

ANULADO



PROHIBIDA: LA CONSULTA
Y LA EXPEDICIÓN DE COPIAS
Y CERTIFICACIONES.

Ref. 6510/35

386856

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C</u> <u>07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

C11 B

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA COMBINACION DE ISOMEROS", a favor de la firma suiza L. GIVAUDAN & CIE. S.A., residente en VERNIER-GENEVE (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los nitrilos del ácido cinámico, del ácido 7-dimetil-2,6-octadienoico y del ácido trans-2-nonenico han sido anunciados como dotados de cualidades odorantes. Hasta aquí, no se conocían nitrilos de isoalquenilciclohexenilo que tuvieran propiedades útiles para los perfumistas. No obstante, se ha descubierto que varios nitrilos de isoalquenilciclohexenilo, a pesar de tener olores perceptibles, no presentan cualidades odorantes que sean útiles en el arte de la composición de perfumes.

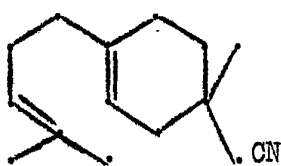
10.

A tenor de este invento, se proporciona un nuevo

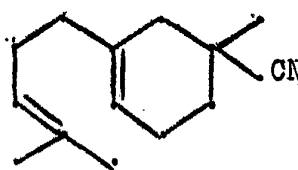


aducto de mirceno y metaacrilonitrilo que tiene olor floral suave, la cual no habia sido observada antes en ningún nitrilo. El aducto es una mezcla de isómeros de las fórmulas Ia y Ib:

5.



Ia



Ib

10.

El nuevo aducto tiene notable estabilidad frente a la luz y al aire, y esta estabilidad, combinada con su carencia de color, lo hace útil como base para perfumes. El nuevo aducto de este invento se produce haciendo reaccionar los componentes a temperaturas elevadas en un sistema cerrado.

15.

El mirceno y el metaacrilonitrilo se cargan, por ejemplo, en una autoclave con una pizca de un supresor de radicales libres (como hidroquinona o similares). Pueden utilizarse proporciones equimolares, un exceso de mirceno o un

20.

exceso de metaacrilonitrilo. Para los fines de producción en gran escala, se prefiere utilizar un exceso de metaacrilonitrilo, porque este reactivo es más barato. No obstante, ello no afecta gran cosa al progreso de la reacción y el uso del exceso de metaacrilonitrilono es en absoluto crítico. Aunque

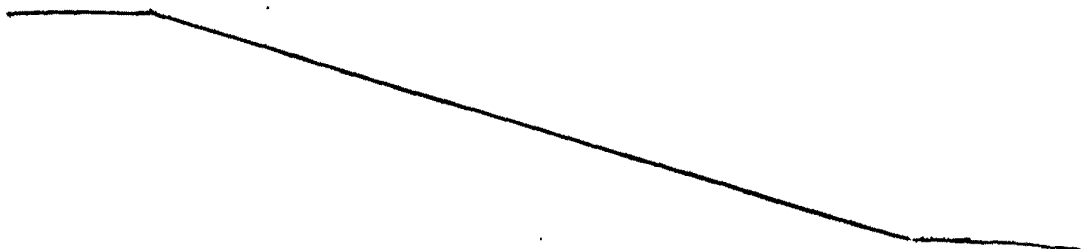


la reacción puede efectuarse en cualquier disolvente inerte para la reacción, por ejemplo en disolventes hidrocarbúricos como el hexano, el benceno, el tolueno, el xileno, etc., se prefiere efectuar la reacción en ausencia de disolvente.

5. El recipiente para la reacción se purga de oxígeno, de conveniencia cargando la cavidad sobrenadante con un gas inerte para la reacción (como el nitrógeno), a presión, por ejemplo, de 1,3 atmósferas y soltando la presión de unas 2 a unas 4 veces. Dada la volatilidad de los reactivos, no debe emplearse vacío para eliminar el aire.

10. Luego se calienta la mezcla reaccional a temperatura de unos 50° a unos 300°C, lo que hace que se establezca una presión inicial de 2 a 3,4 atmósferas. No obstante, se prefiere actuar a temperatura de 125 a 165°C y con presión de unas 2 a unas 2,7 atmósferas. La presión real que se cree dependerá de la cantidad de los reactivos cargados. La reacción se prosigue hasta completarla, lo que implica un período de tiempo de 1 hora aproximadamente a 30 horas aproximadamente según la temperatura y la proporción de los reactivos cargados. El progreso de la reacción puede seguirse por cromatografía líquida de gases, de conveniencia utilizando una columna SE 30 a 225°C.

20. Terminada la reacción, puede enfriarse la autoclave y separarse de los materiales de partida no reaccionados el producto de la reacción, por destilación en vacío bajo. Se prefiere utilizar un vacío de bomba de agua, es decir, un vacío





entre 10 y 20 mm de Hg. Después de apartar los materiales de partida no reaccionados, se purifica el residuo todavía por destilación. Se prefiere destilar valiéndose de una columna de fraccionamiento, a ser posible una columna empacada con

5. hélices de vidrio y en vacío moderado, es decir, un vacío entre 1 y 0,1 mm de Hg, aproximadamente.

El producto de este invento tiene un olor floral como el del nasturcio, inesperado e insólito, de gran interés para los compositores de perfumería. El producto tiene utilidad

10. como base para perfumería. Utilizando este producto, el experto en el arte de la composición perfumística tiene a su alcance diversas composiciones. Sin embargo, con fines ejemplificativos y sin ánimo de limitación, se expone en la Tabla I que sigue una composición típica que utiliza los productos de este invento.
- 15.

TABLA I

	<u>partes en peso</u>
Esencia de bergamora	125
Cumarina al 10% en DEP ⁺	13
20. Geraniol	50
Goma de bálsamo del Perú	25
Beta-ionona	13
Esencia de Lima	62
Linalol	75
25. Acetato de linalilo	125



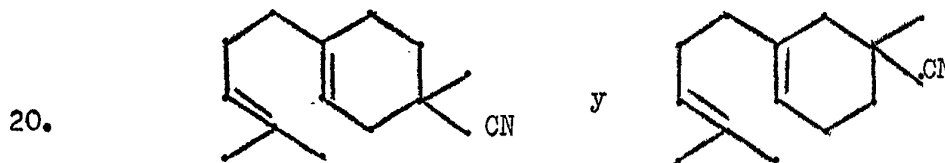
	<u>partes en peso</u>
Esencia de naranja dulce	75
Isocamfilciclohexanol	125
5. 1,1,4,4-Tetrametil-6-etil-7-acetil- -1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	37
Ylang Borbón	25
Mezcla de 3-ciano-3-metil- y 4-ciano- -4-metil-1-(4-metil-3-pentenil)-ciclo hexeno	250
	<u>1000.</u>

10. El nuevo producto de este invento se sometió a ensayo acelerado para comprobar la estabilidad.

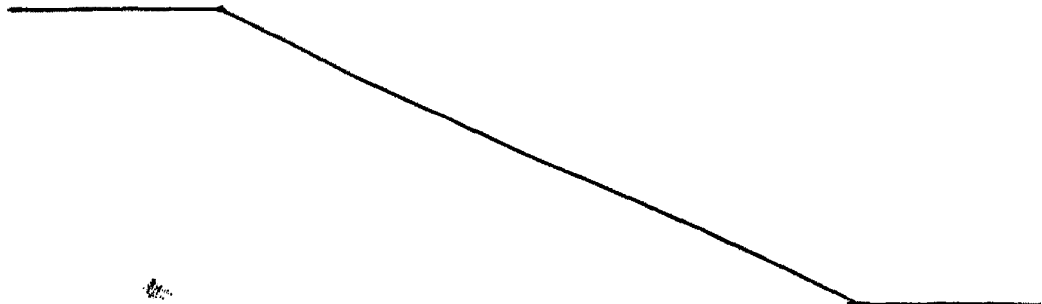
Se expusieron las muestras al aire, a 100°C, por 23 horas. Los resultados están resumidos en la Tabla II que sigue y demuestran estabilidad buena.

15. TABLA II

Mezcla de



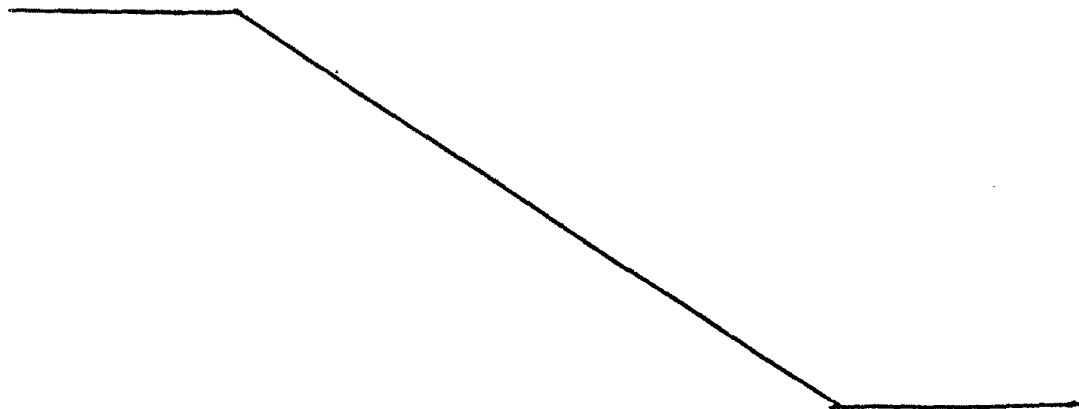
Olor: floral suave.





EJEMPLO I

- En una autoclave de acero inoxidable y 1 litro de capacidad, provista de agitador y de manómetro con lectura hasta 20 atmósferas, se carga una mezcla de 426 g de mirceno,
5. 178 g de metaacrilonitrilo y una pizca de hidroquinona. Se aplica presión de nitrógeno y se la suelta tres veces. Se calienta la mezcla a temperatura de 150°C y con buena agitación por 8 horas. Se sigue el progreso de la reacción por cromatografía líquida de gases en una columna SE 30 a 225°C. Se
 10. enfría la autoclave y se retira la mezcla reaccional. Se destila esta mezcla en vacío de bomba de agua, para eliminar los materiales de partida que no han reaccionado, y luego se destila el residuo en una columna fraccionadora de 15,25 cm, empacada de hélices de vidrio, para obtener el aducto deseado,
 15. constituido por 3-ciano-3-metil- y 4-ciano-4-metil-1-(4-metil-3-pentenil)-ciclohexeno, de punto de ebullición 103° (0,5 mm de Hg). Rendimiento, 249 g (64% respecto al mirceno no recuperado); $n_D^{20} = 1,4826$; cromatograma de fase de vapor homogéneo en SE 30 a 225°C (97% de pureza); espectro infrarrojo: 3,50,
 20. 4,50, 60,2, 6,97, 71,31 y 7,33 micras,





NMR	4.60 τ	(1 protón olefínico)
	4.90 τ	(1 protón olefínico)
	8.30 τ	} $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
	8.35 τ	
5.	8.60 τ	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{matrix}$

El ulterior análisis por cromatografía líquida de gases indica que el producto contiene dos componentes en la relación de 35 a 65 aproximadamente.

Se efectuó una evaluación de la utilidad para los compositores de perfumería, comparando el producto de este invento con nitrilos de ciclohexenilo ^{de} estructura afín que se derivan de reacciones de Diels-Alder del mirreno (compuestos II y III) y del aloecimeno (compuestos IV → VI) y el respectivo nitrilo insaturado. El resultado sorprendente de esta comparación fue que, mientras todos los productos tenían olor, únicamente uno, el de este invento, presentaba olor de naturaleza e intensidad tales como para ser útil a los compositores de perfumería.

Dichos resultados se resumen en la Tabla III que sigue

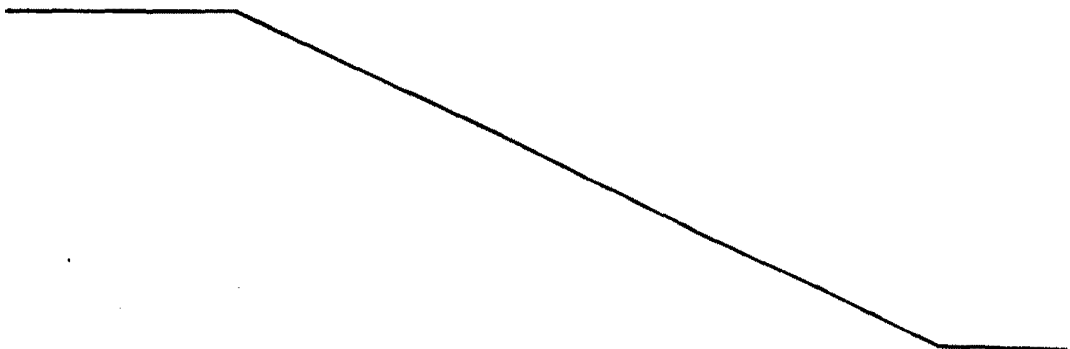




TABLA III

Evaluación para los perfumistas

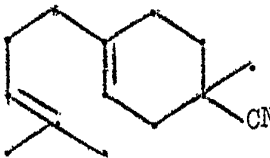
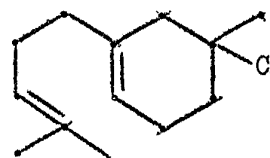
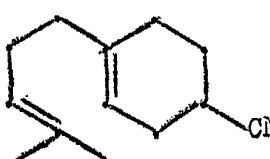
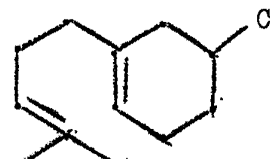
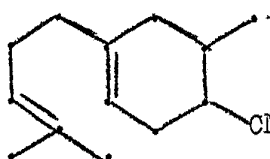
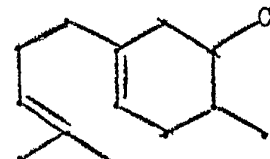
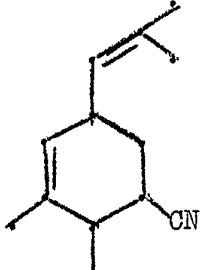
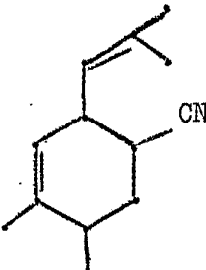
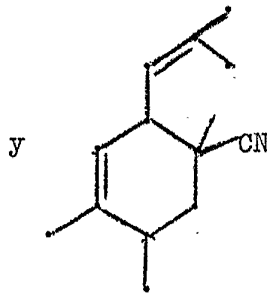
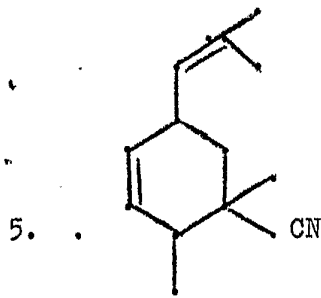
5.		y		Olór floral de masturcio, insólito y de mucho interés en perfumería.
10.		y		Olór floral oleoso corriente, sin ningún valor en perfumería.
15.		y		Olór especiado-fenólico, sin valor en perfumería.
20.		y		Olór especiado débil, sin valor en perfumería.
			IV	



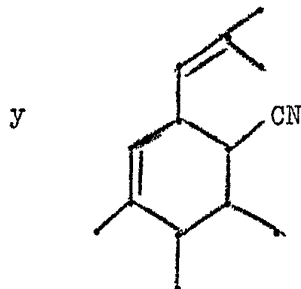
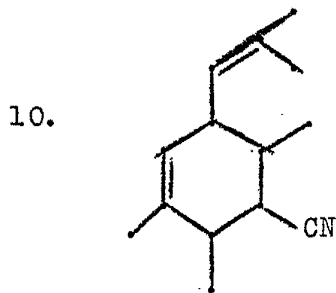
Tabla III (continuación)

Evaluación para los perfumistas



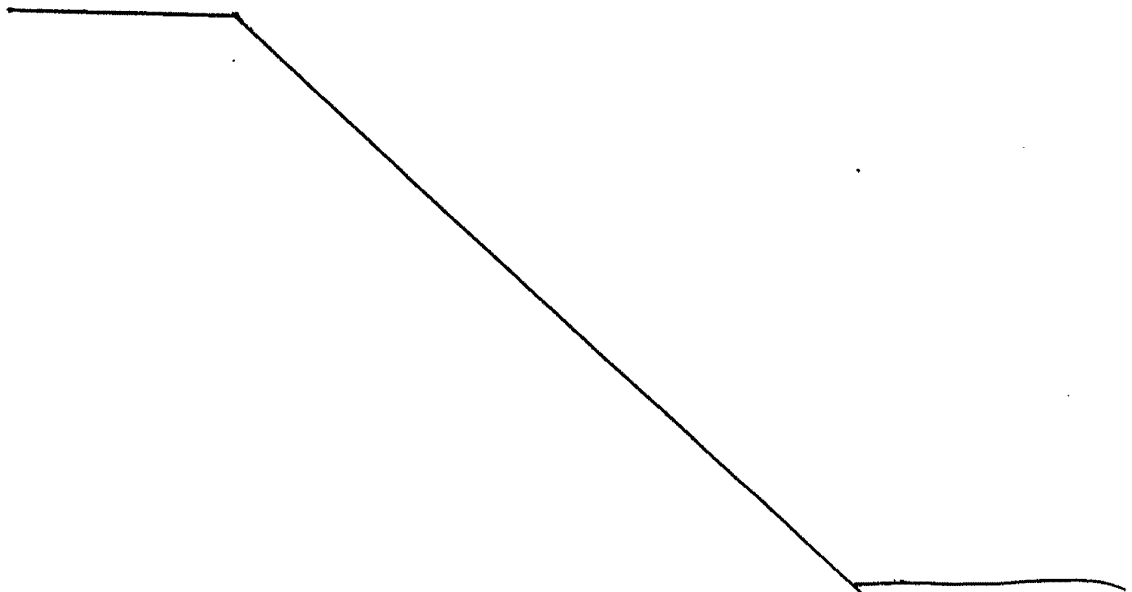
Olor débil de regaliz, sin valor en perfumería.

V



Olor débil de chamusquina, sin valor en perfumería.

VI

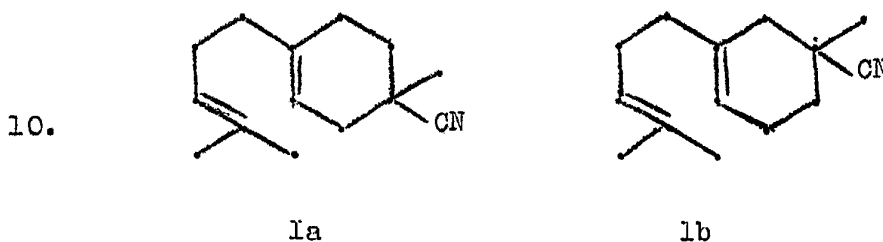




N O T A

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 888.956 del 29.12.69:

5. 1. Un procedimiento para la preparación de una combinación de isómeros de las fórmulas Ia y Ib:



caracterizado por hacerse reaccionar mirceno y metacrilonitrilo a temperaturas elevadas en un sistema cerrado:

15. 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en el que el intervalo de temperatura es de unos 50°C a unos 300°C y el proceso se efectúa con un intervalo de presión desde unas 2 atmósferas hasta unos 3,4 atmósferas.

20. 3. Un procedimiento para la preparación de una combinación de isómeros.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 hojas foliadas y escritas a

ME



critas a máquina por una sola cara:

Madrid, a 28 de Diciembre de 1970

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

~~_____~~
Firmado: JOSE F. NIETO

of E