 10 % en ftalato de dietilo
- 300 g de terpineol
- 15. 1.000 g

EJEMPLO IV

Perfume de fantasía

- 20 g de resinoide styrax
- 20 g de acetato de dimetilcarbinilo
- 20. 80 g de acetato de bencilo
- 15 g de aceite de-Messina limón
- 5 g de laurilaldehído, 10 % en ftalato de dietilo
- 15 g de metilnonilacetaldehído, 10 % en ftalato de dietilo
- 25. 10 g de 4-(decaliniliden-2')-butanal-1
- 10 g de 2-heptiltetrahidrofurano
- 25 g de salicilato de amilo
- 50 g de aceite de ylang-ylang
- 50 g de aceite de geranios Bourbon
- 30. 150 g de alfa-ionona

375853

50 g de salicilato de bencilo
20 g de indol, 10 % en ftalato de dietilo
150 g de hidroxicitronelal
150 g de linalol
150 g de acetato de linalilo
30 g de acetato de feniletilo
1.000g

EJEMPLO V

Perfume de jabón

10 g de acetato de dimetilbencilcarbinilo
10 g de iso-canfilciclohexanol
30 g de cumarina
5 g de 1,1,3,4,4,6-hexametil-7-acetiltetralina
100 g de acetato de bencilo
10 g de 4-(triciclodeceniliden)-butanal-1
10 g de aceite de timol
100 g de aceite de lavandina
150 g de acetato de 4-terc.butilciclohexilo
150 g de terpineol
50 g de citronelol
50 g de geranio
140 g de feniletanol
80 g de aldehido alfa-amil-cinámico
10 g de 2,4-dimetil-1-6-butil-2,6-dihidropirano
5 g de aldehido undecilénico
40 g de salicilato de emilo
50 g de hidroxicitronelal
1000 g

375853



EJEMPLO VI

Perfume de fantasía

- 5 g de heliotropina
- 60 g de alcohol cirámico
- 5. 40 g de acetato de bencilo
- 20 g de alfa-nonilenato de metilo
- 5 g de oil de ylang-ylang
- 15 g de 4-(ciclododeciliiden)-butanal-1
- 5 g de metilionona
- 10. 10 g de salicilato de bencilo
- " 20 g de nerolidol
- 60 g de linalol
- 50 g de aldehido alfa-hexil-cinámico
- 180 g de nerol
- 15. 260 g de citranelol
- 270 g de hidroxicitronelal
- 1.000 g

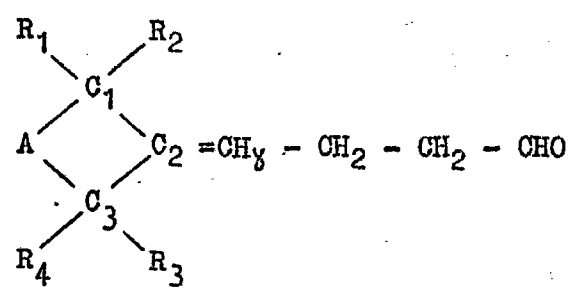
- N O T A -

- 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 modificaciones 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 fecha 4 de febrero de 1969, bajo el número 69.01750, 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: PROCEDIMIENT
- 20.
 - 25.
 - 30.



TO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE PERFUME; ca-
racterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la preparación de compo-
siciones de perfume, caracterizado porque comprende
- 5. mezclar un cicloalquilidenbutanal de fórmula general 1:



- 10. en la que el resto cicloalquilideno, los átomos de car-
bono C₁, C₂ y C₃ conjuntamente con el residuo A, forman
un sistema cíclico que puede ser monocíclico, excepto
de ciclopentilideno o ciclohexilideno, ó policíclico, y
los sustituyentes R₁ a R₄ representan átomos de hidróge-
no o grupos alquilo que tienen de 1 a 5 átomos de carbo-
no, con componentes aromáticos.

- 15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se mezcla 4-triciclodecilidenbutanal-
-1, tanto en la forma cis como en la trans.

3ª.- Procedimiento para la preparación de compo-
siciones de perfume, tal y como queda sustancialmente des-
crito en la presente Memoria.

- 20. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid **9 ABR. 1970**
 N.V. CHEMISCH FABRIEK "NAARDEN"
A. GOMEZ ACEBO Y MODER
 Firmado: F. Hernández Ruiz