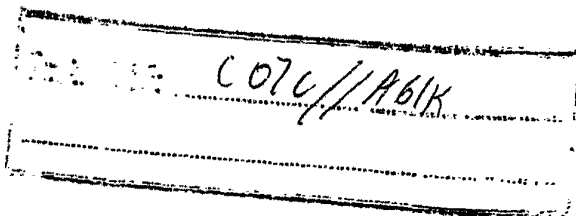


436 156

7 MAYO 1975

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de BUSH BOAKE ALLEN LIMITED

entidad británica

establecida en Blackhorse Lane, Walthamstow, Londres.

El7 7QP, Inglaterra.

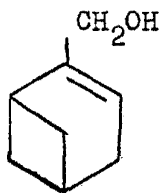
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES  
DE ACIDOS CARBOXILICOS DE ALCOHOL PERILILICO"  
(Clase Internacional C07C)

Esta invención se refiere a la producción de ésteres de ácido carboxílico del alcohol perilílico a partir de 1-2 diésteres de limoneno.

5 Estos ésteres, y el alcohol correspondiente, tienen un olor agradable y son útiles como ingredientes de composiciones mezcladas de perfumería. Tienen uso también como compuestos intermedios en la síntesis de otros productos químicos terpénicos que son valiosos en la industria de la perfumería y de los aromatizantes.

10 El perilaldehído y el alcohol perilílico se encuentran en la naturaleza como constituyentes de varios aceites esenciales; usualmente se encuentran en su forma ópticamente activa. Se han propuesto varios métodos para la fabricación de estos compuestos por vía sintética, pero, que se sepa, ninguno de ellos ha conseguido alcanzar éxito comercial. Quizás el método más efectivo del que se dispone para la síntesis de alcohol perilílico es la pirólisis del alcohol, mirtenol, es decir el compuesto de fórmula

20

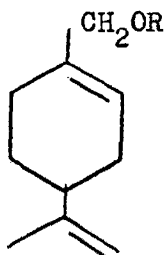


25

Sin embargo, este método no es satisfactorio

porque el mirtenol es una materia prima relativamente costosa, y porque el alcohol perilílico se produce con bajo rendimiento como uno de cierto número de productos de la pirólisis. Ha de indicarse también que, en lo que se sabe  
5 todas estas síntesis del alcohol perilílico dan como resultado la formación de compuestos perilílicos ópticamente inactivos.

En la Solicitud de Patente se ha descubierto ahora que pueden prepararse ésteres de alcohol perilílico  
10 que tienen la fórmula

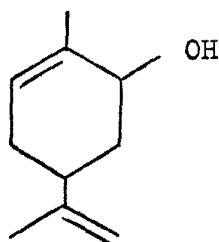


20 donde R es un grupo acilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, pirolizando 1,2-diésteres de ácido carboxílico del limoneno en fase líquida durante un período de más de cuatro horas, y separando posteriormente el éster perilílico así formado de la mezcla de productos de reacción.

25 La pirólisis en fase líquida del diacetato de limoneno se ha propuesto en la Patente Francesa Nº 1183849

cómo un método útil de preparación de ésteres del alcohol carveol, es decir el compuesto

5



10

En esta patente se describe un procedimiento en el que el 1,2-epóxido de limoneno se somete a reflujo con ácido acético y anhídrido acético para producir 1,2-diacetato de limoneno, y se elimina el exceso de estos reactivos de esterificación. El producto de diéster se piroliza calentándolo a presión atmosférica y a una temperatura elevada. El acetato de carvilo se obtiene por destilación fraccionada de la mezcla resultante.

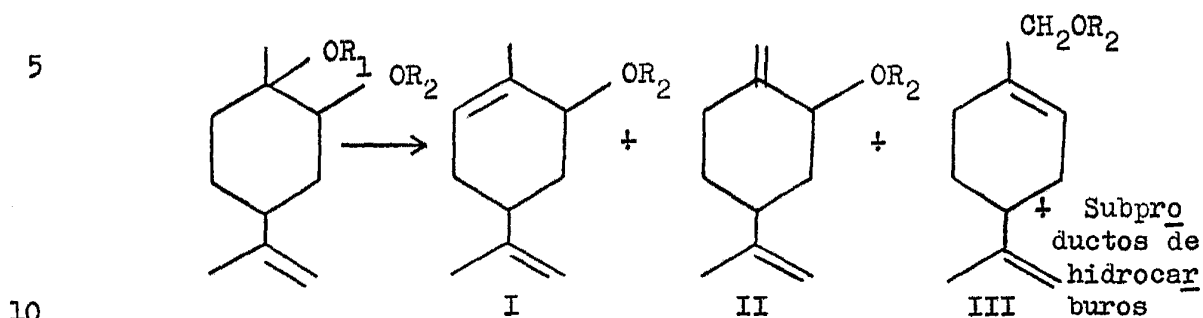
15

20

La presente invención se basa en el descubrimiento de que el producto de la pirólisis en fase líquida depende del tiempo durante el cual se efectúa, y que continuando la pirólisis durante unas horas se obtiene una cantidad importante del éster perilílico. Además del éster de carveol, se obtiene un tercer producto, 2-aciloxi-p-metano-1,10-dieno en la primera etapa de la reacción, y el resul-

25

tado global, si la pirólisis se continúa durante tiempo suficiente, puede representarse por medio de la siguiente ecuación



donde  $R_1$  y  $R_2$  representan grupos acilo iguales o diferentes que tienen de 2 a 4 átomos de carbono.

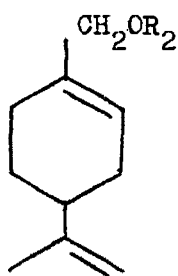
15                      Más específicamente, se ha descubierto en la invención que cuando esta reacción en fase líquida se efectúa a temperaturas de entre 200° y 250°C durante un período de menos de cuatro horas, el producto comprende compuestos de fórmula I (ésteres de carvilo) y de fórmula

20                      II (2-aciloxi-p-metano-1,10diano, denominados en adelante ésteres psi). Si se continúa la pirólisis se corre el riesgo de que se formen más productos, posiblemente por descomposición de los dos que se acaban de citar.

25                      Por consiguiente, en uno de sus aspectos la invención proporciona un procedimiento para la preparación

de compuestos de fórmula

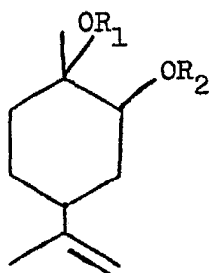
5



10

que comprende pirolizar un compuesto de fórmula

15



20

donde  $R_1$  y  $R_2$  representan grupos acilo iguales o diferentes que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, pirólisis que se efectúa en fase líquida durante un período de más de cuatro horas.

25

La pirólisis puede efectuarse a presión inferior o superior a la atmosférica, a una temperatura de

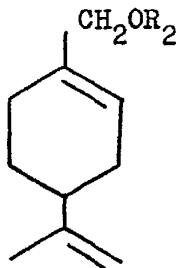
entre 200 y 260°C. Preferiblemente, la reacción se efectúa a presión atmosférica a una temperatura de entre 230 y 250°C. El tiempo de pirólisis puede ser de 4 a 18 horas, y preferiblemente de 8 a 14 horas. En general, el aumento del tiempo de pirólisis favorece la producción del compuesto perilílico deseado, pero, a medida que progresa la pirólisis es mayor la proporción del compuesto perilílico que se convierte en el correspondiente hidrocarburo como consecuencia de la desacilación de los monoésteres producidos. Esta conversión aumenta al aumentar la temperatura, y se ha encontrado que el empleo de temperaturas inferiores y períodos más largos de pirólisis favorece la obtención del máximo rendimiento del éster de perililo deseado.

Cualquiera de los 1,2-diésteres de limoneno definidos anteriormente es útil según la invención.  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser un grupo acetato, propionato o un n- ó isobutirato. En el caso preferido,  $R_1$  y  $R_2$  son idénticos. El diéster más preferido para uso en la presente invención es el diacetato.

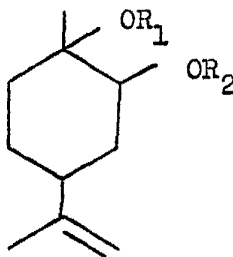
La pirólisis puede efectuarse también en fase vapor usando una temperatura en el intervalo de 400 a 450°C, a presión sustancialmente igual a la atmosférica. Preferiblemente, el tiempo de permanencia del vapor en la zona calentada está en el intervalo de 5 a 20 segundos, y

más preferiblemente de 10 a 15 segundos. Es sabido en la técnica de la pirólisis en fase vapor, ajustar el caudal y otros parámetros del sistema para obtener un tiempo de permanencia de este orden empleando cualquier aparato adecuado.

Por consiguiente, en un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento de preparación de un éster de fórmula



que comprende pirolizar un compuesto de fórmula



donde  $R_1$  y  $R_2$  representan grupos acilo iguales o diferentes que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, a una temperatura de desde 400 a 450°C durante un período de tiempo de desde 5 a 20 segundos.

5 Los productos de esta pirólisis se recogen en un condensador adecuado, y el éster de perililo deseado se separa usando técnicas convencionales, tales como la destilación fraccionada.

10 La pirólisis en fase líquida se efectúa, bien discontinuamente o continuamente de manera convencional. Normalmente, esto se consigue sencillamente sometiendo a reflujo el diéster a presión atmosférica. Durante la operación de pirólisis se separa por destilación un ácido carboxílico, juntamente con cantidades importantes de sub-  
15 productos de hidrocarburo de bajo punto de ebullición. Los productos de monoéster se conservan en el matraz, y el éster de perililo puede separarse de esta mezcla usando técnicas convencionales, tal como la destilación fraccionada.

20 Se ha descubierto también en la invención que, si el diéster de limoneno empleado en los procedimientos de la invención antes descritos es ópticamente activo, esta actividad óptica se conserva en el producto de éster de perililo. Por lo que se sabe, esto representa el primer  
25 método sintético por el que puede prepararse un éster de

perililo ópticamente activo tal como se encuentra en la naturaleza. Tales procedimientos de preparación de un éster de perililo ópticamente activo constituye un aspecto preferido de la invención.

5                    Los 1,2-diésteres de limoneno que forman los materiales de partida de los procedimientos de la invención se preparan fácilmente a partir del hidrocarburo, limoneno en su forma ópticamente activa si se desea, empleando métodos bien conocidos en la técnica. Así pues, de modo  
10 conveniente, se disuelve limoneno en un disolvente adecuado y se trata con un perácido derivado de un ácido carboxílico adecuado a temperatura ambiente. El producto comprende una mezcla del 1,2-hidroxiéster y el 1-2-epóxido de limoneno, y el tratamiento de esta mezcla bajo reflujo con  
15 un exceso de agente esterificante adecuado, tal como un ácido carboxílico o un anhídrido de ácido carboxílico, correspondiente preferiblemente al perácido empleado en la operación de hidratación, produce el 1,2-diéster deseado.

Los ésteres de perililo producidos por los  
20 procedimientos de esta invención pueden usarse como aromatizantes por sí mismos, o convertirse, empleando las técnicas convencionales de la química orgánica sintética, en otros compuestos útiles. Así, puede obtenerse alcohol perilílico por saponificación de un éster con una base acuosa, y el  
25 alcohol puede oxidarse a perilaldehído, usando por ejemplo

un disolución ácida de un dicromato como agente oxidante. Alternativamente, el alcohol puede esterificarse de nuevo para formar otros ésteres que se deseen.

5 El aldehído puede condensarse con hidroxilamina para dar monooxima de perilaldehído, que se usa mucho como edulcorante.

La invención se ilustra por medio de los ejemplos siguientes:

10 Ejemplo 1: Preparación de 1,2-diacetato de limoneno

Se agitaron limoneno (136 g, 1 mol), cloruro de metileno (50 g) y acetato de sodio (12 g), mientras se añadía ácido peracético (228 g de perácido comercial al 36%) durante 3 horas a 40°C. Al cabo de 10 horas, la mezcla de reacción se lavó con salmuera, se secó y se destiló, dando:

	Limoneno inalterado	8 g
	1,2-epóxido de limoneno	30 g
20	1,2-hidroxiacetato de limoneno	121 g
	Residuo	9 g

25 La mezcla combinada de hidroxiacetato y epóxido se trató con un exceso de anhídrido acético a tempera-

tura de reflujo durante 8 horas. El tratamiento usual seguido de destilación dieron el diacetato requerido.

Ejemplo II: Pirólisis de 1,2-diacetato de limoneno

5 El diacetato (1245 g., 4,9 moles) y acetato de sodio se calentaron en un matraz provisto de una columna fenski corta, durante 8-9 horas a 240°C. Durante este período, se recogió en forma de producto de destilación un total de 584 g. de hidrocarburos y ácido acético. El producto que quedó en el matraz era una mezcla de monoésteres, y se destiló, dando lo siguiente:

	Acetatos de cis- y trans-carvilo	153,0 g
	Trans-p-menten-(1,7)-ol-2	102,5 g
15	Acetato de perililo	256,0 g
	Diacetato inalterado	128,0 g

Ejemplo III: Pirólisis en fase vapor de 1,2-diacetato de limoneno

20 Se hizo pasar 1,2-diacetato de limoneno (508 g) a través de un tubo de vidrio (6,3 mm x 1,2 m) calentado a 450°C, a una velocidad de 1 cc. por minuto. El producto de pirólisis se lavó con disolución diluida de carbonato de sodio y se destiló, dando las fracciones siguientes:

25

<u>Fracción</u>	<u>Descripción</u>	<u>Intervalo de ebullición</u>	<u>Peso</u>
1	Hidrocarburos	80-112° / 5 mm	150 g
2	Acetatos de carvilo y acetato psi	112-120° / 5 mm	165 g
3	Acetato de perillilo		35 g

Ejemplo IV: Saponificación de acetato de perillilo

196 g de acetato de perillilo, derivado de cualquiera de los ejemplos citados, e hidróxido de sodio acuoso al 30% (60 g) se sometieron a reflujo suave con agitación durante 4 horas. La capa de aceite se separó y se destiló bajo presión reducida, dando alcohol perillílico (150 g), p de eb. 80°C/0,7 mm.  $\alpha_D^{20} + 102,5$ .

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña con fecha 1 de Abril de 1974, bajo el número 14367/74, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

## REIVINDICACIONES

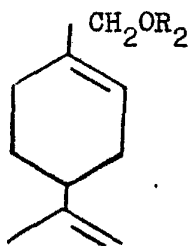
5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

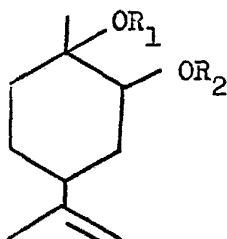
1ª.- Un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos de alcohol perilílico de fórmula

15



que comprende pirolizar compuestos de fórmula

20



25

donde  $R_1$  y  $R_2$  representan grupos acilo iguales o diferentes que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, en fase líquida y durante un período de más de cuatro horas.

5           2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que  $R_1$  y  $R_2$  son idénticos.

          3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que  $R_1$  y  $R_2$  representan grupos acetato.

10           4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la pirólisis se efectúa a una temperatura de desde 200 a 260°C.

          5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que la pirólisis se efectúa a una temperatura de desde 230 a 250°C.

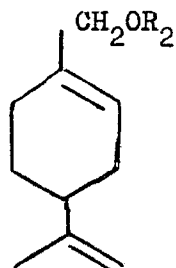
15           6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pirólisis se efectúa durante un período de desde 4 a 18 horas.

          7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que la pirólisis se efectúa en un período de desde 8 a 14 horas.

20           8ª.- Un procedimiento de preparación de ésteres de ácidos carboxílicos de alcohol perilílico de fórmula

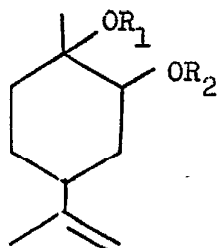
25

5



que comprende pirolizar un compuesto de fórmula

10



15

donde  $R_1$  y  $R_2$  son grupos acilo iguales o diferentes que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, en fase vapor.

20

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que la pirólisis se efectúa a una temperatura de desde 400 a 450°C.

10ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 8ª ó 9ª, en el la pirólisis se efectúa empleando un tiempo de permanencia del vapor en la zona calentada de desde 5 a 20 segundos.

25

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación

ción 10ª, en el que el tiempo de permanencia es de desde 10 a 15 Segundos.

5 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 11ª, en el que  $R_1$  y  $R_2$  son idénticos.

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que  $R_1$  y  $R_2$  representan grupos acetato.

10 14ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la preparación de productos ópticamente activos, que comprende pirolizar un material de partida ópticamente activo.

15 15ª.- Un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos de alcohol perilílico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

20

Madrid, 7 MAYO 1975

P.A.

Fernando de Elizaburu  
F. de Elizaburu

25