

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedida al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	<b>485993</b>	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	15 NOV. 1979	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 28 49 720.3	16 de noviembre de 1.978	R. Federal Alemana.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 47/38, 45/10 //A61K 3146	

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLA DE ALDEHIDOS DE EFECTO PERFUMANTE.

(71) SOLICITANTE (S)
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Düsseldorf, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Jens Hagen Dr. Klaus Bruns

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

Se ha encontrado que, mediante la hidroformilación de cariofileno se obtienen mezclas de aldehidos valiosas como perfumantes con nota de guayaca y madera asi como que representan una estabilidad a la retención extraordinaria.

5 La obtención de las nuevas mezclas de compuestos se efectúa convenientemente por reacción de cariofileno con monóxido de carbono e hidrógeno a una temperatura comprendida entre 70 y 160 °C y bajo una presión comprendida entre 100 y 250 bares. Como catalizadores se emplean en este caso mezclas de fosfinas terciarias y complejos de rhodiocarbonilo que contienen dichas fosfinas terciarias. Como fosfinas terciarias son adecuadas las trialquilfosfinas, cuyos restos alquilo presentan de 1 a 20 átomos de carbono, asi como trifenilfosfinas, cuyos restos fenilo pueden estar sustituidos por grupos alquilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, en particular no obstante la trifenilfosfina. En las mezclas catalíticas el número de moles de la fosfina existente en total por átomo gramo de rhodio, está comprendido entre 20 y 200.

10 La composición exacta de los complejos de rhodiocarbonilo catalíticamente activos no es conocida. Se puede partir de la base, no obstante, de que se trata de complejos de rhodio en los que uno o más ligandos carbonilo están sustituidos por ligandos fosfina. El compuesto complejo exacto activo se formará en cada caso in situ bajo las condiciones de la hidroformilación. La cantidad de rhodio necesaria en este caso puede suministrarse por tanto a la mezcla de reacción en forma de cloruro de rhodio, óxido de rhodio, sales de rhodio de ácidos grasos, quelatos de rhodio, rhodiocarbonilo o cloruro de rhodiocarbonilo dímero. Preferentemente se emplearán complejos de rhodio que contengan ya como ligando fosfina existente

en la mezcla catalítica, en particular el compuesto -----  
 $\text{RhCl}(\text{CO}) \left[ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$ .

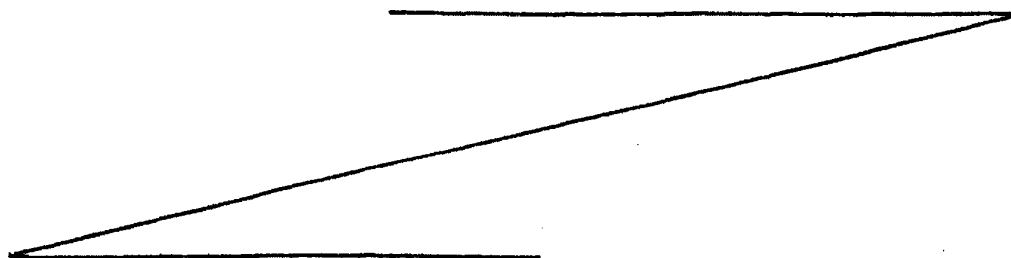
5 Los compuestos de rhodio se emplean preferentemente en cantidades tales que, referido al cariofileno, estén presentes de 5 a 5.000 ppm, preferentemente de 15 a 400 ppm, contado como metal.

10 La reacción puede efectuarse en ausencia de disolventes. Se ha revelado no obstante que es conveniente emplear disolventes, pudiendo entrar en consideración, entre otros, hidrocarburos saturados tales como pentano, hexano, heptano, ciclohexano, benceno, tolueno o xileno, éteres tales como tetrahydrofurano y dioxano, alcoholes tales como metanol, etanol e isopropanol, o dioles tales como etilenglicol y propilenglicol. Preferentemente se efectuará la hidroformilación en hidrocarburos saturados o éteres.

15 La elaboración de la mezcla de la reacción se efectúa mediante destilación, que se efectúa conveniente en una atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno.

20 El producto de reacción resultante de la hidroformilación descrita del cariofileno representa, según el resultado del análisis por cromatografía gaseosa, una mezcla de cuatro productos. En base a los datos de espectroscopía I.R. se supone que se trata de los estereoisómeros respectivamente posibles de los compuestos I y II

25



5

10 estando presentes ambas especies de fórmula II en una cantidad notablemente menor que las de fórmula I.

La mezcla tiene propiedades perfumantes y puede mezclarse con otros perfumantes en proporciones diferentes para dar nuevas composiciones perfumantes. En general su proporción en las composiciones perfumantes estará comprendida entre 1 y 50 por ciento en peso, referido a la composición completa. Tales composiciones pueden servir directamente como perfume o también pueden servir para perfumar cosméticos, tales como cremas, lociones, aguas de colonia, aerosoles, jabones de tocador etc. También pueden emplearse para mejorar el olor de productos técnicos tales como medios de lavado y de limpieza, enjuagadores-suavizantes, medios para el tratamiento de textiles. Para el perfumado de los diferentes productos se emplearán estos en las composiciones en general en una concentración comprendida entre 0,05 y 2 por ciento en peso.

25

EJEMPLO 1

30

Se mezclaron entre sí en un autoclave con agitador de hélice de 1 litro de acero inoxidable, 130 g (0,63 moles) de cariofileno, 1,9 g (7,25 mmoles) de trifenilfosfina y 0,1 g (0,145 mmoles) de  $\text{RhCl}(\text{CO})\text{[P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{]}_2$  y 150 ml de tetrahi-

drofurano. El autoclave se enjuagó con gas de síntesis. A continuación se insufló una mezcla formada por volúmenes iguales de hidrógeno y monóxido de carbono hasta una presión de 120 bares. El contenido del autoclave se calentó bajo agitación a 120°C, a continuación se mantuvo durante 6 1/2 horas a una temperatura comprendida entre 120 y 130°C, a continuación se refrigeró a temperatura ambiente. La mezcla de reacción obtenida se destiló por fraccionamiento bajo atmósfera de nitrógeno. Tras la separación del tetrahidrofurano se destilaron a 95 - 110°C/0,13 mbares, 88 g de mezcla de aldehidos (60 % de la teoría).

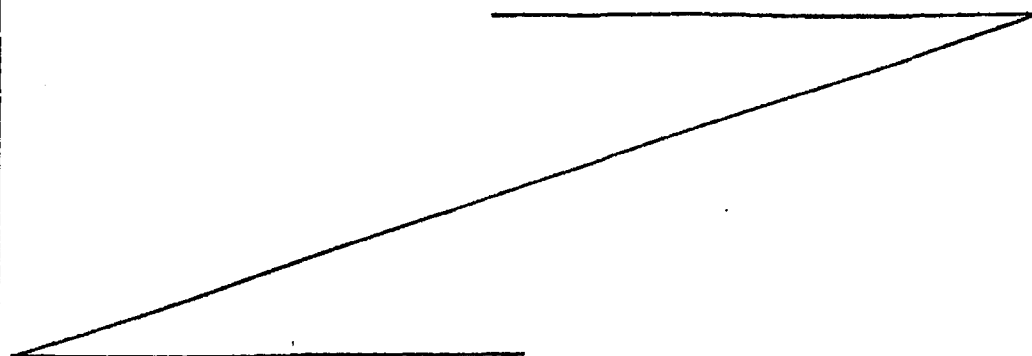
El análisis por cromatografía gaseosa mostró que el producto era una mezcla de cuatro componentes.

El producto mostró el siguiente espectro I.R. (película):

3.070  $\text{cm}^{-1}$ ; 2.705  $\text{cm}^{-1}$ ; 1.725  $\text{cm}^{-1}$  (CHO); 1.635  $\text{cm}^{-1}$  (C=C exocíclico); 1.380  $\text{cm}^{-1}$  (gem. di-metilo); 1.364  $\text{cm}^{-1}$ ; 860  $\text{cm}^{-1}$  (C=C trisustituido).

Olor: nota-guayaca, nota-madera.

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.



REIVINDICACIONES

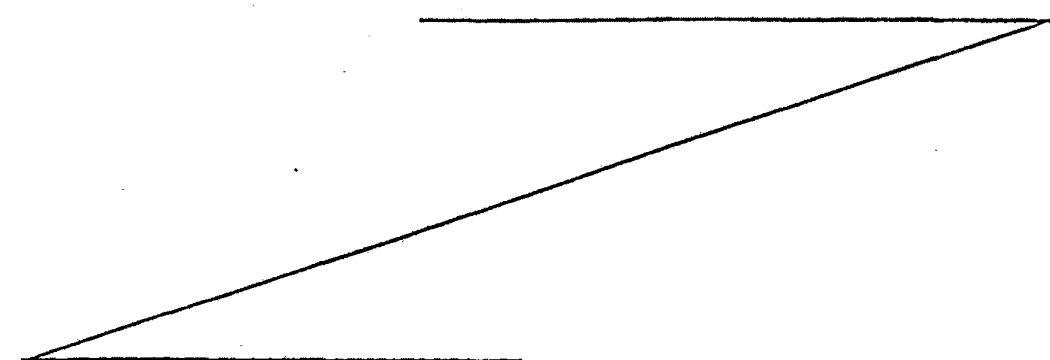
5 1.- Procedimiento para la obtención de mezcla de aldehidos de efecto perfumante, caracterizado porque se hace reaccionar cariofileno a una temperatura comprendida entre 70 y 160°C, bajo una presión comprendida entre 100 y 250 bares y en presencia de una mezcla catalítica compuesta por fosfinas terciarias y complejos de rhodiocarbonilo que contienen dichas fosfinas terciarias con hidrógeno y monóxido de carbono.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla catalítica contiene trialquilfosfinas, cuyos restos alquilo muestran de 1 a 20 átomos de carbono.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla catalítica contiene trifenilfosfina o trifenilfosfinas, cuyos restos fenilo estan sustituidos por grupos alquilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el número de moles en la mezcla catalítica de la fosfina existente en total, por átomo gramo de ródio, está comprendido entre 20 y 200.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 y 4, caracterizado porque la mezcla catalítica se forma a partir de trifenilfosfina y  $\text{RhCl}(\text{CO})\text{[P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{]}_2$ .



*Des*

6.- Procedimiento para la obtención de mezcla de aldehidos de efecto perfumante, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 7 hojas, escritas a máquina, por una sola cara.

5

Madrid 15 NOV. 1979

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.

J. M. GOMEZ AGES Y PUMBU  
D. P. Firmado: J. Suarez Diaz