



ESPAÑA

12 ES	11 21	NUMERO 434.933	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 21.2.75.	

PATENTE DE INVENCION

13 PRIORIDADES 31 NUMERO 08166/74	32 FECHA 22 de febrero de 1.974.	33 PAIS Inglaterra.
---	-------------------------------------	------------------------

41 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C11B/A24B/A23C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES PERFUMANTES O SAZONANTES.
--

71 SOLICITANTE (S) NAARDEN INTERNATIONAL N.V., entidad holandesa.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Huizerstraatweg 28, NAARDEN, Holanda.
--

72 INVENTOR (ES) Hans J.WILLE, Wilhelmus M.B.KONST y Jan KOS.
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.,
--

28 JUN 1975

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

BO 5143.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES
PERFUMANTES O SAZONANTES.

Solicitante: NAARDEN INTERNATIONAL N.V., entidad holandesa
residente en Huizerstraatweg 28, NAARDEN, Ho-
landa.

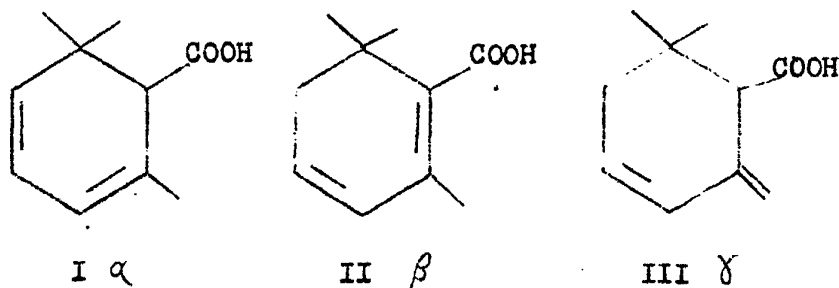
La presente invención se refiere a un procedimiento
para la preparación de nuevos compuestos químicos pa-
ra impartir aroma y sabor.

Se está dedicando una creciente atención a la pre-
paración y utilización de agentes artificiales para per-

fumar y modificar el olor en perfumes y productos perfumados, y a agentes artificiales aromatizantes y modificadores del sabor en los alimentos, bebidas, productos farmacéuticos y el tabaco. Esta atención ha sido estimulada no sólo debido a la inadecuada cantidad disponible de materiales naturales perfumantes y aromatizantes sino, tal vez con mayor importancia, debido a la necesidad de materiales que puedan combinar diversos matices naturales, que se mezclen mejor con otras composiciones perfumantes o aromatizantes, y proporcionen productos aromatizados o perfumados que puedan adaptarse específicamente a un uso determinado, pudiéndose obtener a voluntad. Este último factor confiere una ventaja fundamental a los agentes artificiales para perfumar y aromatizar los alimentos, ya que los productos naturales tales como los aceites esenciales, extractos, concentrados, etc., están sujetos a amplias variaciones debido, a los cambios en la calidad, tipo o tratamiento de la materia prima.

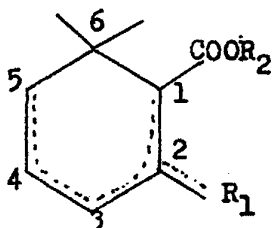
La presente invención trata de los ésteras del ácido safránico y algunos homólogos de los mismos, y de su utilización como agentes para impartir aroma y olor.

El ácido safránico se presenta en tres formas isoméricas, conocidas como el ácido α -, β -, y γ -safránico, que tienen las estructuras I, II, y III, respectivamente.



Para mayor simplicidad cuando se haga referencia a los diversos compuestos de la presente invención, en analogía con los isómeros del ácido safránico, en toda la memoria se utiliza la siguiente nomenclatura:

5



α = enlaces dobles conjugados en las posiciones 2 (endocíclica) y 4;

β = enlaces dobles conjugados en las posiciones 1 y 3;

γ = enlaces dobles conjugados en las posiciones 2 (exocíclicas) y 3.

10

IV- α , - β , ó - γ

El ácido α -safránico se describe en Helv. Chim. Acta 31 (1948) 134.

15

El ácido β -safránico en Berichte 74 (1941) 1242 y los ácidos α - y γ -safránico se mencionan en Helv. Chim. Acta 33 (1950) 1746.

En la literatura se describen igualmente algunos metil y etil ésteres del ácido safránico.

20

- El α -safranato de etilo en Helv. Chim. Acta 31 (1948) 134;

- Los α - y γ -safranatos de metilo y los α - y γ -safranatos de etilo se mencionan en Helv. Chim. Acta 33 (1950) 1746;

25

- El β -safranato de etilo se prepara en Helv. Chim. Acta 38 (1955) 1863;

- El β -safranato de metilo se menciona en Compt. Rend. Ser. C 262, (1966) 1725, en Bull. Soc. Chim. France (1966) 3874, y en Agr. Biol. Chem. 34 (1970) 198;

30

- Los α -, β -, y γ -safranatos de etilo se preparan en Helv.

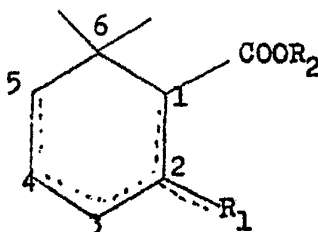
Chim. Acta 54 (1971) 1767;

5 - Los ésteres del ácido α -, β -, y γ -safránico con alcohol saturados conteniendo 1-4 átomos de carbono se mencionan igualmente en las solicitudes de patente Holandesa n.ºs. 72.11248 y 73.01451, publicadas para inspección pública el 17 de agosto de 1972, y el 7 de agosto de 1973, respectivamente.

10 En estas publicaciones, los safranatos se utilizan como intermedios en las síntesis del safranal, las damascenonas o el ácido abscísico. No obstante, no se hace en ellas ninguna mención de las propiedades organolépticas de estos ésteres.

15 Hemos comprobado ahora que los ésteres del ácido safránico y algunos nuevos homólogos de los mismos poseen útiles propiedades organolépticas y pueden utilizarse para aromatizar y perfumar una amplia gama de productos. Los compuestos de la invención, pueden utilizarse, combinados con otros agentes aromatizantes, diluyentes o vehículos, para aromatizar alimentos, bebidas o productos de tabaco; pueden 20 mezclarse con otros compuestos odoríferos para obtener composiciones de perfumería, de la manera convencional en la técnica de la perfumería.

25 Los ésteres odoríferos de la presente invención tienen la siguiente fórmula IV:



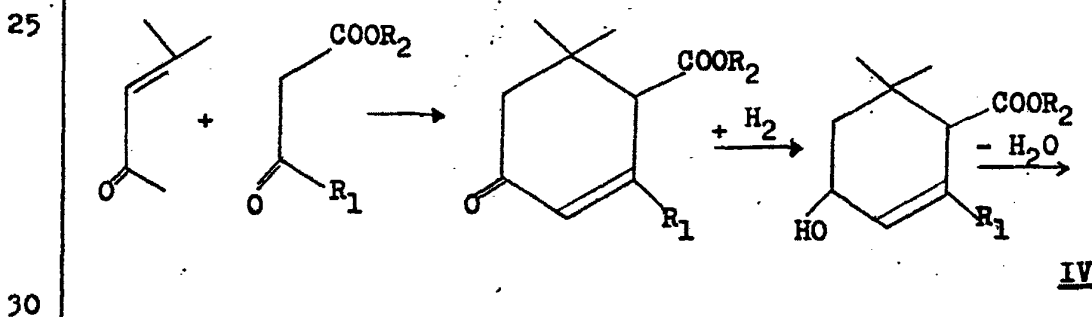
30

en la que las líneas discontinuas representan dos enlaces
dobles conjugados en las posiciones 2 (endocíclica) y 4 (α -
isómero), 1 y 3 (β -isómero), o 2 (exocíclica) y 3 (γ -isó-
mero);

5 R_1 representa un grupo alquilo o, en los γ -isómeros un gru-
po alquilideno, con 1-3 átomos de carbono; y R_2 representa
un grupo alquilo o alquenilo con 1-4 átomos de carbono.

10 Los compuestos de fórmula IV en la que R_1 es CH_3 (α -
o β -isómeros) o CH_2 (γ -isómeros) y R_2 es CH_3 o C_2H_5 son
compuestos conocidos, ya que estos ésteres son los safrana-
tos de metilo y etilo descritos en la literatura anterior-
mente citada. Los demás compuestos de fórmula IV son nue-
vos.

15 Los compuestos de esta invención pueden prepararse
por los procedimientos descritos en la literatura citada o
en cuanto a los homólogos de los ésteres del ácido safráni-
co de manera análoga. Los procedimientos descritos en los
ejemplos son modificaciones del procedimiento que se expo-
ne en la Solicitud de Patente Holandesa nº 73.01451, págs.
20 11-13, donde los ésteres de etilo del ácido α -, β -, y γ -
safránico se preparan a partir del óxido de mesitilo y del
acetoacetato de etilo según el esquema de reacción A, como
intermedios en una síntesis de análogos de la damascenona.



Esquema de Reacción A

Hemos hallado que la relación entre los isómeros α : β : γ obtenidos en el último paso de esta secuencia de reacción puede alterarse variando el tiempo de reacción. En general, partiendo de los acetoacetatos de alquilo o alquenoilo se obtiene una mezcla de compuestos IV (con $R_1 = \text{CH}_3$ o CH_2) formados fundamentalmente por el β -isómero (alrededor del 60 %) y aproximadamente un 20% de cada uno de los α - y γ -isómeros.

En la síntesis de los compuestos de fórmula general IV con R_1 conteniendo dos o tres átomos de carbono, la ampliación del tiempo de reacción en el paso de deshidratación lleva a la formación de una mezcla de reacción en más del 90% consistente en el γ -isómero. Un menor tiempo de deshidratación proporciona un mayor contenido de los α - y β -isómeros, aún en el caso de que el γ -isómero sea el principal componente en la mezcla obtenida. Los tres isómeros de los compuestos con la fórmula general IV pueden separarse por cromatografía líquida-gaseosa preparativa. La preparación de los compuestos de la presente invención se ilustra en el ejemplo 1, con la síntesis de una mezcla de los α -, β -, y γ -isómeros de los compuestos de fórmula IV, en la que $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$ (α - o β isómeros) o C_2H_4 (γ -isómero), y $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$.

Variando R_1 y R_2 en la reacción de condensación entre el óxido de mesitilo y un éster del ácido acilacético (véase esquema de reacción A) pueden obtenerse otros compuestos de fórmula general IV. Cualquiera entendido en esta técnica comprenderá con claridad que pueden seguirse otros procedimientos para la reducción de la ciclohexenona (por ejem

plo la reducción de Meerwein-Ponndorf). En las referencias de las revistas citadas pueden encontrarse ejemplos.

De forma análoga al procedimiento descrito en el ejemplo 1, se prepararon los siguientes compuestos de fórmula general IV:

5

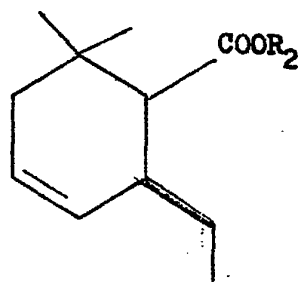
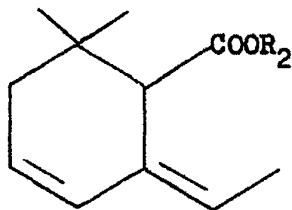
R ₁	R ₂	Temperatura de ebullición °C	n _D ²⁰
10 CH ₃ o CH ₂	CH ₃	37-40/3 mm Hg	1,4820
id	C ₂ H ₅	70-76/5 mm Hg	1,4790
id	CH ₂ CH=CH ₂	78-79/2 mm Hg	1,4884
id	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	68/73/2 mm Hg	1,4747
15 C ₃ H ₇ o C ₃ H ₆	C ₂ H ₅	78/82/3 mm Hg	1,4832

15

Como se ha indicado ya, todos los productos de reacción obtenidos contienen α-, β-, y γ-isómeros. Los δ-isómeros de fórmula IV con R₁ conteniendo dos o tres átomos de carbono existen en dos isómeros geométricos, cis y trans, según se muestra en las dos fórmulas siguientes (IV, con R₁ - C₂H₄).

20

25



30

IV cis- γ

IV (trans- γ)

Las cantidades de los dos γ -isómeros, formados por la secuencia de reacción descrita, son aproximadamente iguales.

Se ha comprobado que los compuestos de la invención poseen propiedades organolépticas muy útiles. Aunque existen diferencias de menor entidad en sus características de aroma y fragancia, no siempre es necesario separar los isómeros porque puede utilizarse la mezcla de isómeros como tal para los fines de la presente invención. Los isómeros muestran olores muy afines, como puede observarse por la siguiente descripción de los olores, redactada por hábiles perfumistas y especialistas en aromas.

- Safranato de etilo (mezcla, $\alpha : \beta : \gamma = 20:60:20$) (Fórmula IV, $R_1 = \text{CH}_3$ o CH_2 , $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$):

La impresión principal de esta mezcla puede describirse como olor de hierbas, especias (romero, espliego, laurel) y frutas (manzana, ciruela) con un aroma de fondo de rosas y madera.

- α -safranato de etilo (fórmula IV- α , $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$):

El aroma de fondo a madera, parecido a la ionona es algo más fuerte que en la mezcla de los tres isómeros.

- β -safranato de etilo (fórmula IV- β , $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$):

El carácter de hierba y especia es más pronunciado, aunque existe una gran semejanza con la mezcla.

- γ -safranato de etilo (fórmula IV- γ , $R_1 = \text{CH}_2$, $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$):

Puede observarse una característica más parecida a la fruta (manzana, ciruela) pero la diferencia con la mezcla de los tres isómeros es pequeña.

- Safranato de metilo (mezcla) (fórmula IV, $R_1 = \text{CH}_3$ o CH_2 ,

$R_2=CH_3$):

tiene un aroma de fruta menos pronunciado que el safranato de etilo. Predomina el olor a hiervas y especias. En pruebas repetidas se observa un ligero matiz a sarapia.

5 - Safranato de alilo (mezcla) (fórmula IV, $R_1=CH_3$ o CH_2 , $R_2=C_3H_5$):

El olor es casi idéntico al safranato de etilo, pero menos intenso.

10 - Safranato de isobutilo (mezcla) (fórmula IV, $R_1=CH_3$ o CH_2 , $R_2=i-C_4H_9$);

El aspecto principal es el olor a hierba y especias con un predominio claro del olor a pera. Especialmente apropiado para aromatizante.

15 - 6,6-dimetil-2-etilideno-3-ciclohexenocarboxilato de etilo - fórmula IV, $R_1 = C_2H_4$, $R_2 = C_2H_5$:

Este éster muestra una gran semejanza en cuanto al olor con el safranato de etilo, pero su intensidad es probablemente algo superior.

20 - 6,6-dimetil-2-propilideno-3-ciclohexenocarboxilato de etilo fórmula IV, $R_1 = C_3H_6$ $R_2 = C_2H_5$.

En comparación con el safranato de etilo la intensidad del olor es mucho menor. Los matices de olor de fruta del safranato de etilo están casi totalmente ausentes, pero los matices de olor a hierbas y especias son mucho más fuertes.

25 Este éster muestra también una cierta característica de olor a tierra y madera.

Las características del olor pueden dar algunas indicaciones generales sobre la utilidad de los compuestos de la invención. No obstante los compuestos se utilizarán casi
30 siempre en combinación con otros materiales para impartir

aroma y fragancia.

Es imposible predecir con toda seguridad si un compuesto con un olor perfectamente definido se comportará satisfactoriamente en composiciones de perfume o aroma. Por otra parte, la mera posesión de un olor no es suficiente para que un compuesto sea útil como ingrediente para perfumes o aromas. Algunos de los demás requisitos son:

- compatibilidad con otros materiales perfumantes y aromatizantes y con el substrato que debe perfumarse o aromatizarse;
- propiedades toxicológicas y dermatológicas favorables;
- el poder para proporcionar a complicadas composiciones perfumantes o aromatizantes un carácter general o una nota específica decidida por un hábil especialista en perfumes o aromas.

Los compuestos de la presente invención responden a todos estos requisitos.

Cuando se prueban compuestos para su uso posible en composiciones de perfume o aroma, frecuentemente se determinan valores de umbral. Dado que se ha comprobado que los compuestos de la presente invención se mezclan muy bien con las damasconas y damascenonas conocidas, descritas, por ejemplo, en la Patente británica nº 1.240.309 y en la Solicitud de Patente holandesa nº 72.11248, y con los homólogos de las damasconas y damascenonas, descritos en nuestra solicitud igualmente pendiente nº 08165/74, se determinaron los valores de umbral de los de todos los compuestos y de algunas de sus mezclas. El procedimiento utilizado se describe en: Manual on Sensory Testing Methods, Publicación Técnica Especial de la A.S.T.M. nº 434, Philadelphia, 1968, pá

gina 30, procedimiento 3b y en la página 61. Para mostrar algunas de las peculiaridades de los compuestos de la presente invención, y las interacciones de estos compuestos con otros agentes perfumantes y aromatizantes, se dan en la tabla siguiente los resultados de estas pruebas:

Código	Compuesto	Valor de umbral de olor a)	Descripción del olor b)
10	A Safranato de etilo (mezcla, $\alpha : \beta : \gamma =$ 20:60:20)	6×10^{-6}	olor a fruta en general pero no a manzana
15	B 6,6-dimetil-2-etilideno-3-ciclohexenocarboxilato de etilo	10×10^{-6}	Similar a la manzana
	C α -Damascona c)	1×10^{-6}	Similar a la manzana
20	D β -Damasconona d)	6×10^{-6}	Similar a la manzana
	E Homólogo de la damasconona e)	8×10^{-6}	Cerca del umbral: olor a fruta en mayor concentración similar al café
25	F Homólogo de la damasconona f)	$0,8 \times 10^{-6}$	Similar a la manzana
30	G A + E (5 : 2)	$0,2 \times 10^{-6}$	Claramente

			con la man- zana.	
	H	B + E (5 : 2)	2×10^{-6}	Similar a la manzana
5	I	A + D (5 : 2)	$0,6 \times 10^{-6}$	Similar a la manzana

Notas:

- 10 a) Todos los compuestos y mezclas se disolvieron en ftalato de dietilo inodoro.
- b) Los valores de umbral se determinaron utilizando observadores profanos. Se les pidió que diesen una descripción general del olor. Las descripciones de la tabla son muy diferentes de las dadas por los expertos.
- 15 c) = trans-2,6,6-trimetil-1-crotonil-2-ciclohexeno, véase por ejemplo patente británica nº 1.240.309.
- d) = trans-2,6,6-trimetil-1-crotonil-1,3-ciclohexadieno, véase por ejemplo la patente británica nº 1.240.309.
- 20 e) = El producto de reacción del ejemplo 9 de nuestra solicitud de patente pendiente nº.....
- f) = El producto de reacción del ejemplo 8 de nuestra solicitud de patente pendiente

25 Puede verse en esta tabla que las mezclas G, H e I tienen todas valores de umbral considerablemente inferiores que los componentes individuales siendo este descenso probablemente la primera ocasión en la que pudo apoyarse el sinergismo en el campo de la olfacción en datos cuantitativos. Igualmente notable es el hecho de que una combinación de los compuestos con códigos A y E tiene un claro olor a

30 manzana, mientras que los componentes individuales tienen

un olor a fruta en general, sin recordar el olor a manzanas.

Sucede por lo tanto que los ésteres de la presente invención, cuando se utilizan en combinación con cetonas insaturadas cicloalifáticas tales como la α -damascona, β -damascenona, o uno o más de sus homólogos, que se describen en nuestra solicitud de Patente británica n° mejoran específicamente las propiedades de perfumantes y aromatizantes de estas cetonas, haciendo que se obtengan efectos óptimos en cuanto a sabor y olor. Los ésteres así como las cetonas pueden estar presentes como mezclas isoméricas. Para obtener estos notables efectos las cantidades relativas de los ésteres de la presente invención y de las cetonas insaturadas pueden variar del 1:20 a 20:1 aproximadamente.

Como comprenderá cualquiera entendido en el uso de los materiales aromatizantes y agentes perfumantes, no es posible ni viable proporcionar instrucciones específicas para el uso de los ésteres de la presente invención, ya solos, ya en combinación con dichas cetonas en tales técnicas, ya que existen muchos factores que rigen las cantidades absolutas de materiales que deben utilizarse.

Entre tales factores se encuentran las preferencias personales del experto en aromas o perfumista, el coste de los materiales, la naturaleza de la composición particular, el efecto de aroma u olor que debe alcanzarse, etc. No obstante, los expertos comprenderán fácilmente cómo emplear los ésteres de la presente invención en las situaciones particulares.

Las composiciones de perfumería que contengan los ésteres de la presente invención pueden utilizarse en una amplia variedad de materiales perfumados. Por ejemplo, estas

composiciones pueden utilizarse en composiciones de jabón, detergente o desodorantes, en preparaciones de cosmética tales como aguas de colonia, aguas de baño, cremas faciales, lociones corporales, polvos de talco, preparaciones de cremas para el sol y lociones para el afeitado. Las composiciones aromatizantes conteniendo ésteres de la presente invención pueden utilizarse para aromatizar alimentos, bebidas, productos farmacéuticos o tabaco. Los ésteres pueden utilizarse para mejorar el aroma de las bebidas tales como los zumos de fruta.

En los siguientes ejemplos se ilustra más detalladamente la invención. Todas las cantidades de los ejemplos 2 a 11 se expresan basándose en el peso. No debe considerarse que los ejemplos constituyan necesariamente una limitación de la presente invención.

Ejemplo 1

-A- Preparación del 6,6-dimetil-2-etil-4-oxo-2-ciclohexeno-carboxilato de etilo.

Una mezcla de 29 g de óxido de mesitilo, 432 g. de éster de etilo de ácido α -propionilacético, 150 g. de ciclohexano y 75 g. de cloruro de zinc se agitó a la temperatura de ebullición de la mezcla durante 60 h. El agua resultante de la reacción se separó a través de un tubo de Dean-Stark.

A la temperatura ambiente se agitó la mezcla durante 10 minutos con 300 g. de una solución al 10 % de HCl- y 150 g. de ciclohexano. Después de lavado con agua, una solución de NaHCO_3 y de nuevo agua, se destiló el ciclohexano de la capa orgánica separada y se fraccionó en vacío el re-

5 siduo que proporcionó 272 g. de un producto con una temperatura de ebullición de 126-135°C/2 Torr, n_D^{20} 1.4788, que tenía un contenido del 90 % de 6,6-dimetil-2-etil-4-oxo-2-ciclohexenocarboxilato de etilo, determinado por GLC y análisis NMR.

- B - Preparación de una mezcla de

10 6,6-dimetil-2-etilideno-3-ciclohexenocarboxilato de etilo, 6,6-dimetil-2-etil-1,3-ciclohexadienocarboxilato de etilo y 6,6-dimetil-2-etil-2,4-ciclohexadienocarboxilato de etilo.

15 Una solución de 25 g. de NaBH_4 y 0,25 g. de NaOH en 100 g. de agua se añadió gota a gota durante 30 minutos a una solución de 270 g. de 6,6-dimetil-2-etil-4-oxo-2-ciclohexeno-carboxilato de etilo en 100 g. de etanol. Durante la adición se enfrió el recipiente de reacción a 35-40°C. La mezcla de reacción se agitó otras 4 horas sin enfriamiento, con lo que la temperatura del recipiente de reacción alcanzó lentamente la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluyó con 200 g. de tolueno y se lavó con 100 ml. de una solución de ácido acético al 10 %. Después de separación y secado se añadieron 2 g. de ácido p-toluenosulfónico y la solución se sometió a reflujo durante 2 horas¹⁾.

25 1) Cuando se amplió el tiempo de reflujo a 7 horas, el único producto de reacción fue el γ -isómero con temperatura de ebullición de 77-80°C/2 Torr, n_D^{20} 1.4835.

30 Después de lavado con una solución al 5 % de NaHCO_3 y agua, se retiró el disolvente volátil en vacío produciendo 263 g. de un líquido aceitoso que se sometió a destilación fraccional. La segunda fracción del destilado (167 g) tenía una temperatura de ebullición de 74-90°C/2 Torr y un

n_D^{20} de 1.4819. Estaba formado por una mezcla de los tres compuestos del título. Los α - y β -isómeros formaron el 15 y el 5 % respectivamente, siendo el 80 % restante el γ -isómero.

5 Ejemplo 2

Composiciones de perfume del tipo de rosa.

Se prepararon tres composiciones del tipo de rosa mezclando los ingredientes siguientes:

	Compuesto	Composición		
		A	B	C
10	Alcohol cinnámico	15	20	5
	Etilalcohol de fenilo	400	380	435
	Rhodinol	260	280	250
	1-Citronellol	160	140	150
15	Fenilacetaldehído-dimetil- acetal	40	50	25
	Metilionona α	15	-	5
	Hidroxicitronelal	5	-	10
	Gyrane (N) 1)	30	20	15
20	Propionato de feniletilo	15	30	25
	Acetato de geranilo	10	20	30
	Oxalato de citronelil-etilo	20	10	5
	Eugenol solución al 10 % 2)	15	5	10
	Undecenal solución al 10 % 2)	5	-	5
25	Oxido de rosa solución al 10 % 2)	5	5	5
	Metilionona γ	-	10	-
	Linalool	-	10	-
30	Aldehído láurico solución al 10 % 2)	-	10	-

	A	B	C
Rosana NB 131 3)	-	5	-
Aceite de geránico Bourbon	-	-	10
Rosa absoluto solución al			
5 10 % 2)	-	-	5
	<u>995</u>	<u>995</u>	<u>990</u>

1) Material para impartir fragancia, propiedad de Naarden International.

16 2) En ftalato de dietilo.

3) Base de rosa, propiedad de la Naarden International.

15 A. Añadiendo a 99,5 g. de la mezcla A 0,5 g. de una solución al 1 % de ftalato de dietilo de safranato de etilo la composición se hizo más brillante que la composición básica, con un carácter natural más pronunciado de rosa, acentuado por un matiz de olor a fruta.

20 B. Añadiendo a 99,5 g. de la mezcla B 0,5 g. de una solución al 1 % en ftalato de dietilo de 6,6-dimetil-2-etilideno-3-ciclohexenocarboxilato de etilo, la composición se hizo instantáneamente más potente con mejor cuerpo. La composición obtenida muestra un brillo excepcional y un olor a flores, muy parecido a la rosa.

25 C. Añadiendo a 99 g. de la mezcla C 1 g. de una solución al 1 % de 6,6-dimetil-2-propilideno-3-ciclohexenocarboxilato de etilo la composición obtenida muestra una mejor riqueza y una nota natural más pronunciada que la composición básica.

Ejemplo 3

30 Composiciones de perfume del tipo Fougère.

Se prepararon tres composiciones tipo fougère mezclando los ingredientes siguientes:

	Compuesto	Composición		
		A	B	C
5	Coumarina	30	25	15
	Cetona de almizcle	5	5	10
	Etilalcohol de fenilo	80	90	100
	Musgo de roble absoluto	10	10	5
	Salicilato de amilo	30	20	40
10	Aceite de romero	30	35	40
	Aceite de Serpol	10	15	20
	Aceite de espliego tipo francés	260	255	220
	Aceite de bergamota	100	6L	120
	Aceite de limón	40	60	30
15	Eugenol	10	15	5
	Aceite Ylang-Ylang I	5	10	5
	Aceite de coriandro	5	5	-
	Aceite de salvia silvestre	5	10	10
	Aceite de geránico Bourbon	20	25	20
20	Armizcle R1 1) solución al 10 % 2)	20	30	40
	Undecenal solución al 10 % 2)	10	5	15
	Linalool	70	50	75
	Metil-nonil-acetaldehido solución al 10 % 2)	-	5	-
25	metilionona γ	-	10	5
	Tetradecanal solución al 1 % 2)	-	5	-
	Aceite de tomillo solución al 10 % 2)	-	-	10
		740	745	785

1) Material para fragancia, de la Naarden International.

2) En ftalato de dietilo.

5 A. Añadiendo 1 g. de una solución al 1% de safranato de etilo en ftalato de dietilo a 74 g. de la mezcla A se observa un aumento considerable en el brillo. La composición se hace de carácter más rico y obtiene un notable efecto de olor a fruta.

10 B. Añadiendo 0,5 g. de una solución al 1 % de 6,6-dimetil-2-etilideno-3-ciclohexenocarboxilo de etilo en ftalato de dietilo a 74,5 g. de la composición B, la composición se hace más rica y con mejor cuerpo. La composición obtiene un mayor brillo y se acentúa la tonalidad del perfume.

15 C. Añadiendo 1,5 g. de una solución al 1 % de 6,6-dimetil-2-propilideno-3-ciclohexenocarboxilato de etilo en ftalato de dietilo a 78,5 g. de la composición C el olor de esta composición obtiene un cuerpo más pleno y cálido y se observa un notable aumento en el brillo.

Ejemplo 4

20 Composiciones para perfume del tipo de fantasía-pino.

Se prepararon tres composiciones del tipo de fantasía-pino mezclando los ingredientes siguientes:

	Compuesto	Composición		
		A	B	C
25	Olibanum resinoide	20	10	10
	Oleoresina de elemí	20	25	10
	Acetato de bornilo líquido	550	580	600
	Aceite de terbinto rectificado	130	100	110
	Terpenos de aceite de naranja	150	120	135
30	Aceite de romero francés	5	20	20

	Acetato de guayailo	15	10	10
	Cisto absoluto solución al 10 % 1)	10	-	10
	Metilnonil-acetaldehido solución al 10 % 1)	30	40	25
5	Ligustral (N) 2) solución al 10 % 1)	20	15	5
	Aceite de nebrina	20	30	20
	Musgo de roble absoluto solución al 10 % 1)	20	25	10
10	Aceite de tomillo solución al 10 %	5	-	-
	Aceite de serpol	-	20	-
	Aceite de orégano	-	-	10
	Aceite de geránico sintético	-	-	5
15	Aceite de espliego francés	-	-	5
	Aceite de hoja de laurel	-	-	5
		<u>995</u>	<u>995</u>	<u>990</u>

1) En ftalato de dietilo.

20 2) Material para fragancia de la Naarden International.

A. El efecto de añadir 5 g. de una solución al 1 % de safranato de etilo en ftalato de dietilo a la composición A (995 g.) es un aumento considerable en el brillo y la riqueza natural de esta composición básica.

25 B. Añadiendo 5 g. de una solución al 1 % de 6,6-dimetil-2-etildeno-3-ciclohexenocarboxilato de etilo en ftalato de dietilo a 995 g. de la composición B se tiene como resultado un carácter más pleno y más cálido de esta composición,

30 un mayor brillo y la acentuación de las notas cálidas de

olor a hierba.

C. Añadiendo a 990 g. de la mezcla B 10 g. de una solución al 1 % de 6,6-dimetil-2-propilideno-3-ciclohexenocarboxilato de etilo en ftalato de dietilo se obtiene una composición con un carácter natural mejorado de mayor cuerpo.

Ejemplo 5

Preparación de un aroma imitación de manzana

Se preparó una composición de aroma imitación de manzana mezclando los ingredientes siguientes:

10	Acetato de amilo	35
	Butilato de etilo	15
	Acetato de hexilo	3
	Propionato de amilo	1
	Aceite de naranja de Florida	0,4
15	Alcohol etílico al 96 %	<u>945,6</u>
		1000

Se preparó una bebida de manzana utilizando 0,3 g. de esta composición aromática por cada litro de bebida acabada.

Se efectuaron dos modificaciones de la composición con sabor a manzana añadiendo a la composición 25 o 50 ppm de safranato de etilo.

Las bebidas de manzana hechas con estas dos modificaciones fueron comparadas con la bebida no modificada por un grupo de probadores experimentados. Todos los miembros de este grupo mostraron una fuerte preferencia por las bebidas con la adición de safranato de etilo, por ser estas bebidas más naturales en cuanto al olor y al sabor de manzana. No existió ninguna preferencia significativa entre las bebidas

que contenían safranato de etilo, aunque se observó la diferencia de concentración.

5 Como puede verse por este ejemplo, la concentración de safranato de etilo en la bebida acabada está muy por debajo del valor del umbral de olor del compuesto puro. No obstante, puede observarse claramente su influencia en el olor y en el sabor de la bebida.

10 (25 ppm en la composición, 0,3 g. de la composición por cada litro de bebida, por lo que la concentración de safranato de etilo en la bebida es de $7,5 \times 10^{-9}$).

Ejemplo 6

Preparación de una composición que emita el aroma de manzana

15 Se preparó una composición que imita el aroma de manzana según Bénézet, La Parfumerie Moderne, 42 (1951), n° 22, p 61 - 78.

	Acetato de etilo	50
	Acetoacetato de etilo	200
	Formiato de etilo	20
20	Butirato de etilo	50
	Hexanoato de etilo	20
	Heptanoato de etilo	50
	Octanoato de etilo	20
	Formiato de isoamilo	50
25	Acetato de isoamilo	50
	Pentanoato de isoamilo	100
	Hexanoato de isoamilo	50
	Octanoato de isoamilo	100
	Acetaldehído	50
30	Geraniol	10

	Formiato de geranilo	10
	Acetato de geranilo	10
	Pentanoato de feniletilo	20
	Benzaldehido	5
5	Propionato de cinamilo	50
	Malon to de dietilo	64
	Aceite de naranja Florida	20
	Aceite de rosa	<u>1</u>
		1000

10

A partir de esta composición se preparó una solución del 1 % en etanol. Parte de esta solución se utilizó para preparar una bebida de manzana, utilizando 0,3 g. de la solución etanólica por litro de bebida acabada.

15

A otra parte de la solución etanólica se añadieron 100 ppm de safranato de etilo. Utilizando 0,3 g. de esta solución por litro de bebida acabada se preparó otra bebida con sabor a naranja.

20

La comparación de las dos bebidas por un grupo de expertos entrenados en aromas dió como resultado una unánime preferencia por la bebida con la adición de safranato de etilo.

Ejemplo 7

Preparación de una composición con aroma a frambuesa

25

Se preparó una composición que imitaba el aroma de la frambuesa mezclando los ingredientes siguientes:

	Geraniol	20
	Vanilina	20
	Maltol	20
30	Fenileltialcohol	50

	p-Hidroxibencil-acetona	50
	Metilionona α	100
	Ionona β	100
	Acetato de bencilo	100
5	Acetato de isobutilo	100
	Acetato de etilo	100
	Acetato de amilo	100
	Etanol	<u>240</u>
		1000

10

Se utilizó una solución al 1 % en etanol de esta composición para dar sabor a una bebida de frambuesa.

La adición de 100 ppm de safranato de etilo a la solución etanólica dió lugar a una bebida mejorada, con un sabor y un olor más similar a la frambuesa natural.

15

Ejemplo 8

Preparación de una composición imitación del aroma de frambuesa.

Se preparó una composición imitando el aroma de la frambuesa como modificación de la fórmula L. Bénétet, La Parfumerie Moderne, 43 (1951) nº 22, p 61-78.

20

	Acetilmetil carbinol	3
	Diacetil	2
	Acetato de etilo	10
25	Acetato de Isobutilo	40
	Hexanoato de etilo	10
	Hexanoato de isoamilo	10
	Acetato de hexilo	10
	Acetato de hexenilo	10
30	Acetato de bencilo	50

	Isoamil-alcohol	10
	Hexanol	5
	Hexenol	5
	Ionona β	25
5	Metillionona α	25
	Aceite de lirio de Florencia (con- creto)	15
	Anis-aldehido	5
	Benzaldehido	5
10	Fenil-etilalcohol	50
	Salicilato de metilo	10
	Salicilato de bornilo	10
	Aceite de yema de clavo	10
	Aceite de naranja dulce	50
15	Aceite de geranio	10
	Cumarina	20
	Vanilina	30
	Aldehido C-16 ("así denominado")	400
	Oxido de bencilideno-mesitile	100
20	Benzoato de etilo	<u>10</u>
		940

Se utilizó 0,3 g. de una solución al 1 % en etanol por cada litro de bebida acabada.

25 La adición de 100 ppm de safranato de etilo a la solución alcohólica de la composición aromática dió lugar a una bebida con un mejor sabor a frambuesa.

Ejemplo 9

Composiciones para perfume del tipo de rosa.

30 Se prepararon tres composiciones del tipo de rosa mez

clando los siguientes ingredientes:

	Compuesto	Composición		
		A	B	C
	Alcohol cinámico	15	10	20
5	Acetato de triclorometilfenil-carbinilo	5	5	-
	Fenil-etilalcohol	355	370	365
	Rhodinol	180	160	170
	Citronellol	170	140	120
10	Nerol	20	40	70
	Fenil-acetaldehido-dimetil-acetal	30	40	30
	Metilionona α	10	10	10
	Acetato de guayilo	10	5	10
	Hidroxi-citronellal	10	15	17
15	Gyrane (N) 1)	30	25	20
	Propionato de feniletilo	20	25	15
	Acetato de geranilo	10	10	5
	Oxalato de citronelil-etilo	20	25	35
	Aceite de geranio Bourbon	20	20	15
20	Oxido de rosa solución al 10 % 2)	15	10	5
	Rosana NB 131 3)	60	70	80
	Rosa absoluto	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>
		985	985	992

- 25
- 1). Material para fragancia, de la Naarden International
 - 2). En ftalato de dietilo.
 - 3). Rosa base, de la Naarden International.

Se efectuaron tres modificaciones de la composición

A:

- 30
- a) Adición de 1 g. de una solución al 10 % en ftalato de

dietilo de un homólogo de la damascona del ejemplo 8 de nuestra solicitud de patente británica nº 08165/74 a 98,5 g. de la composición básica.

- 5
- b) Adición de 0,5 g. de una solución al 1 % en ftalato de dietilo de safranato de etilo a 98,5 g. de la composición básica.
 - c) Adición de 1 g. de la solución mencionada en a) y de 0,5 g de la solución mencionada en b) a 98,5 g. de la composición básica.

10 Se efectuaron tres modificaciones de la composición B:

- 15
- a) Adición de 1 g. de una solución al 10 % en ftalato de etilo del homólogo de la damascenona del ejemplo 9 de nuestra solicitud de patente británica nº 08165/74 a 98,5 g. de la composición básica B.
 - b) Adición de 0,5 g. de una solución al 1 % en ftalato de dietilo de safranato de etilo a 98,5 g. de la composición básica B.
 - c) Adición de 1 g. de la solución mencionada en a) y de 0,5 g. de la solución mencionada en b) a 98,5 g. de la composición básica B.
- 20

Finalmente se efectuaron tres modificaciones en la composición C básica:

- 25
- a) Adición de 0,5 g. de una solución al 10 % en ftalato de dietilo de β -damascenona a 99,2 g. de la composición básica.
 - b) Adición de 0,3 g. de una solución al 1 % de ftalato de dietilo de safranato de etilo a 99,2 g. de la composición básica C.
 - c) Adición de 0,5 g. de la solución de β -damascenona y
- 30

0,3 g. de la solución de safranato de etilo a 99,7 g. de la composición básica C.

5 Se pidió a un grupo de 10 perfumistas entrenados que compararan las modificaciones con las composiciones básicas. En cada caso se consideró que la composición básica mejora-
ba con la adición de las cetonas cicloalifáticas insatura-
das (adiciones a), o con las adiciones de safranato de etilo
(adiciones b), pero el efecto de la adición de ambos ti-
pos de compuestos a las composiciones básicas se consideró
10 en los tres casos que representaba más que la suma de los efectos de la adición a) y b), dando lugar a una composición con un carácter de rosa muy natural, un cuerpo brillante y cálido, y un aroma perfectamente equilibrado.

Ejemplo 10

15 Aroma imitación de manzana.

Se hicieron tres modificaciones de la composición básica del ejemplo 5:

- A. A 100 g. de la composición básica se añadieron 2,5 g. de una solución al 1 % de β -damascenona en etanol.
- 20 B. A 100 g. de la composición básica se añadieron 5 g. de una solución al 1 % de safranato de etilo en etanol.
- C. A 100 g. de la composición básica se añadieron 2,5 g. de una solución al 1 % de β -damascenona en etanol, y
5 g. de una solución al 1 % de safranato de etilo en
25 etanol.

Estas tres modificaciones y la composición básica fue-
ron comparadas en bebidas acabadas de manzana por un grupo
de expertos entrenados en aromas. Según este grupo las com-
posiciones A y B representaban mejoras de la composición
30 básica, pero existía una fuerte preferencia por la bebida

que contenía la composición C, dando esta modificación a la bebida un sabor y un olor aún más natural en comparación con A y B.

5 Los aromas que imitan el de la manzana del ejemplo 5 conteniendo 25 ó 50 ppm, de safranato de etilo y la modificación C de este ejemplo, pueden utilizarse para aromatizar productos de tabaco según se describe en: Merory, Food Flavorings, Composition, Manufacture and Use, Westport 1968.

10 Ejemplo 11

Imitación del aroma de frambuesa.

Se hicieron tres modificaciones de la composición básica del ejemplo 8:

- 15 A. 10 g. de la composición básica se disolvieron en 1000 g. de etanol. Se añadió 0,2 g. de safranato de etilo.
- B. 10 g. de la composición básica se disolvieron en 1000 g. de etanol. Se añadió 0,1 g. de una solución al 10 % en etanol del homólogo de la damascenona del ejemplo 9 de nuestra solicitud de patente británica nº 08165/74.
- 20 C. 10 g. de la composición básica se disolvieron en 1000 g. de etanol. Se añadieron 0,2 g. de safranato de etilo y 0,1 g de una solución al 10 % en etanol del homólogo de la damascenona del ejemplo 9 de nuestra solicitud de Patente británica número 08165/74.

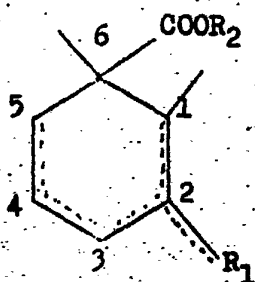
25 Con estas tres modificaciones y la composición básica se prepararon bebidas con sabor a frambuesa, utilizando 0,3 g. de las soluciones etanólicas por cada litro de bebida acabada. Las bebidas fueron comparadas por un grupo de expertos entrenados en aromas. Aunque las bebidas hechas
30 con las modificaciones A y B se consideraron mejoras sobre

la bebida hecha con la composición básica, existió una preferencia unánime por la bebida hecha con la composición C. En las bebidas hechas con esta composición básica o con las modificaciones A ó B el olor y el sabor de la β -ionona puede observarse claramente. La bebida hecha con la modificación C es más completa en cuanto a sabor y olor y tiene un sabor a frambuesa más rico y natural.

NOTA

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 el número 08166/74 de 22 de febrero de 1974, 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 : PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES PERFUMANTES O SAZONANTES; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la preparación de composiciones perfumantes o sazonantes, en el que uno o más ésteres de fórmula IV



5

10

15

en la que las líneas discontinuas representan dos enlaces dobles conjugados en la posición 2 endocíclica y 4 (α -isómero), 1 y 3 (β -isómero) ó 2-exocíclica y 3 (γ -isómero) y en la que R₁ representa un grupo alquilo, o en los γ -isómeros un grupo alquilideno, con 1-3 átomos de carbono y R₂ representa un grupo alquilo o alquenilo con 1-4 átomos de carbono, se incorporan como agente perfumante con otros constituyentes adecuados para su inclusión en tales composiciones.

20

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, juntamente con el éster ésteres de fórmula IV, se añaden igualmente una cantidad efectiva de una o más de las damasc(en)onas y parecidos, descritos en las especificaciones de la patente británica 1240309 y holandesa 72.11248 y/o de los omólogos y similares descritos en la solicitud de patente británica 8165/74.

30

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque las cantidades relativas del éster o ésteres de fórmula IV y de las damasc(en)onas y similares, descritas en las especificaciones de la patente británica 1.240.309 y holandesa 72.11248 y/o de los omólogos y simi-

lares descritas en la Memoria de la solicitud de patente británica 8165/74, varían entre aproximadamente 1 : 20 y 20 : 1.

5. 4.- Procedimiento para la preparación de composiciones perfumantes o sazonantes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 FEB 1976
NAARDEN INTERNATIONAL N.V.

RODRIGUEZ ROBERTO Y ROBERTO
Firmados L. García Fernández

