

377485



SECCION TECNICA
REGISTRACION DE
CLASE C-07
SOLICITANTE C

377485

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

COMO DIVISIONAL DE LA SOLICITUD DE PATENTE
Nº 359.994.

SOLICITANTE: FIRMENICH & CIE.

RESIDENCIA: 1211 GENEVE 8, Suiza

ENUNCIADO: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE CE
TONAS".

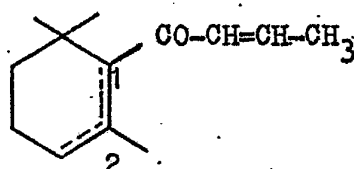
Prioridad: Patente Suiza n.º 16309/68 del 1-11-68

377485



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

Las cetonas de este invento tienen la fórmula



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-ciclohexeno.

20 Hemos descubierto que los compuestos de la fórmula Ib tienen propiedades organolépticas particularmente interesantes y valiosas y, en consecuencia, resultan útiles como fragancias en la industria del perfume, como ingredientes 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 incluir también productos tales como café, té y chocolate. En particular, las nuevas cetonas pueden usarse como ingredientes odoríferos en perfumes concentrados o diluídos y en productos perfumados tales como jabones, detergentes, productos cosméticos, ceras y cualquier otro producto que pueda per-

25

30

377485n3



1 fumar para darle mayor atractivo comercial. 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 esen-
5 cia de rosa y otras.

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
15 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 ro-
20 jos.

Las proporciones en que pueden usarse las nuevas
cetonas para producir efectos odoríferos deseables varían
dentro de amplios límites. En la preparación de composi-
ciones de perfume, por ejemplo, pueden obtenerse efectos
25 interesantes con proporciones tan bajas como 0,05 % aproxi-
madamente a 1 % aproximadamente del peso total de una com-
posición de perfume. Según los efectos odoríferos específi-
cos que se desean, la proporción de las cetonas puede au-
mentarse hasta un 10 % o aún más.

30 Cuando las nuevas cetonas se usan como agentes sa-

377485



1

poríferos o aditivos para modificar las propiedades organolépticas de los alimentos, los piensos para animales, las bebidas, los preparados farmacéuticos y los productos de tabaco, se las puede utilizar en proporciones que también

5

varían dentro de amplios límites. Por ejemplo se logran efectos saporíferos notables utilizando las cetonas en proporciones de 0,1 ppm aproximadamente a 10 ppm aproximadamente. Sin embargo, estas proporciones pueden aumentarse hasta pasar de 10 ppm y llegar hasta unos 100 ppm, para lograr

10

efectos saporíferos especiales. En la preparación de composiciones saporíferas por mezcla de las nuevas cetonas con otros productos aromáticos, dichas cetonas pueden usarse, por ejemplo, en proporciones de 0,1 % aproximadamente a

15

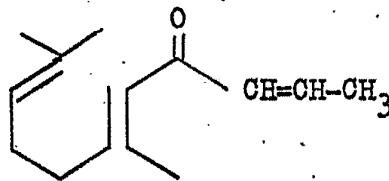
15 % aproximadamente del peso total de la composición saporífera. En muchos casos dan los resultados deseados proporciones medias de 1 % aproximadamente a 10 % aproximadamente, en peso.

20

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 cetonas según los efectos odoríferos o saporíferos específicos que hayan de crearse.

25

Según el invento, las cetonas de la fórmula Ib puede prepararse por un método que consiste en ciclar el respectivo "pseudo" compuesto de fórmula



VIII

30

377485

113



1 por medio de un agente ácido de ciclación. La ciclación
puede llevarse a cabo en las mismas condiciones, bien co-
nocidas, que se usan para ciclar compuestos 1,5-diénicos,
por ejemplo para ciclar citral a ciclocitral, o ácido
5 geránico a ácido ciclogeránico, o pseudoionona a ionona
(véase, por ejemplo, P.Z. Bedoukian, Perfumery and Fla-
vouring Synthetics, Elsevier Publ. Company, Nueva York,
1967). Cuando se usan agentes ciclantes tales como los
ácidos protónicos (por ejemplo, H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 y otros
10 ácidos fuertes) para efectuar la ciclación, la cetona Ib
resultante tiene generalmente la estructura beta, es de-
cir, con el enlace doble en el anillo conjugado con el gru-
po ceto (posición 1 del anillo). Cuando se usan en la ci-
clación agentes ciclantes como los ácidos de Lewis, por
15 ejemplo eterato de trifluoruro bórico, la cetona Ib resul-
tante tiene generalmente la estructura alfa, es decir, con
el enlace doble en la posición 2 del anillo.

En el procedimiento anterior, la "pseudo"-cetona
VIII, que es un compuesto nuevo, puede prepararse con faci-
20 lidad haciendo reaccionar citral y bromuro de propenil-
magnesio según las condiciones de las reacciones de Grig-
nard y oxidando a continuación con un agente oxidante el
alcohol resultante. Como agentes oxidantes pueden emplearse
carbonato argéntico en presencia de tierra de diatomeas,
25 derivados oxigenados de elementos de transición, tales como
el cromo o el manganeso, catalizadores de deshidratación
como el cobre o la plata o bien oxígeno gaseoso (puro o
atmosférico) en presencia de activadores, como por ejemplo
iniciadores convencionales de radicales libres. Los deriva-
30 dos oxigenados idóneos del cromo y el manganeso comprenden,

377485

U3



1 por ejemplo, CrO_3 o ácido crómico, MnO_2 o permanganatos.
De preferencia se usan el trióxido de cromo y el dióxido
de manganeso (véase por ejemplo, J. Org. Chem. 26, 4814,
1961). El MnO_2 es un agente oxidante barato, que puede
5 usarse a la temperatura ambiente en un disolvente inerte,
como el pentano o el hexano.

Los siguientes ejemplos ilustran el invento.

EJEMPLO 1

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

10 a) 6,10-Dimetil-4-hidroxi-2,5,9-undecatrieno

Bajo nitrógeno, se suspendieron en 250 cc de tetra-
hidrofurano seco, 12 g de limaduras de magnesio. A una tem-
peratura comprendida entre 60 y 65°, se añadieron gota a
gota 60 g de 1-bromopropeno disueltos en 50 cc de tetra-
15 hidrofurano. Durante la adición, para evitar la fuga de
1-bromopropeno, se enfrió a una temperatura de -40 a -50°
el condensador de reflujo aplicado al matraz de reacción.
Cuando todo el magnesio hubo reaccionado, se enfrió la mez-
cla hasta 20° y, refrigerando, se añadieron gota a gota
20 76 g de citral. Después de dejar en reposo durante la no-
che, se vertió la mezcla sobre 1,5 litros de NH_4Cl acuoso
concentrado, a 0°, se extrajo la mezcla con éter por tres
veces y los extractos etéreos, combinados, se trataron de
la manera ordinaria. Después de destilación, se obtuvo
25 6,10-dimetil-4-hidroxi-2,6,9-undecatrieno, de punto de
ebullición 70°/0,1 Torr, en forma de un líquido con las
constantes siguientes: $n_D^{20} = 1,4950$; $d_4^{20} = 0,9145$.

b) 6,10-Dimetil-4-oxo-2,5,9-undecatrieno-undecatrieno

Se agitaron a 20-25°, durante 2 días, 60 g del al-
30 cohól preparado según el párrafo a) anterior, 700 g de

377485



1 MnO₂ y 1800 cc de CH₂Cl₂. Después de filtrar y evaporar,
la destilación del residuo dio 49 g de cetona bruta, de
punto de ebullición 70-75°/0,1 Torr, que se purificó por
cromatografía en fase de vapor utilizando una columna de
5 "20 M Carbowax" y soporte de helio, a 140°. $n_D^{20} = 1,5041$;
 $d_4^{20} = 0,8958$.

c) Ciclación del 6,10-dimetil-4-oxo-2,5,9-undecatrieno

10 Se calentó en reflujo una mezcla de 10 g de la ce-
tona preparada por el método del párrafo b) anterior,
100 cc de benceno y 1 g de eterato de trifluoruro bórico,
hasta que el análisis cromatográfico de una muestra en fa-
se de vapor mostró que había desaparecido prácticamente
todo el material de partida. Se enfrió entonces la solución
15 y se agitó con agua de hielo, se separó la capa orgánica
y se trató de la manera ordinaria. La destilación del re-
siduo de la evaporación dio, con un 50 % de rendimiento,
trans-2,6,6-trimetil-1-crotonil-2-ciclohexeno de 60 % apro-
ximadamente de pureza, según reveló el análisis cromato-
gráfico en fase de vapor.

20 EJEMPLO 2

Composición de perfume del tipo Chipre

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

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



377485

3 MAR 1970

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

* en ftalato de dietilo.

25 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.

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

- 9 -
377485¹³ MAR



EJEMPLO 3

Composición de perfume del tipo floral

Se preparó una composición de tipo floral mezclando los ingredientes siguientes (partes en peso):

5	Decanal, solución al 10 % +	1
	Undecanal, solución al 10 % +	2
	Aldehído láurico, solución al 10 % +	1
	Aldehído metilnonilacético, solución al 10 % +	0,5
10	Lirio de los valles sintético	16,5
	Lila sintética	3
	Rosa sintética	7
	Jazmín sintético	12
	Bergamota	6
15	Tarragona, solución al 10 % +	3
	Ylang extra	9
	Clavel sintético	6
	Metilionona	6
	Acetato de vetiverilo	4
20	Santalol	2
	Musgo de encina decolorado, absoluto, solución al 10 % +	3
	Civeta natural desengrasada, solución al 10 % +	3
	Lirio absoluto, solución al 1 % +	2
25	Flores de azahar, absoluto, solución al 10 % +	2
	Jazmín absoluto	2
	Rosa absoluta	1
	Cetona almizclada	4
	Acetato de triclorometilfenilcarbinilo	2
30	Resina de tolú incolora, absoluta, solución al 10 %	1,5

+ en ftalato de dietilo.

377485 43



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 riqueza
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
30	Salicilato de feniletilo	0,5

+ en ftalato de dietilo.



377485

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
Esencia de naranja	45
Butirato de etilo	75
Acetato de etilo	185
Acetato de amilo	185
Esencia de limón	<u>415</u>
Total	990

15

20

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



377485

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.

25 EJEMPLO 6

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):

377485 N3



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	445
	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 "redondo"

30



377485

Nº 3 MBD

1

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):

10

a) Vino rojo, 0,2 a 1 ppm,

b) Jarabe de frambuesa, 0,3 a 0,6 ppm (respecto al jarabe diluido),

c) Miel, 0,5 a 1 ppm.

15

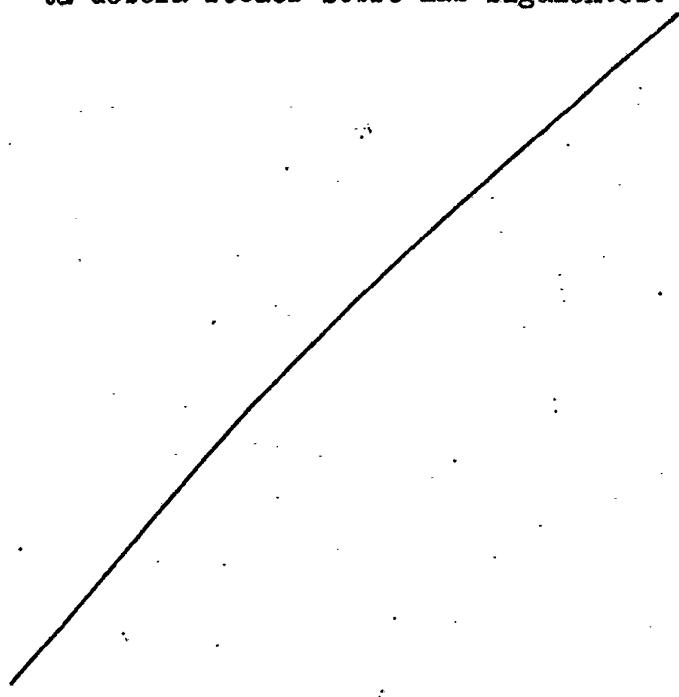
En los casos a), b) y c) el bouquet de los géneros resultó marcadamente mejorado. En a), mejoró también el aspecto frutoso y en c) se realzó todavía más la nota floral. En b) se advirtió una nota de fruta cocida.

20

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

25

30



377485¹³ MAR.

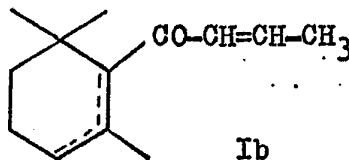


REIVINDICACIONES

1

1. Un método para la preparación de cetonas de fórmula

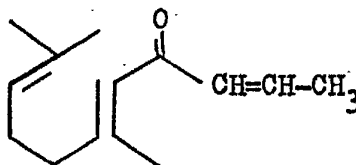
5



10

y que contienen un enlace doble en una de las posiciones representadas por las líneas de trazos, caracterizado por ciclar, un "pseudo" compuesto de fórmula

15



25

calentando a reflujo en presencia de un agente ácido de ciclación y de un disolvente inerte.

20

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que el agente de ciclación es un ácido protónico.

3. Un método según la Reivindicación 1, en el que el agente de ciclación es un ácido de Lewis.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

30

"UN METODO PARA LA PREPARACION DE CETONAS".

377485



1

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

5

Madrid, 13 de Marzo de 1970

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

30