



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	485994		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			15 NOV. 1978		

PATENTE DE INVENCION

Concedido en el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 28 49 642.6		16 de noviembre de 1.978		R. FEDERAL ALEMANA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	81	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			COTE 47/42 //A61K 7/46, A61L 9/00		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS DE ALDEHIDOS DE EFECTO PERFUMANTE.

71	SOLICITANTE (ES)
	HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.

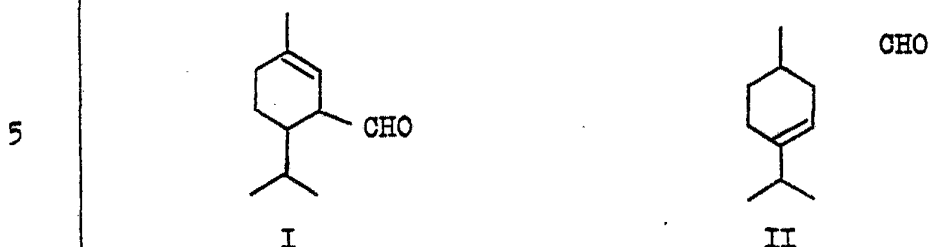
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Düsseldorf, República Federal Alemana.

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

72	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

Se ha encontrado que mezclas de aldehidos de fórmulas I y II



10 tal como se obtienen por la hidroformilación de alfa-terpineno, representan nuevos perfumantes valiosos con nota salicilato- y cumina/perilla así como representan una estabilidad de retención extraordinaria.

15 La obtención de los nuevos compuestos se produce convenientemente por reacción de alfa-terpineno con monóxido de carbono e hidrógeno a una temperatura comprendida entre 70 y 160°C y bajo una presión comprendida entre 100 y 400 bares. Como catalizadores se emplean en este caso mezclas constituidas por fosfinas terciarias y complejos de rhodio que contienen estas fosfinas terciarias.

20 Como fosfinas terciarias son adecuadas trialquilfosfinas, cuyos restos alquilo presenten de 1 a 20 átomos de carbono, así como trifenilfosfinas, cuyos restos fenilo pueden estar sustituidos por grupos alquilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, en particular no obstante trifenilfosfina. En la

25 mezcla catalítica el número de moles de fosfina existente en conjunto por átomo gramo de rhodio, está comprendido entre 20 y 200.

30 La composición exacta de los complejos de rhodio activos catalíticamente no se conoce exactamente. Se puede partir de la base, no obstante, de que se trata de complejos de rho-

5 dio, en los que están sustituidos uno o más ligandos carbonilo por ligandos fosfina. El compuesto complejo activo exacto se formará en cada caso in situ bajo las condiciones de la hidroformilación. La cantidad de rhodio necesaria en este caso puede agregarse 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 rhodio carbonilo dímico. Preferentemente se emplean complejos de rhodio que contienen ya como ligando la fosfina existente en la
10 mezcla catalítica, por ejemplo el compuesto $\text{RhCl}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3/2$.

Se emplean los compuestos de rhodio ventajosamente en cantidades tales que, con referencia al alfa-terpineno, estén presentes de 5 a 5.000 ppm, preferentemente 15 a 400 ppm, contando como metal.

15 La reacción puede efectuarse en ausencia de disolventes. No obstante se ha revelado conveniente el empleo de disolventes, entrando en consideración entre otros hidrocarburos saturados tales como pentano, hexano, heptano, ciclohexano, benceno, tolueno o xileno, éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano, alcoholes tales como metanol, etanol e isopropanol, o dioles tales como etilenglicol y propilenglicol. Preferentemente se efectuará la hidroformilación en hidroxarbuos saturados ó éteres.
20

La elaboración de la mezcla de reacción se efectúa mediante destilación.
25

El producto obtenido mediante la hidroformilación descrita de alfa-pineno representa una mezcla de los aldehidos de fórmulas I y II. La mezcla tiene propiedades perfumantes y puede mezclarse con otros perfumantes en proporciones diferentes para dar nuevas composiciones perfumantes. En general
30

su proporción estará comprendida en las composiciones perfumantes entre 1 y 50 por ciento en peso, referido a la composición completa. Tales composiciones pueden servir directamente como perfumes o también para el perfumado de 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 emplean estos en las composiciones en general en concentraciones comprendidas entre 0,05 y 2 por ciento en peso.

EJEMPLO 1

Se mezclaron entre si en un autoclave con agitador de hélice de 5 litros de acero inoxidable, 272 g (2 moles) de alfa-terpineno, 3,8 g (14,5 mmoles) de $P(C_6H_5)_3$, 0,2 g (0,29 mmoles) de $RhCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ y 750 ml de tetrahidrofurano. El autoclave se enjuagó con gas de síntesis. A continuación se insufló una mezcla constituida por volúmenes iguales de hidrógeno y monóxido de carbono hasta una presión de 200 bares. El contenido del autoclave se calentó bajo agitación a $130^\circ C$, a continuación se mantuvo durante 5 horas a $130 - 140^\circ C$, a continuación se refrigeró a temperatura ambiente. Se destiló de la mezcla de reacción tetrahidrofurano bajo vacío de la trompa de agua. En la destilación del residuo bajo vacío de la bomba de aceite, se destilaron a $98 - 100^\circ C/20$ mbares, 225 g de producto (68 % de la teoría).

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

Índice de carbonilo: 170 (teórico 168,7).

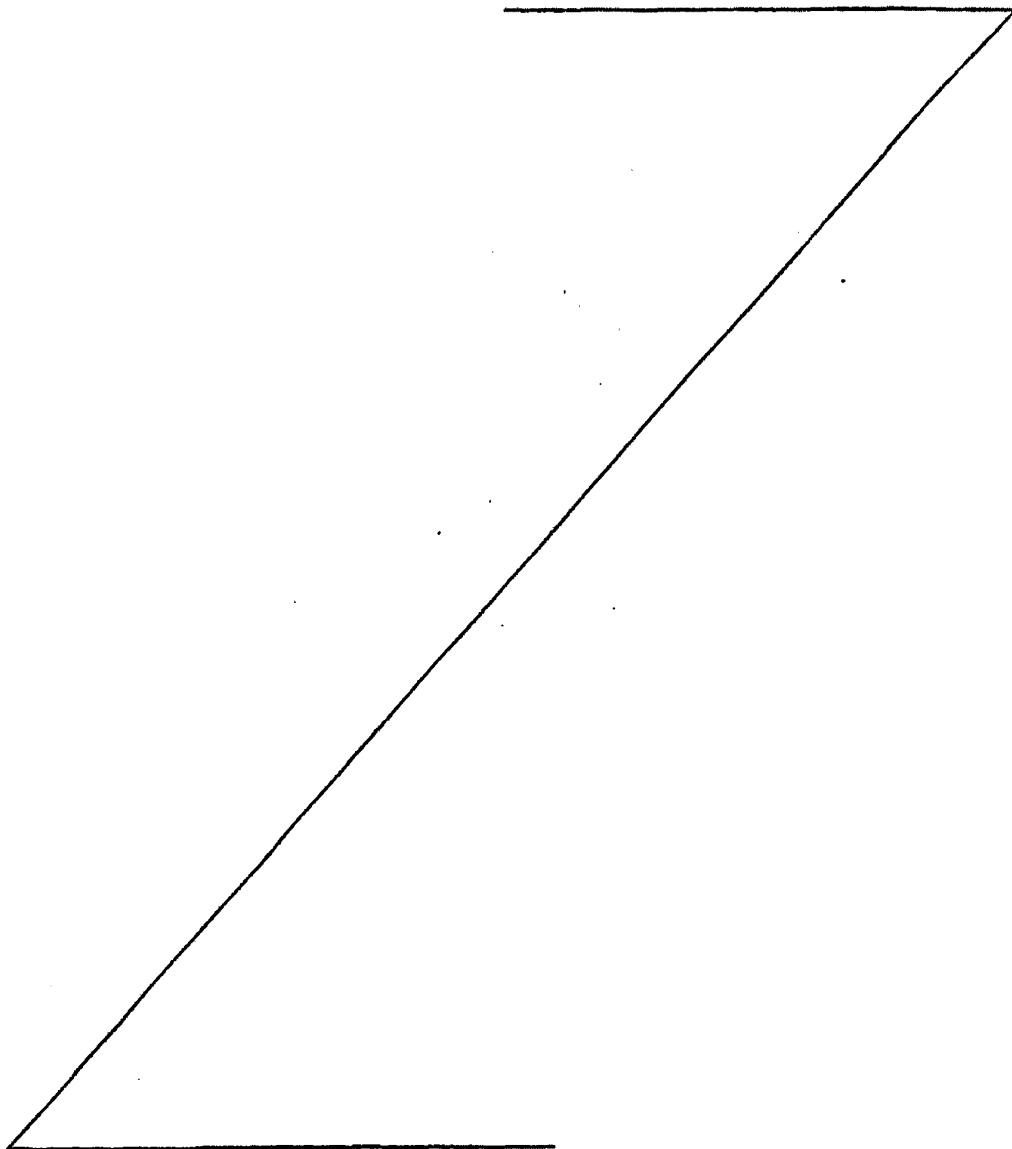
El producto mostró el siguiente espectro I.R. (pelf-

cula): $3,00 \text{ cm}^{-1}$; 1.682 cm^{-1} ($\text{>C} = \text{C}<\text{H}$); 2.700 cm^{-1} ; 1.725 cm^{-1} (CHO); 1.380 cm^{-1} ; 1.360 cm^{-1} ; 845 cm^{-1} (C=C tri-sustituido).

Olor: nota-salicilato, nota-cumina-perilla.

5

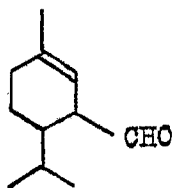
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



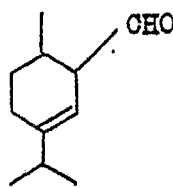
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de mezclas de aldehydos de efecto perfumante de fórmulas I y II:

5



(I)



(II)

10

caracterizado porque se hace reaccionar alfa-pineno a una temperatura comprendida entre 70 y 160°C, bajo una presión comprendida entre 100 y 400 bares y en presencia de una mezcla catalítica compuesta por fosfinas terciarias y complejos de rhodio carbonilo que contienen dichas fosfinas terciarias, con hidrógeno y monóxido de carbono.

15

2.- Procedimiento para la obtención de mezclas de aldehydos de efecto perfumante, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20

Esta Memoria consta de 6 hojas, escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid 05 NOV 1979

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

J. M. GÓMEZ AGUIRRE Y PUMBU

en. p. Firmados J. Suarez Diaz

129