



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	485995	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		15 NOV. 1979	

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 28 49 742.9	16 de noviembre de 1.978.	R. FEDERAL ALEMANA.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 45/10, 45/20 // A61K 7/46	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION 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		

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aldehidos, que se derivan de hidrocarburos monoterpénicos monocíclicos y bicíclicos, así como la aplicación de los productos del procedimiento como perfumantes.

5 En la hidroformilación de terpenos bajo las condiciones usuales para la oxo-reacción y en presencia de mezclas de productos complejos originadas a partir de dicobalto-octacarbonylo que contienen aldehidos, alcoholes, acetales, éteres y productos de transposición de los respectivos hidrocarburos terpénicos (W.H. Clement et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. Vol. 4 (1965) páginas 283-286). Se han obtenido mezclas de compuestos menos complicadas en la hidroformilación de alfa-pinenos en presencia de catalizadores de rhodio (W. Himmele et al., Tetrahedron Letters 1976, páginas 907 - 910). La mezcla de reacción contenía en este caso junto al 3-formilpinano deseado una cantidad notable de ambos isómeros 10-formilpinanos, que solamente se pueden formar cuando se produce bajo las condiciones de la reacción una isomerización del doble enlace del alfa-pineno.

20 Se ha encontrado ahora que la isomerización del doble enlace existente en los hidrocarburos terpénicos puede inhibirse ampliamente bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación si se emplea una mezcla catalítica constituida por fosfinas orgánicas terciarias y compuestos de rhodio-carbonylo.

25 El objeto de la invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de aldehidos por hidroformilación de hidrocarburos monoterpénicos monocíclicos y bicíclicos con al menos un doble enlace, caracterizado porque se efectúa la hidroformilación a una temperatura comprendida entre 70 y 150°C

bajo una presión comprendida entre 100 y 400 bares y en presencia de una mezcla catalítica constituida por fosfinas terciarias y complejos de rhodio-carbonilo que contienen estas fosfinas terciarias.

5 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 alquiloxi con 1 a 4 átomos de carbono, en particular sin embargo trifenilfosfina. En las
10 mezclas catalíticas el número de moles de las fosfinas existentes en total por átomo gramo de rhodio está comprendido entre 20 y 200.

La composición exacta del complejo de rhodio-carbonilo activo catalíticamente no es conocida. Se puede partir sin
15 embargo de la base de que se trata de complejos de rhodio en los que están sustituidos uno o más ligandos de carbonilo por ligandos de fosfina. El compuesto complejo activo efectivo se formará en cada caso in situ bajo las condiciones de la hidrometilación. La cantidad de rhodio necesaria para esto puede
20 agregarse por tanto a la mezcla de reacción en forma de cloruro de rhodio, de óxido de rhodio, de sales de rhodio de ácidos grasos, de quelatos de rhodio, de carbonilo de rhodio o de cloruro de carbonilo de rhodio dímero. Preferentemente se emplearán complejos de rhodio que contengan ya, como ligando, la fosfina existente en la mezcla catalítica, por ejemplo el com-
25 puesto $\text{RhCl}(\text{CO})\left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\right]_2$.

Los compuestos de rhodio se emplean ventajosamente en tales cantidades que, referidas al hidrocarburo terpénico, estén presentes de 5 a 5.000 ppm, preferentemente de 15 a 400 ppm,
30 contadas como metal.

Como producto de partida para la obtención de aldehidos según el procedimiento de la invención sirven hidrocarburos monoterpénicos monocíclicos y bicíclicos con al menos un doble enlace, pudiendo entrar en consideración tanto compuestos con enlaces dobles endocíclicos cuanto aquellos con enlaces dobles semicíclicos y exocíclicos. Como ejemplos para tales hidrocarburos terpénicos pueden citarse en este caso los mentenos isómeros, los beta-terpineno, gamma-terpineno, alfa-felandreno, beta-felandreno, dipenteno, pseudolimoneno, terpinoleno y alfa-pineno así como en particular limoneno, alfa-terpineno, beta-pineno y canfeno. También entran en consideración como material de partida mezclas de origen natural, que contienen principalmente tales hidrocarburos terpénicos, por ejemplo aceite de naranja.

La reacción puede efectuarse en ausencia de disolventes. Se ha revelado sin embargo como 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 hidrocarburos saturados o en éteres.

La elaboración de la mezcla de la reacción se efectúa por medio de la destilación, que se efectuará convenientemente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno.

Los productos de reacción formados en la hidroformilación descrita representan normalmente mezclas de los estereoisómeros posibles del compuesto aldehido deseado. Estas mez-

5 clas tienen propiedades perfumantes y pueden mezclarse con
otros perfumantes en proporciones diferentes para dar nuevas
composiciones de perfumes. En general su proporción se situa-
rá en las composiciones de perfumes en cantidades comprendidas
entre 1 y 50 por ciento en peso, referido a la composición com-
15 pleta. Tales composiciones pueden servir directamente como per-
fumes o también para el perfumado de cosméticos tales como cre-
mas, lociones, aguas de colonia, aerosoles, jabón de tocador,
etc.. También pueden emplearse para mejorar el olor de produc-
tos técnicos tales como productos para el lavado y la limpieza,
10 enjuagadores-suavizantes, productos para el tratamiento de tex-
tiles. Para el perfumado de los diferentes productos se em-
plearán estos en las composiciones en concentraciones general-
mente comprendidas entre 0,05 y 2 por ciento en peso.

15 Los ejemplos siguientes explicarán con más detalle
el objeto de la invención sin por ello limitarla en modo algu-
no.

EJEMPLO 1

20 Se mezclaron en un autoclave con agitador de hélice
de 5 litros de acero inoxidable, 1.360 g (10 moles) de limone-
no, 15,2 g (58 mmoles) de trifenilfosfina y 0,4 g (0,58 mmoles)
de $\text{RhCl}(\text{CO})\text{[P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{]}_2$. 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
25 una presión de 200 bares. El contenido del autoclave se calen-
tó, bajo agitación, a 125°C, finalmente bajo agitación durante
otras 3 horas más a esta temperatura, con lo que la presión ag-
cendió a un máximo de 270 bares, a continuación se refrigeró a
temperatura ambiente. El producto bruto obtenido (1.660 g) se
30 destiló en vacío bajo atmósfera de nitrógeno. Tras separación

del limoneno sin reaccionar se destilaron a 111-112°C/16 mbares
1.381 g de 3-(4-metil-3-ciclohexil)butiraldehído (83 % de la
teoría).

El índice de yodo del producto ascendió a 155 (teóri-
co 153). Tras un análisis por cromatografía de gas el producto
se presentó con una pureza del 98 %. El producto mostró el si-
guiente espectro I.R. (película):

3.005 cm^{-1} ; 1.680 cm^{-1} ($>C = C <_H$);
2.710 cm^{-1} ; 1.726 cm^{-1} (CHO)

Olor: Nota-agrumen, nota-ruibarbo.

EJEMPLO 2

Se mezclaron entre sí en un autoclave con agitador
de hélice de 5 litros, 408 g (3 moles) de camfeno, 7,6 g (29
mmoles) de trifenilfosfina y 0,2 g (0,29 mmoles) de -----
RhCl(CO) $\left[P(C_6H_5)_3 \right]_2$. El autoclave se enjuagó con gas de sín-
tesis. 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 120°C y se mantuvo bajo agitación 4 horas a
120 hasta 130°C. Tras la refrigeración se elaboró el producto
bruto obtenido por destilación. Se destilaron a 105-106°C/20
mbares, 383 g de 3,3-dimetil-2-norbornanacetaldehído (77 % de
la teoría).

Según el análisis por cromatografía de gases, el pro-
ducto estaba constituido por un 98 % de una mezcla de los este-
reoisómeros endo y exo.

El producto mostró el siguiente espectro I.R. (pelí-
cula):

2.710 cm^{-1} ; 1.728 cm^{-1} (CHO); 1.385 cm^{-1} ; 1.365 cm^{-1} (gem. di-
-metil).

Olor: nota-borneol; nota-alcanfor.

EJEMPLO 3

5 Se cargó un autoclave con agitador de hélice de 5 li-
tros con 272 g (2 moles) de beta-pineno, 7,6 g (29 mmoles) de
trifenilfosfina, 0,2 g (0,29 mmoles) de $\text{RhCl}(\text{CO})\left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\right]_2$
y 750 ml de tetrahidrofurano y se enjuagó con gas de síntesis.
A continuación se insufló una mezcla gaseosa constituida por
volúmenes iguales de hidrógeno y monóxido de carbono hasta una
10 presión de 200 bares. La mezcla de reacción se calentó bajo
agitación a 130°C y se mantuvo durante 2 horas a esta tempera-
tura. Tras la refrigeración se elaboró el producto bruto obte-
nido por destilación. Se destilaron a 105-107 °C/20 mbares
222 g de 10-formilpinano (67 % de la teoría).

15 Según el análisis por cromatografía de gases el pro-
ducto estaba constituido por un 97 % de una mezcla de los es-
tereoisómeros axiales y ecuatoriales.

El producto mostró el siguiente espectro I.R. (pelí-
cula):

20 2.710 cm^{-1} ; 1.725 cm^{-1} (CHO); 1.368 cm^{-1} ; 1.381 cm^{-1} (gem. di-
-metil).

Olor: verde, nota-citronelal, nota-magriffe.

EJEMPLO 4

25 Se mezclaron entre si en un autoclave con agitador
de hélice de 5 litros, 272 g (2 moles) de alfa-terpineno, 3,8 g
(14,5 mmoles) de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, 0,2 g (0,29 mmoles) de -----
 $\text{RhCl}(\text{CO})\left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\right]_2$ y 750 ml de tetrahidrofurano. El auto-
clave se enjuagó con gas de síntesis. A continuación se insu-
fló una mezcla constituida por volúmenes iguales de hidrógeno
y monóxido de carbono hasta una presión de 200 bares. El conte-
30 nido del autoclave se calentó bajo agitación a 130°C, a conti-

5 nuación se mantuvo durante 5 horas a 130 - 140°C, y después se refrigeró a temperatura ambiente. Se destiló de la mezcla de reacción tetrahidrofurano mediante vacío de la trompa de agua. Mediante destilación del residuo en vacío de la bomba de aceite destilaron a 98 - 100°C/20 mbares, 225 g de producto (68 % de la teoría).

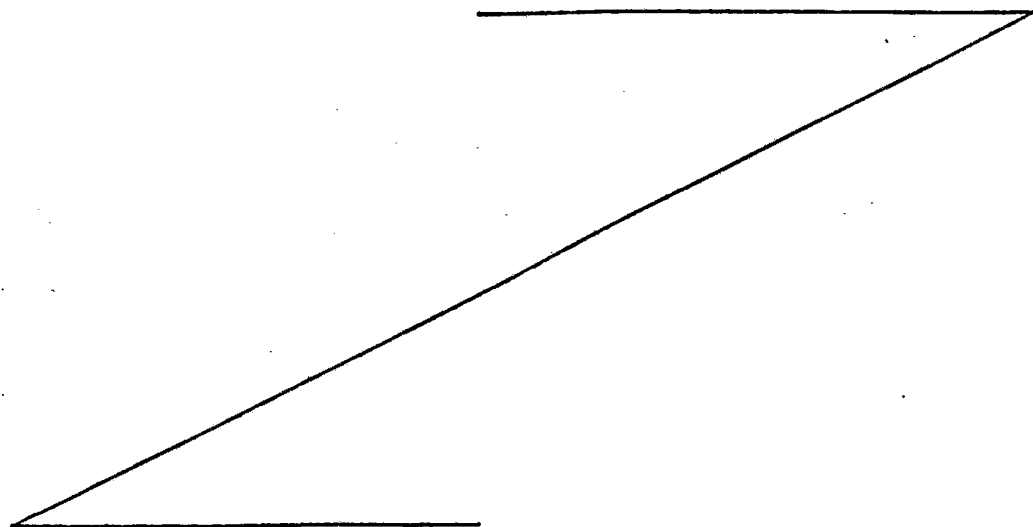
El análisis por cromatografía gaseosa mostró que el producto representaba una mezcla de 2-formil- Δ^3 -menteno y 3-formil- Δ^1 -menteno.

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

3.005 cm^{-1} ; 1.682 cm^{-1} ($>C = C <_H$); 2.700 cm^{-1} ; 1.725 cm^{-1} (CHO); 1.380 cm^{-1} ; 1.360 cm^{-1} (isopropilo); 845 cm^{-1} (C=C tri sustituido).

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

20 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 aldehidos de efecto perfumante, por hidroformilación de hidrocarburos mono-terpénicos monocíclicos y bicíclicos con al menos un enlace do-
ble, caracterizado porque la hidroformilación se efectúa a una temperatura comprendida entre 70 y 160°C bajo una presión de 100 a 400 bares y en presencia de una mezcla catalítica consti-
tuida por fosfinas terciarias y complejos de rhodiocarbonilo que contienen estas fosfinas terciarias.

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

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

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la mezcla catalítica el número de mo-
les de las fosfinas existentes en total por átomo gramo de rho-
dio está comprendido entre 20 y 200:

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 y 4, caracterizado porque la mezcla catalítica está constituida por trialquilfosfina y $\text{RhCl}(\text{CO})\left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\right]_2$.

25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplea como producto de partida para la hidroformilación limoneno, canfeno, beta-pineno o alfa-terpine-
no.

7.- Procedimiento para la obtención de aldehidos de

Re

efecto perfumante, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 15 NOV. 1978

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

J. M. GOMEZ ACEBO Y PUMBU

c. e. Firmador J. Suarez DIAZ

