

419672



Ref. 6510/98

419672

Int. Cl.: C07C

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

F.C. 27-8-75

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CETONAS CICLOALIFATICAS" a favor de la firma suiza L. GIVAUDAN & CIE. S.A., residente en 1214 Vernior, Geneve (Suiza).

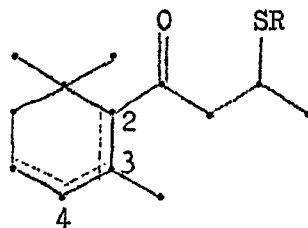
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a cetonas cicloalifáticas. Más particularmente, el invento se refiere a cetonas cicloalifáticas, a un procedimiento para su preparación y a composiciones odorantes y/o saporificantes que las contienen. El invento atañe también a un método para impartir un olor y/o un sabor a materiales por medio de dichas cetonas.

Las cetonas cicloalifáticas proporcionadas por este invento tienen la fórmula general:

10.



(I)

419672



donde

R representa un átomo de hidrógeno o el grupo acetílico

5. y las líneas de trazos denotan un enlace doble en la posición 2 o 3 o bien enlaces dobles en cada una de las posiciones 2 y 4.

10. Las cetonas cicloalifáticas de la fórmula I tienen propiedades odorantes y/o saporificantes particulares y de consiguiente pueden utilizarse en composiciones odorantes y/o saporificantes, en especial las que tienen notas de baya, frutales y/o florales.

15. Sorprendentemente se ha descubierto que la 4-[1,1,3-trimetil-3-ciclohexen-2-il]-2-acetilmercapto-butanona-4 tiene, por ejemplo, marcado aroma de zumo de frambuesa con un dejo ligeramente amargo. La 4-[1,1,3-trimetil-2-ciclohexen-2-il]-2-mercapto-butanona-4 tiene carácter frutoso, con un grato aroma extrínseco reminiscente de las frambuesas y los albaricoques. El aroma frutoso de la 4-[1,1,3-trimetil-2-ciclohexen-2-il]-2-acetilmercapto-
20. butanona-4 es reminiscente de los albaricoques y especialmente del dejo ligeramente amargo de las frutas verdes. La 4-[1,1,3-trimetil-3-ciclohexen-2-il]-2-mercapto-butanona-4 tiene carácter generalmente frutoso, con nota ácida ligeramente astringente.

25. Las cetonas cicloalifáticas de la fórmula I pueden usarse en la preparación de aromas frutales de alta calidad para la alimentación (por ejemplo, bebidas lácteas, yogur, etc.), golosinas (por ejemplo, productos de confitería, como los dulces) bebidas (por ejemplo,

419672 16



agua de mesa, agua mineral, etc.) en virtud de sus interesantes propiedades de aroma. Sus marcadas propiedades aromáticas permiten usarlas en concentraciones bajas; por ejemplo, en la escala de 0,1 ppm a 10 ppm, y preferentemente en la escala de 1 a 10 ppm.

5. Por ejemplo, una adición de 5 ppm de una de las cetonas cicloalifáticas mencionadas antes a un zumo de piña de los corrientes en el comercio intensifica de manera asombrosa la nota inherente de fruta madura, recién cosechada, y se refuerzan las propiedades astringentes del zumo de fruta.

10. Con la adición de 5 ppm de 4-[1,1,3-trimetil-2-ciclohexen-2-il]-2-mercapto-butanona-4, de 4-[1,1,3-trimetil-3-ciclohexen-2-il]-2-mercapto-butanona-4 o de 15. 4-[1,1,3-trimetil-3-ciclohexen-2-il]-2-cetilmercapto-butanona-4 a zumos de frambuesa de los corrientes en el comercio se intensifica claramente en estos productos el carácter sabroso típico de las frambuesas maduras, frescas. La adición de 2 ppm de 4-[1,1,3-trimetil-3-ciclohexen-2-il]-20. 2-acetilmercapto-butanona-4 a un zumo de albaricoque de los corrientes en el comercio intensifica su nota frutal y suprime de manera deseable la nota floral inherente del zumo no tratado.

25. Las cetonas cicloalifáticas de la fórmula I despliegan también propiedades favorables en las composiciones odorantes; por ejemplo, en las composiciones de nota floral, en las cuales tienen la capacidad de modificar la fragancia de manera aceptable. Por consiguiente, se las puede usar como odorantes para la preparación de perfumes,

419672

16



especialmente los que tienen notas leñosas y florales, en cuyo caso la cantidad presente puede hallarse en la escala de 0,001 a 5% en peso aproximadamente, y de preferencia en la escala de 0,01 a 1% en peso aproximadamente.

5. Tales composiciones odorantes pueden utilizarse, no solamente como perfumes genuinos, sino también como bases para la perfumería de productos tales como detergentes sólidos y líquidos, agentes de lavados sintéticos, aerosoles y artículos cosméticos de todos tipos (por ejemplo, jabones, lociones, cremas, etc.). Además, las cetonas cicloalifáticas de la fórmula I muestran también excelente tenacidad.

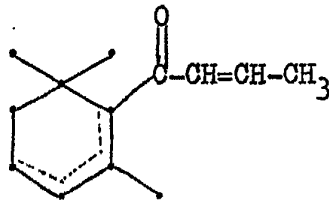
Las propiedades odorantes de las diversas cetonas cicloalifáticas de la fórmula I son:

15. 4-[1,1,3-trimetil-2-ciclohexen-2-il]-2-mercapto-butanona-4 : nota leñosa-frutal de gran intensidad, reminiscente del eucalipto y del mango
20. 4-[1,1,3-trimetil-3-ciclohexen-2-il]-2-mercapto-butanona-4 : carácter frutoso con nota floral, reminiscente del anís y de los albaricoques, y ligeramente animal (castóreo)
25. 4-[1,1,3-trimetil-2-ciclohexen-2-il]-2-acetilmercapto-butanona-4 : fondo dulce, gratamente frutoso, reminiscente de las frambuesas muy maduras
25. 4-[1,1,3-trimetil-3-ciclohexen-2-il]-2-acetilmercapto-butanona-4 : nota dulce predominante, grasa, ligeramente frutosa, reminiscente de los albari-



coques y los melocotones  
maduros.

5. Según el procedimiento establecido por este  
invento, las cetonas cicloalifáticas de la fórmula I se  
preparan haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula  
general



(II)

10.

donde las líneas de trazos tienen el significado que se les  
ha asignado antes,  
con un compuesto de la fórmula general

HSR

(III)

15.

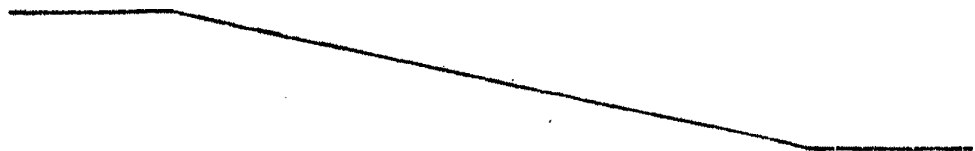
donde

R tiene el mismo significado que se le ha atribuido  
antes;

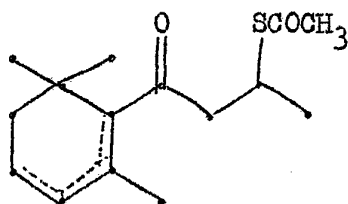
20.

o bien, para la preparación de una cetona cicloalifática de  
la fórmula I en la que R represente un átomo de hidrógeno,  
reemplazando el grupo acetílico, en un compuesto correspon-  
diente de la fórmula I en que R represente el grupo acetí-  
lico, por un átomo de hidrógeno.

Las cetonas cicloalifáticas de la fórmula ge-  
neral



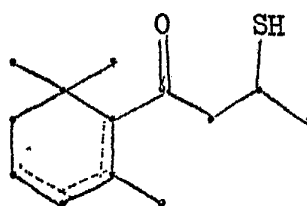
419672



(Ia)

5. donde las líneas de trazos tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,
10. pueden por lo tanto prepararse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula II con ácido tioacético, de conveniencia en presencia de un catalizador que suscite la formación de radicales. Catalizadores de esta índole son, por ejemplo, el azo-diiso-butironitrilo, el ascaridol o los peróxidos. La reacción puede también ser iniciada por la acción de radiaciones de luz ultravioleta o del espectro visible. La reacción se lleva a cabo convenientemente a temperatura
15. entre 0°C y 150°C aproximadamente (por ejemplo, alrededor de 100°C).

Las cetonas cicloalifáticas de la fórmula general



(Ib)

20. donde las líneas de trazos tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,
25. pueden, como ya se ha dicho precedentemente, prepararse, o bien por reacción de un compuesto de la fórmula II con sulfuro de hidrógeno, o bien escindiendo un éster de la fórmula Ia, en conveniencia en condiciones ácidas o suave-

419672 160



mente alcalinas.

- La reacción de un compuesto de la fórmula II con sulfuro de hidrógeno se realiza convenientemente en presencia de una base, como un hidróxido de metal alcalino
5. (por ejemplo, hidróxido sódico o hidróxido potásico), un hidróxido de metal alcalinotérreo (por ejemplo, hidróxido cálcico), una base orgánica, como una amina (por ejemplo, una dialquilamina, como la dietilamina, o una trialquilamina, como la trietilamina) o una amina heterocíclica
10. (por ejemplo, la piperidina). En calidad de disolvente puede usarse, por ejemplo, etanol o, en especial, dimetoxietano. La reacción puede efectuarse a temperatura entre 0°C y 100°C aproximadamente, y de preferencia alrededor de 40°C-60°C. La reacción puede realizarse con presión normal
15. o, de conveniencia, con presión alta (es decir, en recipiente cerrado), dado que la reacción se acompaña de reducción del volumen.

- El escindimiento ácido de un éster de la fórmula Ib se realiza convenientemente en presencia de un
20. ácido de Lewis, como el trifluoruro de boro o el tricloruro de boro. En calidad de disolvente pueden usarse, por ejemplo, el metanol o el éter. Este escindimiento ácido puede realizarse a temperatura entre unos -20°C y 100°C, y preferentemente a temperatura entre 10°C y 50°C. La presión
25. no es crítica, pero por motivos de conveniencia el escindimiento ácido se realiza preferentemente con presión normal. El escindimiento del éster puede efectuarse también en condiciones ligeramente alcalinas. Bases apropiadas para este fin son los hidróxidos de metal alcalino (por ejemplo



- el hidróxido sódico o el potásico), los hidróxidos de metal alcalinotérreo (por ejemplo, el hidróxido cálcico), los carbonatos de metal alcalino (por ejemplo, el carbonato sódico), los bicarbonatos de metal alcalino (por ejemplo, el bicarbonato sódico), etc. Como disolvente puede usarse un alcohol superior (por ejemplo, metanol o etanol), agua o mezclas respectivas. El escindimiento alcalino puede realizarse a temperatura entre 0°C y 100°C aproximadamente, y de preferencia entre 40°C y 60°C.
5. La presión no es crítica, pero el escindimiento alcalino se realiza de preferencia con presión normal.

Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento establecido por este invento.

Ejemplo 1

15. Se disuelve 1 g de 1,1,3-trimetil-2-crotonil-ciclohexeno-3 (alfa-damascona) en 2 g de ácido tioacético y se calienta la solución a 95°C por 30 minutos. Luego se enfría la mezcla hasta la temperatura del ambiente y se destila en vacío el exceso de ácido tioacético. El producto
20. bruto (1,08 g) se destila en un tubo de bolas. Se obtienen así 0,91 g de 4-[1,1,3-trimetil-3-ciclohexen-2-il]-2-abetilmercapto-butanona-4, de punto de ebullición 98°C/0,01 mm de Hg.

Ejemplo 2

25. Se disuelve 1 g de 1,1,3-trimetil-2-crotonil-ciclohexeno-2 (beta-damascona) en 2 g de ácido tioacético y se calienta la solución a 95°C por 60 minutos. Luego se enfría la mezcla hasta la temperatura del ambiente y se destila el exceso de ácido tioacético. El producto bruto



(1,12 g) se destila en un tubo de bolas. Se obtienen así 0,89 g de 4-[1,1,3-trimetil-2-ciclohexen-2-il]-2-acetil-mercaptop-butanona-4, de punto de ebullición 93°C/0,01 mm de Hg.

5.

Ejemplo 3

Se tratan 132,8 mg de 1,1,3-trimetil-2-crotonoil-ciclohexadieno-2,4 (damascenona) con 1 cc de ácido tioacético, con lo que se produce ligero calentamiento de la mezcla. Se deja reposar la solución por una hora a la temperatura del ambiente, se evapora de la mezcla a 30°C/10 mm de Hg el exceso de ácido tioacético y se destila en un tubo de bolas el residuo que queda. Se obtienen 109 mg de 4-[1,1,3-trimetil-2,4-ciclohexadien-2-il]-2-acetomercaptop-butanona-4, de punto de ebullición 125°C/0,05 mm de Hg.

10.

15.

Ejemplo 4

a) Se añaden 1,5 g de 1,1,3-trimetil-2-crotonil-ciclohexeno-3 a una solución de 0,5 g de hidróxido potásico en 5 cc de etanol absoluto y se enfría la mezcla hasta -75°C. A esta temperatura, se condensan en ella 40 cc de sulfuro de hidrógeno. Se deja la mezcla en una autoclave previamente enfriada y se calienta la autoclave a 50°C por una hora. Luego se enfría la mezcla y se evapora el exceso de sulfuro de hidrógeno. Se recoge la mezcla en éter, se lava la solución etérea, neutramente, con solución de cloruro sódico y se la seca sobre sulfato sódico. La 4-[1,1,3-trimetil-3-ciclohexen-2-il]-2-mercaptop-butanona-4 bruta que queda después de la destilación del éter se destila en un tubo de bolas. El punto de ebullición del producto es de 75°C/0,01 mm de Hg.

20.

25.

b) De manera análoga a la descrita en el apartado a),



a partir de 1,1,3-trimetil-2-crotonoil-ciclohexeno-2 se obtiene 4-[1,1,3-trimetil-2-ciclohexen-2-il]-2-mercapto-butanona-4, de punto de ebullición 75°C/0,01 mm de Hg.

Ejemplo 5

5. a) Se carga una autoclave con una solución de 1 g de 1,1,3-trimetil-2-crotonil-ciclohexeno-3 en 20 cc de dimetoxietano, saturada con hidróxido potásico y enfriada previamente hasta -70°C. Se condensan luego en la solución 15 cc de sulfuro de hidrógeno, se deja reposar la autoclave a 50°C por 4 horas y a continuación se evapora el exceso de sulfuro de hidrógeno. Se recoge el producto en éter, se lava neutramente la solución etérea y se la evapora. La destilación en alto vacío (75°C/0,03 mm de Hg) de 4-[1,1,3-trimetil-3-ciclohexen-2-il]-2-mercapto-butanona-4, uniforme en la cromatografía gaseosa.

10. b) De manera análoga a la descrita en el apartado a), a partir de 1,1,3-trimetil-2-crotonil-ciclohexeno-2 se obtiene 4-[1,1,3-trimetil-2-ciclohexen-2-il]-2-mercapto-butanona-4, de punto de ebullición 85°C/0,03 mm de Hg.

15. Los ejemplos que siguen muestran composiciones que contienen las cetonas cicloalifáticas proporcionadas por este invento.

Ejemplo A

Composición de nota de fantasía, floral  
y frescamente espaciada

	<u>Partes en peso</u>
25. Jacinto sintético	300
Esencia de agujas de pino Sib.	400
Acetato de bornilo	100

419672

10 00



Partes en peso

	Sandela Givaudan	30
	Oxido de linalol	20
	Esencia de naranja italiana	30
5.	Dimetilacetal de hidratropoaldehído	
	al 10% en ftalato de dietilo.	20
	Aldehido metilnonil-acético al 10%	
	en ftalato de dietilo	15
	Aldehido láurico de C-12 al 10% en	
10.	ftalato de dietilo	15
	Formiato de oxioctalina al 10% en	
	ftalato de dietilo	20
	Resinoide Encens al 50% en ftalato	
	de dietilo	30
15.	1-(1,1,3-trimetil-3-ciclohexen-2-	
	-il)-3-acetiltio-1-butanona al	
	10% en alcohol etílico	<u>20</u>
		1000

20. Por el contenido de 1-(1,1,3-trimetil-3-ciclohexen-2-il)-3-acetiltio-1-butanona, se produce una nota más cálida y plena y la composición resulta más vigorosa.

Ejemplo B

Composición del tipo del jacinto

25.		<u>Partes en peso</u>
	Salicilato de feniletilo	80
	Isobutirato de feniletilo	80
	Cinamato de feniletilo	50
	Formiato de feniletilo	50
	Alcohol feniletílico	280

419672

160



	<u>Partes en peso</u>
Alcohol cinámico sintético	80
Alcohol fenilpropílico	50
Acetato de bencilo	50
5. Hidroxicitronelal	100
Citronelol	50
Eugenol	30
Dimetil-acetal de hidratropropaldehído	15
Esencia de gálbano	15
10. Aldehído fenilacético al 50% en ftalato de dietilo	10
Indol al 10% en ftalato de dietilo	10
Escatol al 1% en ftalato de dietilo	10
1-(1,1,3-trimetil-2-ciclohexen-2-il)- -3-mercapto-1-butanona al 10% en alcohol etílico	40
	<hr style="width: 10%; margin: 0 auto;"/> 1000

20. Por el contenido de 1-(1,1,3-trimetil-2-ciclohexen-2-il)-3-mercapto-1-butanona la composición resulta más natural y más plena.

= . =

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 suiza nº 15189/72 del 17 de Octubre de 1972.

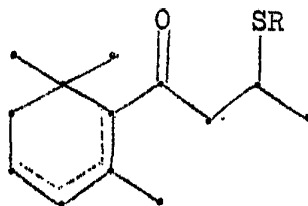
25. 1. Un procedimiento para la preparación de

*ME*

419672



acetona cicloalifáticas de la fórmula general



I

5. donde

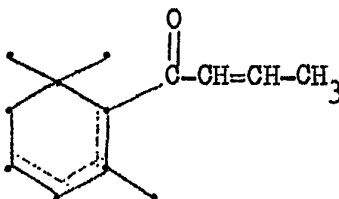
R representa un átomo de hidrógeno o el grupo acetílico

y las líneas de trazos denotan un enlace doble en la posición 2 o 3 o bien enlaces dobles

10.

en cada una de las posiciones 2 y 4,

caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula general



15.

II

con un compuesto de la fórmula general

HSR

III

20.

o bien, para la preparación de una acetona cicloalifática de la fórmula I en la que R represente un átomo de hidrógeno, reemplazarse el grupo acetílico, en un compuesto correspondiente de la fórmula I en que R represente el grupo acetílico, por un átomo de hidrógeno.

25.

2. Un procedimiento como se define en la

ME

419672 160



reivindicación 1, caracterizado por usarse el sulfuro de hidrógeno como compuesto de la fórmula III.

5. 3. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por usarse el ácido tioacético como compuesto de la fórmula III.

10. 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 inclusive, caracterizado porque como componente de partida de fórmula II se seleccionan preferentemente el 1,1,3-trimetil-2-crotonoil-ciclohexeno-2, el 1,1,3-trimetil-2-crotonoil-ciclohexeno-3 y el 1,1,3-trimetil-2-crotonoil-ciclohexadieno-2,4.

5. Un procedimiento para la preparación de acetonas cicloalifáticas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 de Octubre de 1973

JAIME ISERN

P.a. p.p.

Firmado: JOSÉ F. NIETO

ME