



377484

377484

REGISTRACION TECNICA
CLASIFICACION I. P. U.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

COMO DIVISIONAL DE LA SOLICITUD DE PATENTE 359.994.

SOLICITANTE: FIRMENICH & CIE.

RESIDENCIA: 1211 GENEVE 8, Suiza.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE GETONAS".

Prioridad: Patente Suiza n. 16309/68 del 1-11-68

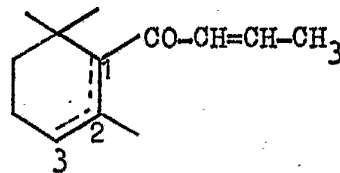
377484



0261 207-67

1 Este invento se refiere a una nueva clase de ce-
tonas insaturadas cicloalifáticas, a su uso como perfumes
y sabores y a métodos para preparar dichas cetonas.

Las cetonas de este invento tienen la fórmula



5
10 y contienen un enlace doble en una de las posiciones 1 y
2; estos enlaces dobles están representados por líneas de
trazos en la fórmula I anterior.

15 Compuestos específicos comprendidos por la fórmula
I son los isómeros cis y trans del 2,6,6-trimetil-1-
crotonil-1-ciclohexeno y 2,6,6-trimetil-1-crotonil-2-ciclo-
hexeno.

20 Hemos descubierto que los compuestos de la fórmula
Ib tienen propiedades organolépticas particularmente
interesantes y valiosas y, en consecuencia, resultan úti-
les como fragancias en la industria del perfume, como in-
25 gredientes para la preparación de sabores artificiales y
como aditivos saporíferos en los alimentos, los piensos
para animales, las bebidas, los productos farmacéuticos
y los productos de tabaco. La expresión "alimento" se usa
en esta descripción en su sentido más amplio y pretende
30 incluir también productos tales como café, té y chocolate.
En particular, las nuevas cetonas pueden usarse como in-
gredientes odoríferos en perfumes concentrados o dilu-
idos y en productos perfumados tales como jabones, detergentes,
productos cosméticos, ceras y cualquier otro producto que
pueda perfumearse para darle mayor atractivo comercial.



0261

377484

1 Además, los nuevos compuestos son muy útiles como ingredientes en la preparación de aceites esenciales artificiales, como la esencia de jazmín, la esencia de geranio Borbón, la esencia de rosa y otras.

5 Las cetonas de la fórmula Ib aumentan la potencia y la capacidad de difusión de las composiciones de perfume y les imparten riqueza natural.

10 Las cetonas de la fórmula Ib tienen también muy interesantes propiedades saporíferas. Según la naturaleza de los productos a los que se añaden, desarrollan notas de sabor frutal, herbáceo, vinoso, leñoso, floral o céreo o cualquier combinación de estas notas de sabor. En algunos casos imparten a los productos un sabor como de baya roja y pueden usarse para mejorar el sabor y el aroma de las composiciones saporíferas artificiales de fresa, arándano, cereza o grosella roja y similares. Sorprendentemente, las nuevas cetonas pueden usarse también para realzar el sabor y el aroma de productos tales como la miel y los vinos rojos.

15
20 Las proporciones en que pueden usarse las nuevas cetonas para producir efectos odoríferos deseables varían dentro de amplios límites. En la preparación de composiciones de perfume, por ejemplo, pueden obtenerse efectos interesantes con proporciones tan bajas como 0,05 % aproximadamente a 1 % aproximadamente del peso total de una composición de perfume. Según los efectos odoríferos específicos que se desean, la proporción de las cetonas puede aumentarse hasta un 10 % o aún más.

25
30 Cuando las nuevas cetonas se usan como agentes saporíferos o aditivos para modificar las propiedades orga-

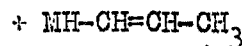
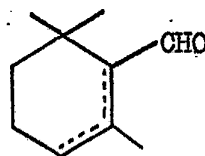


377484

1 nolépticas de los alimentos, los piensos para animales,
 las bebidas, los preparados farmacéuticos y los productos
 de tabaco, se las puede utilizar en proporciones que tam-
 bién varían dentro de amplios límites. Por ejemplo, se lo-
 5 gran efectos saporíferos notables utilizando las cetonas
 en proporciones de 0,1 ppm aproximadamente a 10 ppm apro-
 ximadamente. Sin embargo, estas proporciones pueden aumentarse hasta pasar de 10 ppm y llegar hasta unos 100 ppm,
 para lograr efectos saporíferos especiales. En la prepara-
 10 ción de composiciones saporíferas por mezcla de las nuevas
 cetonas con otros productos aromáticos, dichas cetonas
 pueden usarse, por ejemplo, en proporciones de 0,1 % apro-
 ximadamente a 15 % aproximadamente del peso total de la
 composición saporífera. En muchos casos dan los resultados
 15 deseados proporciones medias de 1 % aproximadamente a 10 %
 aproximadamente, en peso.

Se entiende que las proporciones indicadas aquí
 no son en ningún modo valores absolutos y que cabe usar
 concentraciones más altas o más bajas de las nuevas ceto-
 20 nas según los efectos odoríferos o saporíferos específi-
 cos que hayan de crearse.

Según el invento, las cetonas de la fórmula Ib
 pueden prepararse por un método que comprende la acilación
 directa, de conformidad con los procedimientos usuales,
 25 de derivados organometálicos de propeno de fórmula III



III

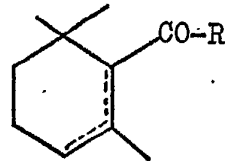


377484

1

en la que ME representa una función metálica como Li, Na, K, BrMg u otras funciones metálicas usadas de ordinario en los procesos de acilación, con derivados de ciclogerani- nilo de la fórmula

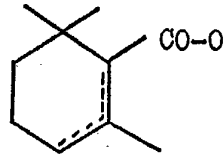
5



VII

10

donde las líneas de trazos significan un doble enlace en una de las dos posiciones y R representa un grupo saliente como por ejemplo halógeno, O-alquilo, O-arilo, el grupo



15

20

25

30

(donde las líneas de trazos tienen el mismo significado que antes) o el grupo O-CO-R' (donde R' es un sustituyente hidrocarburo como, por ejemplo, metilo, etilo o fenilo). R puede representar también el grupo -OME, donde ME es un metal como, por ejemplo, un metal alcalino o alcalino-térreo. Los derivados de ciclogerani- nilo utilizados en la acilación anterior son preferentemente derivados de ácido ciclogeránico, por ejemplo haluros (bromuro o cloruro) de ciclogerani- nilo, ésteres (por ejemplo, ciclogeraniatos de metilo o etilo) y sales metálicas ciclogeránicas (por ejem- plo, ciclogeraniato de litio). Los derivados de ciclogera- nilo utilizados en el proceso anterior pueden prepararse a partir de los ácidos ciclogeránicos respectivos (alfa o beta) por los procedimientos corrientes. Los propios áci- dos ciclogeránicos alfa y beta pueden obtenerse del citral por métodos comunes; por ejemplo, oxidación a ácido geráni-

377484



1 co y ciclación de éste (véase por ejemplo, Gildemeister &
Hoffmann, "Die Aetherischen Oele", IIIId, páginas 137-138,
Akademie-Verlag, Berlin, 1966).

Los siguientes ejemplos ilustran el invento:

5

EJEMPLO 1

Preparación de 2,6,6-trimetil-1-crotonil-2-ciclohexeno

10

15

Bajo atmósfera de nitrógeno se suspendieron en
1 litro de éter 0,5 moles de alfa-ciclogeraniato de litio
y 6,9 g (1 mol) de litio cortado en trocitos. Se añadió
gota a gota, a la temperatura ambiente, una solución de
0,5 moles de 1-bromopropeno en 250 cc de éter, se prosi-
guió la agitación durante 24 horas, se vertió luego toda
la mezcla sobre un exceso de solución saturada de NH_4Cl ,
a la temperatura del hielo, y se agitó vigorosamente. Se
separó la capa orgánica y se trató como de ordinario. La
destilación del residuo resultante de la eliminación de los
componentes volátiles dio, con un 36 % de rendimiento,
2,6,6-trimetil-1-crotonil-2-ciclohexeno.

EJEMPLO 2

20

Composición de perfume del tipo Chipre

Se preparó una composición del tipo Chipre mezclan-
do los ingredientes siguientes (partes en peso):

25

30

Bergamota	21
Portugal	0,5
Neroli sintético	1
Rosa sintética	9
Jazmín sintético	9
Ylang extra	6
Metilionona	6
Hidroxicitronelal	6



377484

13 M

1	Sándalo oriental	3
	Pachulí	1,5
	Acetato de vetiverilo	4,5
5	Civeta natural desengrasada, solución al 10 % +	3
	Ciste láudano absoluto, solución al 10 % +	2
	Cetona almizclada	4
	1,1-dimetil-6-terc-butil-4-acetil-indano	0,5
10	Cumarina	3
	Acetato de triclorometilfenilcarbinilo	1,5
	Tarragona, solución al 10 % +	3
	Musgo de encina absoluto, solución al 50 % +	6
15	Resina benjuí, solución al 10 % +	1,5
	Alcohol cinámico de estoraque	1,5
	Jazmín absoluto	1,5
	Rosa absoluta	1
	Ciclopentadecanólido, solución al 10 %	2
20	aldehido metilnonilacético	1,5

+ en ftalato de dietilo.

Añadiendo a 99,5 g de esta mezcla 0,5 g ** de 2,6,6-trimetil-1-crotonil-1-ciclohexeno trans o cis, la composición obtenida resultó más poderosa que la composición básica y presentó mejor difusión y una riqueza muy natural.

(** como solución al 10 % en ftalato de dietilo).



1 Añadiendo a 99,5 g de esta mezcla 0,5 g ⁺⁺ de
2,6,6-trimetil-1-crotonil-1-ciclohexeno trans o cis, la
composición obtenida resultó más poderosa que la composi-
5 ción básica y presentó mejor difusión así como una rique-
za muy natural.

⁺⁺ (como solución al 10 % en ftalato de dietilo).

EJEMPLO 4

Composición de perfume del tipo floral

10 Se preparó una composición de tipo floral mezclan-
do los ingredientes siguientes (partes en peso):

	Rodinol	24
	1-Citronelol	21
	Geraniol químicamente puro	12
	Alcohol feniletílico	24
15	Linalol	2,5
	Farnesol	2
	Eugenol	0,5
	Metileugenol	2
	Isobutirato de nerilo	0,5
20	Fenilacetato de feniletilo	0,5
	Acetato de geranilo	1
	Acetato de guayacol	0,5
	Citral, solución al 10 % ⁺	2,5
	Nonanol, solución al 10 % ⁺	0,5
25	Nonanal, solución al 10 % ⁺	0,5
	Decanal, solución al 1 % ⁺	2
	Undecanal, solución al 10 % ⁺	0,5
	Aceite de geranio deterpenado	1,5
	Salicilato de feniletilo	0,5

30 ⁺⁺ en ftalato de dietilo.



377484

1 Añadiendo a 98,5 g de esta mezcla 1,6 g de 2,6,6-trimetil-1-crotonil-1-ciclohexeno trans o cis, la composición obtenida resultó más poderosa que la composición básica y presentó mejor difusión, así como una riqueza muy natural.

5

EJEMPLO 5

Preparación de una composición saporífera de "Tutti-Frutti"

Se preparó una composición saporífera de "Tutti-Frutti" mezclando entre sí los ingredientes siguientes (partes en peso):

10

Vainillina	20
Caproato de alilo	10
Citral	20
Butirato de amilo	35
15 Esencia de naranja	45
Butirato de etilo	75
Acetato de etilo	185
Acetato de amilo	185
Esencia de limón	<u>415</u>
20 Total	990

Se añadió trans-2,6,6-trimetil-1-crotonil-1-ciclohexeno (10 g) a 990 g de la mezcla anterior, que entonces se designó como composición "de ensayo". Se preparó una composición "de control" añadiendo 10 g más de esencia de limón a 990 g de la mezcla anterior.

25

Las composiciones "de ensayo" y "de control" se añadieron a los productos alimenticios que se describen a continuación, en las proporciones que se indican para 100 kg de material para sazonar:

30



377484

1	Pastel	20 g
	Budín	5-10 g
	Azúcar cocido	15-20 g

5 Azúcar cocido: Se mezclaron entre sí 100 cc de jarabe de azúcar (preparado disolviendo 1 kg de sacarosa en 600 cc de agua) y 20 g de glucosa y se calentó despacio la mezcla a 145°. Se añadió el sabor y se dejó que la masa se enfriara y endureciera.

10 Budín: A 500 cc de leche caliente se añadió, agitando, una mezcla de 60 g de sacarosa y 3 g de pectina. Se hirvió la mezcla por unos segundos y se añadió el sabor. Luego se dejó que la mezcla se enfriara.

15 Pastel: Se mezclaron entre sí los ingredientes siguientes: 100 g de margarina vegetal, 1,5 de cloruro sódico, 100 g de sacarosa, 2 huevos y 100 g de harina. Se añadió el sabor y se coció la masa por 40 minutos a 180°.

20 Las muestras alimenticias acabadas se hicieron probar por un equipo de personas adiestradas que tenían que expresar su opinión acerca del sabor de las muestras. Todos los miembros del equipo declararon sin vacilar que las muestras "de ensayo" tenían un sabor más "redondo" que las muestras "de control" y al mismo tiempo carácter de baya roja.

EJEMPLO 6

25 Preparación de una composición saporífera para licores del tipo de monasterio

30 Se preparó una composición saporífera para licores del tipo de monasterio mezclando entre sí los ingredientes siguientes (partes en peso):

#13 174



377484

1	Esencia de neroli	5
	Esencia de clavo	20
	Esencia de cardamono	25
	Esencia de nuez moscada	25
5	Esencia de canela	25
	Esencia de limón	35
	Esencia de naranjas dulces	65
	Esencia de semilla de angélica	75
	Esencia de menta piperita	75
10	Esencia de naranjas amargas	200
	Esencia de raíz de angélica	<u>445</u>
	Total	995

15 Se añadió trans-2,6,6-trimetil-1-crotonil-1-ciclohexeno (5 g) a 995 g de la mezcla anterior, que se llamó entonces la composición "de ensayo". De la adición de 5 g de esencia de raíz de angélica a 995 g de la mezcla anterior resultó una composición "de control".

Luego se preparó una base para licor mezclando los ingredientes siguientes:

20	alcohol 64 o.p. (al 96 %)	325 cc
	espíritu de vino (al 74 %)	100 cc
	jarabe de azúcar (al 65 %)	10 cc
	agua	<u>565 cc</u>
	Total	1000 cc

25 Se dio sabor a la base para licor añadiendo a 100 kg de ella 10 g de la composición saporífera. Las muestras de licor acabado se hicieron probar por un equipo de catadores de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 5. Todos los miembros del equipo declararon sin vacilar que la muestra "de ensayo" tenía un sabor más "redon-

30

377484



1 do" que la muestra "de control" y al mismo tiempo carácter de baya roja.

EJEMPLO 7

Aromatización de alimentos y bebidas

5 El trans-2,6,6-trimetil-1-crotonil-1-ciclohexeno fue el único ingrediente utilizado para dar sabor a los siguientes géneros comestibles, a las dosis que se indican (en partes en peso):

- a) Vino rojo, 0,2 a 1 ppm,
- 10 b) Jarabe de frambuesa, 0,3 a 0,6 ppm (respecto al jarabe diluído),
- c) Miel, 0,5 a 1 ppm.

15 En los casos a), b) y c) el bouquet de los géneros resultó marcadamente mejorado. En a), mejoró también el aspecto frutoso y en c) se realzó todavía más la nota floral. En b) se advirtió una nota de fruta cocida.

20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

25

30

35

377484

3/3

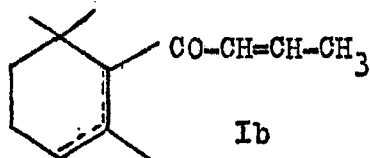


REIVINDICACIONES

1

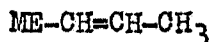
1. Un método para la preparación de cetonas de la fórmula

5



10

y que contienen un enlace doble en una de las posiciones representadas por las líneas de trazos, caracterizado por acilar derivados de propeno organometálicos, de fórmula



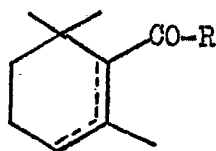
en la que ME representa un radical tal como

15

Li, Na, K o BrMg,

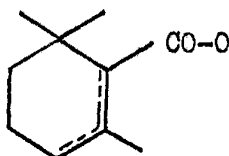
con derivados de ciclogeraniolo de la fórmula

20



y que contienen un enlace doble en una de las posiciones representadas por las líneas de trazos, en los que R representa un grupo saliente, tal como halógeno, -O-alquilo, -O-arilo, -O-CO-R',

25



30

(donde las líneas de trazos tienen el mismo significado que antes) o -OME (donde R' representa un radical hidro-

377484



1 carburo alifático o aromático, como metilo, etilo, o fenilo y ME representa un metal, como un metal alcalino o alcalino-térreo, por ejemplo Na, Li o Ca).

5 2. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de fórmula III es el propenilo de litio y el derivado de fórmula VII es el cloruro o bromuro de ciclogeraniilo o ciclogeraniato de metilo o etilo o ciclogeraniato de litio.

10 3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE CETONAS".

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

15

Madrid, 13 de Marzo de 1.970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30