

30 OCT 1974

PATENTE DE INVENCION

|442474|

CLASIFICACION
COYC

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ORGANICOS
OCTENONITRILOS"

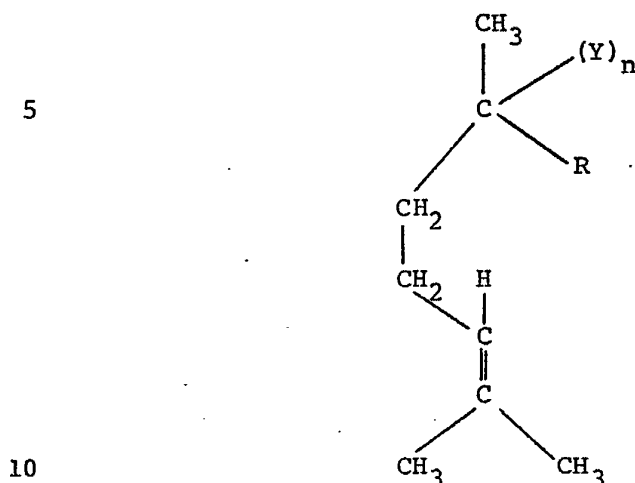
=====

Solicitante: SNAMPROGETTI S.p.A.,
sociedad anónima italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente No 28956 A/74,
depositada en Italia en
30 de Octubre de 1974.



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos octenonitrilos, particularmente de la siguiente fórmula estructural:



donde Y representa halógenos, radicales hidrocarburos, éteres, ésteres, aminas, fosfinas y similares, n puede ser igual a cero o a uno, y R es $-\text{CH}_2-\text{CN}$ cuando $n = 1$ y es $=\text{CH}-\text{CN}$ cuando $n = 0$; en particular, la presente inven-
 15 ción se refiere a la preparación de los productos orgánicos mencionados con $n = 1$.

Es sabida la importancia de los compuestos octenonitrilos, los cuales se utilizan cada vez más para la producción de esencias perfumadas destinadas a su empleo
 20 ya sea en la preparación de perfumes, ya sea en la industria de los jabones, detergentes, cosméticos.

Estos compuestos, y en particular los compuestos de la fórmula estructural precedente en la cual n es igual a cero, solían obtenerse hasta ahora mediante procedimientos químicos laboriosos que, entre otras cosas, comprendían
 25 un mayor número de reacciones químicas, con rendimientos

a veces muy bajos y con escasa selectividad, mientras que otras veces se obtenían mezclas de estos productos, como en el caso de la reacción de la metil-heptanona con ácido cianacético que daba lugar a una mezcla de octadieno-
5 nitrilos, de la cual el geranonitrilo y el neronitrilo, es decir los compuestos más interesantes desde el punto de vista de la producción de perfumes, debían luego ser separados mediante destilaciones particularmente dificultosas.

Se ha descubierto ahora que la síntesis de estos com-
10 puestos octenonitrilos es posible, de manera fácil y económica, utilizando como compuesto de partida el 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo, que constituye el objeto de una solicitud de patente copendiente a nombre de la misma entidad solicitante.

15 El empleo de este compuesto en la síntesis de los productos arriba mencionados ha permitido aumentar sorprendentemente la posibilidad de obtener estos compuestos con alta selectividad, mediante reacciones conocidas para los expertos, hasta la obtención del compuesto deseado.

20 En particular, este interesante compuesto puede emplearse como producto de partida para la preparación de los octadienonitrilos α - β insaturados, conocidos, como ya se ha indicado, con el nombre de geranonitrilo y neronitrilo. La formación de tales compuestos tiene lugar directamente,
25 a través de una simple reacción de deshidratación. Característica importante de esta reacción es que la misma conduce principalmente a la formación del isómero trans (geranonitrilo) y del isómero CIS (neronitrilo) con buenos



rendimientos y selectividades. Por consiguiente, se obtienen con rendimientos cuantitativos productos con doble enlace conjugado respecto al grupo CN. Además de en esta reacción de deshidratación, el compuesto intermedio considerado
5 puede ser utilizado para la preparación de productos, a los que también se refiere la presente invención, en los que n es igual a 1, mediante reacciones conocidas, tales como por ejemplo esterificación y eterificaciones.

En particular puede efectuarse una reacción de acetilación que consiste en hacer reaccionar el compuesto en
10 lación que consiste en hacer reaccionar el compuesto en cuestión con cloruro de acetilo. La temperatura de la reacción se mantiene entre $20 \pm 100^{\circ}\text{C}$ en presencia de bases, más específicamente bases terciarias, y, después de un oportuno fraccionamiento para separar el acetyl derivado
15 del 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo no reaccionado, se obtiene un compuesto con altas características de estabilidad y sensiblemente perfumado, el cual puede ser inmediatamente utilizado para estabilizar mezclas perfumadas.

20 Los siguientes ejemplos, ilustrativos y no limitativos, ilustran el procedimiento objeto de la presente invención.

EJEMPLO 1

En el presente ejemplo se ilustra la reacción de deshidratación del 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo.
25

Se calentó 1 g de 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo durante 1 hora y 30 minutos a la temperatura de $210 - 230^{\circ}\text{C}$ en presencia de 1,5 g de alúmina básica. Después se dejó



enfriar, se filtró lavando con éter etílico y después se eliminó el disolvente. Se obtuvo un líquido de olor agradable que en el examen G.C. efectuado en una columna de LAC 728 al 20 % bajo cromosorb P resultó estar constituido
5 principalmente de dos compuestos, que en el examen de espectrometría de masa resultaron tener entre ambos un P.M. = 149.

El examen N.M.R. efectuado con esta mezcla no evidenció ningún máximo atribuible a protones de tipo $-\text{CH}_2-\text{CN}$,
10 por lo que debe excluirse todo producto de eliminación que no sea un nitrilo $\alpha-\beta$ insaturado. El examen I.R. evidenció que se trataba de un nitrilo conjugado, puesto que el stretching del CN se redujo a 2216 cm^{-1} . Se puede por tanto sacar la conclusión de que se formaron con ren-
15 dimientos prácticamente cuantitativos los isómeros Cis y trans del 3,7-dimetil-2,6-octadienonitrilo.

EJEMPLO 2

En el siguiente ejemplo se ilustra la reacción de acetilación del 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo.

20 Se introdujeron 8,45 g (0,05 moles) de hidroxil nitrilo en un frasco de 100 cc, sumergido en un baño termostático y provisto de un embudo de grifo y un refrigerador por burbujas.

Se añadieron después 6,66 g (0,055 moles) de
25 N,N-dimetil anilina, llevándose después la mezcla de reacción a la temperatura de aproximadamente 75°C .

A través del embudo de grifo se añadieron después, durante aproximadamente 2 horas, 3,93 g (0,05 moles) de



cloruro de acetilo. La adición se hizo a pequeñas dosis manteniendo siempre la temperatura del termostato aproximadamente a 75°C. Terminada la adición, la mezcla se mantuvo a esta temperatura durante otras dos horas más. Se enfrió la mezcla de reacción y se añadieron aproximadamente 20 cc de agua y después 20 cc de éter etílico. Se separó la capa etérea, la cual se sometió luego a extracción dos veces con una solución al 10 % de ácido sulfúrico, y después con una solución saturada de bicarbonato sódico y por último con agua hasta su neutralización. La solución etérea se secó durante una noche sobre sulfato sódico anhidro. Después de la eliminación del éter, se obtuvieron 10 g de una mezcla que contenía aproximadamente el 95 % de acetyl derivado y el 5 % de 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo. La mezcla de reacción pudo ser purificada por medio de un correspondiente fraccionamiento. (El producto destiló a T = 108,5°C y a P = 2 mm Hg).

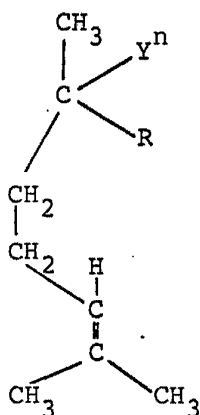
Este producto fue identificado mediante los datos obtenibles por NMR, IR y espectroscopia de masa. Las principales características espectroscópicas del compuesto fueron las siguientes.

NMR (disolvente CCl₄; standard interno HMDS)

Tipo de protones	chemical shift (ppm)
$\begin{array}{l} \backslash \\ \text{C} = \text{CH} \\ / \end{array}$	5,0 (m)
25 - CH ₂ - CN	2,9 (q)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{C} - \\ \end{array}$	1,5 (s)



5



donde Y es un átomo halógeno, un radical hidrocarburo, un éter, un éster, una amina, una fosfina y similares, n puede ser igual a 0 ó a 1, y R es $-\text{CH}_2-\text{CN}$ cuando n es 1 y es $=\text{CH}-\text{CN}$ cuando n es 0, caracterizado porque se emplea 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo como compuesto de partida.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, siendo n igual a 1, R igual a $-\text{CH}_2-\text{CN}$ e Y un radical con fórmula $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, caracterizado porque se hace reaccionar el 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo con cloruro de acetilo.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 20 y 100°C.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, caracterizado porque la reacción se verifica en presencia de bases, más específicamente bases terciarias.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque la reacción se verifica en presencia de N,N-dimetil anilina.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, siendo



n = 0 y R igual a =CH-CN, caracterizado porque se deshidrata el 3,7-dimetil-3-hidroxi-6-octenonitrilo.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque la temperatura de reacción está
5 comprendida entre 180°C y 280°C.

8^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque la presión de reacción es de una atmósfera.

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de
10 agentes deshidratantes.

10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de alúmina.

11^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS
15 ORGANICOS OCTENONITRILOS,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de nueve hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 30 de Octubre de 1975.

SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GÓMEZ-ACEBO Y MODEI
p. p. Fdo. E. Ferregüela Colón