

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 998**

51 Int. Cl.:

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 255/07 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

A61L 9/01 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

A61K 8/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2008 E 08786184 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2173704**

54 Título: **Procedimiento para producir etilgeranonitrilo**

30 Prioridad:

26.07.2007 EP 07113268

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.11.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WEIS, MARTINE;
BRUNNER, BERNHARD;
EBEL, KLAUS y
KRAUSE, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 430 998 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir etilgeranonitrilo

5 La presente invención hace referencia a una mezcla que comprende 3,7-dimetil-2, 6-nonadienonitrilo y al menos un compuesto seleccionado del grupo de los compuestos 3, 7-dimetil- 3, 6-nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil- 6-nonenonitrilo, donde el contenido de 3, 7 -dimetil- 3,6 -nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil-6-nonenonitrilo de forma conjunta, en referencia a la cantidad de 3, 7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo en la mezcla, asciende de 0,05 % en peso a 6 % en peso, así como a un procedimiento para su producción.

10 Los nitrilos alifáticos constituyen productos químicos aromáticos valiosos que, en especial debido a la estabilidad química del grupo nitrilo, son apropiados para ser utilizados bajo condiciones no neutrales, por ejemplo bajo condiciones básicas o intensamente ácidas. Por esta razón continuamente se necesitan nuevos nitrilos alifáticos o mezclas de los mismos con propiedades odoríferas interesantes, así como también se requieren métodos para la fabricación económica de las sustancias o mezclas de sustancias de esta clase.

15 Uno de los nitrilos alifáticos más solicitados, debido a sus propiedades aromáticas especiales, es el geranonitrilo (3, 7- dimetil- 2, 6- octadienonitrilo), el cual posee un perfil aromático cítrico muy intenso con facetas amargas, así como frescas. El 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo (etilgeranonitrilo), comercializado bajo el nombre de Lemonile®, representa una sustancia alternativa que en principio posee facetas o aspectos aromáticos positivos o inclusive ventajosos. Este producto transmite una emanación más natural con un efecto duradero y facetas amargas reducidas y, por lo tanto, es muy apropiado como sustituto del geranonitrilo.

20 Puesto que debido a nuevos conocimientos toxicológicos el geranonitrilo ha sido clasificado como una sustancia denominada CMR2, se prevé que en el futuro se regule su fabricación industrial.

Los procedimientos para producir nitrilos α - β insaturados son conocidos por el experto. En la solicitud DE 21 35 666 se describe un procedimiento para producir acetnitrilos de cicloalquilideno mediante la reacción de cicloalcanonas con acetnitrilo en fase líquida en presencia de cantidades catalíticas de alcoholados alcalinos o alcalinotérreos.

25 En la solicitud US 3,960,923 se hace referencia a un procedimiento para producir nitrilos α - β insaturados mediante la reacción de una cetona con acetnitrilo en presencia de una base fuerte. Como cetonas adecuadas se utilizan cetonas alifáticas, entre éstas metilheptenona.

30 En la solicitud EP 0 074 253 se describen nitrilos alifáticos especiales α o β saturados sustituidos, su utilización como sustancias odoríferas, así como el procedimiento para su fabricación. En dicho documento se describe la reacción de metilalquilcetonas con tosilmetil isocianida con potasio terc-butóxido en diglima. Dentro del marco de otro procedimiento, metilalquilcetonas se hacen reaccionar con ácido cianoacético en presencia de acetato de amonio.

En la solicitud US 4, 361, 702 se hace referencia a un procedimiento para producir acetales de 3-formil-2-butenonitrilo mediante la reacción de la metilcetona acetalizada de forma correspondiente con acetnitrilo en presencia de una base fuerte.

35 S. DiBiase y otros, en Org. Synth. Coll. Vol. 7, 1990, 108 -112, así como en Org. Synth. Vol. 62, 1984, 179 - 185, describen la reacción de ciclohexanona o benzaldehído con acetnitrilo en presencia de hidróxido de potasio para formar los nitrilos insaturados α , β correspondientes.

40 Asimismo, S. DiBiase y otros, J. Org. Chem., Vol. 44, 1979, 4640 - 4649, describen la producción de nitrilos α , β insaturados mediante la reacción de compuestos de carbono con acetnitrilo en presencia de bases y eventualmente de éteres de corona.

A. Valla y otros, en Synthetic Communications, Vol. 33 N° 7, 2003, pp. 1195- 1201, describen la reacción de 6- metil-5- hepteno- 2- ona con acetnitrilo en presencia de hidróxido de potasio obteniendo geranonitrilo con un rendimiento del 65%.

45 En la solicitud US 3, 655, 722 se hace referencia al 7- metil- 3- metileno- 6- octenonitrilo, a 3, 7- dimetil- 2, 6- octadienonitrilo (geranonitrilo), así como a una mezcla de los isómeros cis- y trans del geranonitrilo y otros isómeros de enlace doble de 3, 7- dimetiloctadienonitrilo. Los compuestos se obtienen mediante la reacción de 2- metil- 2- hepteno- 6- ona con ácido cianoacético en presencia de trietanolamina o ciclohexilamina.

En Food and Chemical Toxicology, tomo 30, 1.1.1992, p. 27 se describe un procedimiento para la síntesis de 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo.

En JP 2005 239664A (Kao Corp.) se describe un agente para la protección del cabello que contiene nitrilo de citronelilo y/o 3, 7- dimetil- 2 (3) , 6- nonadienonitrilo.

En la solicitud WO 02/081614 se revela una composición perfumada que contiene 3, 7- dimetil- 6- octenonitrilo y 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo y su utilización en detergentes.

- 5 En Chem Abstracts Database Acc N^o 90: 168745 se describe una condensación de 6- metil- 5- hepteno- 2- ona con etil éster de ácido cianoacético.

Es objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir mezclas que contengan etilgeranonitrilo (3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo). El procedimiento debe posibilitar la producción de mezclas isoméricas de las mismas y, del modo más sencillo posible en cuanto a la tecnología del procedimiento, debe poder realizarse a escala técnica. En base a sustancias iniciales económicas y accesibles, el producto deseado debe poder proporcionarse con el mayor rendimiento posible, evitando subproductos no deseados. Además, el producto debe presentarse en una forma apropiada como sustituto para el geranonitrilo, es decir en forma de mezclas isoméricas. En especial debe poseer un perfil aromático comparable y lo más similar posible al geranonitrilo, preferentemente agradable y atractivo, y garantizar la posibilidad de intercambiarlo fácilmente con el geranonitrilo.

- 15 Este objeto se alcanzó al proporcionar un procedimiento para producir una mezcla que comprende 3,7-dimetil-2, 6- nonadienonitrilo y al menos un compuesto seleccionado del grupo de los compuestos 3, 7-dimetil- 3, 6- nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil- 6-nonenonitrilo, donde el contenido de 3, 7 -dimetil- 3,6 -nonadienonitrilo y 3- metileno-7-metil-6-nonenonitrilo de forma conjunta, en referencia a la cantidad de 3, 7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo en la mezcla, asciende de 0,05 % en peso a 6 % en peso, donde dicho procedimiento comprende los pasos de

- 20 a) reacción de un nitrilo de la fórmula (II)



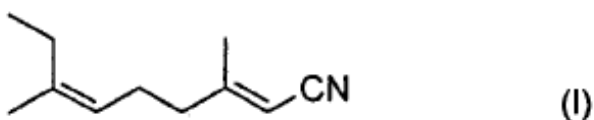
en donde el radical

R¹ es hidrógeno,

con una base como reactivo de activación, obteniendo el nitrilo de la fórmula (II) en forma desprotonada y

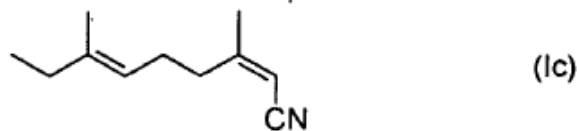
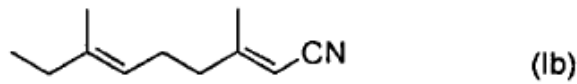
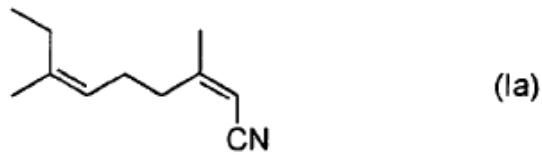
- 25 b) reacción del nitrilo de la fórmula (II) en forma desprotonada con 6-metil-5-octeno-2-ona obteniendo 3, 7- dimetil- 2,6-nonadienonitrilo.

El procedimiento conforme a la invención es adecuado para producir 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo de la fórmula (I)



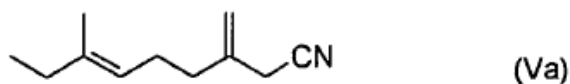
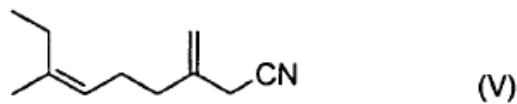
- 30 donde por lo general el compuesto se presenta en forma de una mezcla de isómeros de configuración (es decir isómeros E/Z) con respecto a los dos enlaces dobles etilénicos y en forma de mezclas con isómeros de constitución con respecto al enlace doble en posición α, β o β, Y con respecto al grupo nitrilo.

Como isómeros de configuración posibles que habitualmente pueden obtenerse junto con los isómeros de la fórmula (I), pueden mencionarse los compuestos (Ia) a (Ic)

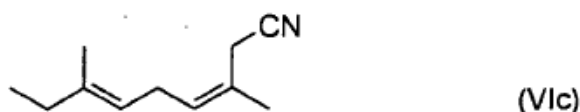
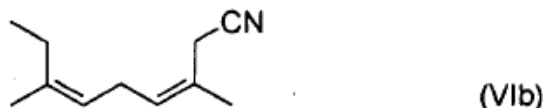
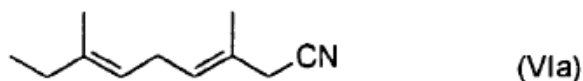
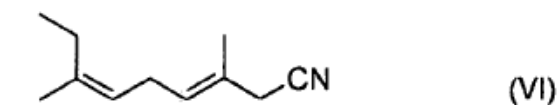


5 que sólo se diferencian unos de otros en cuanto a la configuración E/Z de los enlaces dobles etilénicos. 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienenitrilo, es decir los compuestos de las fórmulas (I) así como (Ia) a (Ic) presenta o presentan un enlace doble etilénico en la posición α , β con respecto al grupo nitrilo y, dentro del marco de la presente invención, se denominan también como isómeros conjugados.

10 Como isómeros de constitución que se obtienen junto con el 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienenitrilo obtenido como producto principal, se mencionan los compuestos 3, 7- dimetil- 3, 6- nonadienenitrilo y 3- metileno- 7- metil- 6- nonenitrilo. 3, 7- dimetil- 3, 6- nonadienenitrilo y 3- metileno- 7- metil- 6- nonenitrilo pueden obtenerse igualmente en forma de mezclas de los isómeros de configuración o isómeros E/Z. De este modo se obtiene 3- metileno- 7- metil- 6- nonenitrilo por lo general en forma de una mezcla de los dos isómeros de las fórmulas (V) así como (Va).



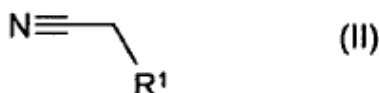
3, 7- dimetil- 3, 6- nonadienenitrilo se obtiene generalmente en forma de mezclas de los cuatro isómeros de configuración de las fórmulas (VI) y (VIa) a (VIc)



3, 7- dimetil- 3, 6- nonadienitrilo y 3- metileno- 7- metil- 6- nonenonitrilo presentan un enlace doble etilénico en posición β , Y con respecto al grupo nitrilo y, dentro del marco de la presente invención, se denominan también de forma conjunta como isómeros no conjugados.

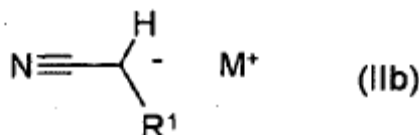
- 5 Las mezclas accesibles conforme a la invención contienen por lo general 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienitrilo (es decir la combinación de la fórmula (I) así como sus isómeros de la fórmula (Ia) a (Ic)) como componente principal por lo general en una proporción de aprox. 40 a 100 % en peso, preferentemente de 50 a 100 % en peso y de forma especialmente preferente de 60 a 100 % en peso, en referencia a la mezcla de isómeros obtenida de los compuestos de las fórmulas (I) , (V) y (VI) y sus isómeros.
- 10 Los isómeros no conjugados mencionados, es decir 3, 7- dimetil- 3, 6- nonadienitrilo y 3- metileno- 7- metil- 6- nonenonitrilo se forman por lo general respectivamente en una proporción reducida, según la selección de las condiciones de la reacción.

Como sustancia inicial para ejecutar el procedimiento conforme a la invención se utiliza un nitrilo de la fórmula (II)



- 15 en donde el radical R^1 es hidrógeno. Por consiguiente, el acetonitrilo se utiliza como sustancia inicial de la fórmula (II).

- 20 El nitrilo seleccionado de la fórmula (II), de acuerdo con el paso a) del procedimiento conforme a la invención, reacciona con una base como reactivo de activación, obteniendo el nitrilo de la fórmula (II) en forma desprotonada. El término reactivo de activación debe comprenderse como aquellos reactivos que pueden desprotonar el acetonitrilo utilizado en la posición α , es decir en el átomo de carbono de forma próxima al grupo nitrilo, de forma preferente se comprenden aquellos reactivos que presentan un valor pKa igual o mayor a 4, es decir bases débiles (bases de Brönstedt). El nitrilo de la fórmula (II) se obtiene de forma desprotonada, de la manera representada por ejemplo a través de la fórmula (IIb), donde como agente de activación se utilizó una base y donde M^+ representa el contraión de la base utilizada:



En el caso de la utilización conforme a la invención de hidróxidos de alcalimetálicos como hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH) como reactivos de activación, así como bases, Na⁺ o K⁺ se comprenderían como los contraiones M⁺ de las fórmulas (IIa) y (IIb) anteriormente mencionadas.

5 Dentro del marco del procedimiento conforme a la invención, se utiliza como reactivo de activación una base o una mezcla de bases diferentes. A este respecto, como bases adecuadas se consideran aquellas que presentan un valor pKa de aprox. 5 a 50, preferentemente de aprox. 9 a 25, donde el término valor pKa se define según lo indicado en Organikum, Edición 21, Weinheim, Wiley-VCH, 2001, p.156 - 159. A modo de ejemplo, conforme a la invención, las siguientes bases pueden indicarse como preferentes: hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos como por ejemplo: LiOH, NaOH, KOH, Ba(OH)₂; hidróxido de amonio; alcoholatos alcalinos o alcalinotérreos de alcoholes de cadena corta, preferentemente aquellos con 1 a 6, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo metanolato de sodio, etanolato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio, propilato de sodio, propilato de potasio, isopropilato de sodio, isopropilato de potasio, butilato de sodio, butilato de potasio, isobutilato de sodio, isobutilato de potasio.

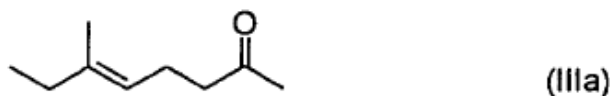
15 Asimismo, para la reacción de acetonitrilo pueden utilizarse en general también compuestos metal-orgánicos como por ejemplo butil litio o amidas como por ejemplo amida de litio o de sodio.

En el caso del acetonitrilo utilizado conforme a la invención como reactivo de activación, de forma ventajosa, se emplean bases con un valor pKa de 12 a 50, preferentemente con un valor pKa de 15 a 45.

20 El reactivo de activación seleccionado puede utilizarse estequiométrica o catalíticamente en una proporción de 0, 01 a 10 mol/mol, preferentemente de 0, 1 a 5 mol/mol, de forma especialmente preferente de 0, 5 a 1.5 mol/mol de compuesto carbonilo (6- metil- 5- octeno- 2- ona). De forma adicional, según la clase de reactivo de activación utilizado, puede ser ventajoso añadir aditivos como por ejemplo éteres de corona, catalizadores de transferencia de fases o ácidos como por ejemplo ácido etanoico, para la mezcla de reacción.

25 Los reactivos de activación mencionados pueden utilizarse de este modo de forma sólida o eventualmente líquida o en forma de soluciones en disolventes adecuados o en mezclas de los mismos. La reacción según el paso a) del procedimiento conforme a la invención se efectúa generalmente de manera que el nitrilo seleccionado de la fórmula se presenta de ese modo o en forma de una solución en un disolvente inerte adecuado bajo las condiciones de reacción, como por ejemplo benceno, tolueno, xilenos, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, dietil éter, éter de petróleo, 1, 4- dioxano, tetrahidrofurano, N, N- dimetilformamida (DMF) , metanol, etanol, propanol, butanol, cloruro de metileno o cloroformo y se añade el reactivo de activación seleccionado, es decir preferentemente la base seleccionada. En una forma de ejecución preferente, la reacción se realiza en acetonitrilo como disolvente. Éste puede utilizarse también como sustancia inicial de la fórmula (II). Otra ventaja del acetonitrilo como disolvente reside en su capacidad para sustraer de la mezcla el agua que se produce durante la reacción a través de la formación de acetamida. Pueden añadirse igualmente otros agentes de captación, por ejemplo un tamiz molecular.

35 De acuerdo con el paso b) del procedimiento conforme a la invención, el nitrilo de la fórmula (II) en forma desprotonada, obtenido del modo descrito anteriormente, se hace reaccionar con 6-metil-5-octeno-2-ona - dentro del marco de la presente invención denominado también como etilheptenona -, el cual se utiliza en forma de una mezcla de los isómeros E/Z de la fórmula (III) y (IIIa)



40 Los pasos de la reacción a) y b) conforme a la invención pueden ser ejecutados de forma separada uno después del otro o en una mezcla de reacción a partir del nitrilo de la fórmula (II), del reactivo de activación seleccionado, así como de la etilheptenona.

45 Los nitrilos de la fórmula (II), así como la etilheptenona, a ser utilizados como sustancias iniciales dentro del marco del procedimiento conforme a la invención se hacen reaccionar por lo general en una proporción aproximadamente equimolar uno con respecto a otro. El acetonitrilo también puede utilizarse como disolvente de forma altamente sobrenadante.

La cantidad de base añadida puede variar dentro de un amplio margen, puesto que la reacción puede realizarse en función de la intensidad de la base utilizada, así como en función de la selección de la sustancia inicial de la fórmula (II) en forma catalítica o estequiométrica.

5 Dentro del marco de una forma de ejecución preferente, el procedimiento conforme a la invención se ejecuta de manera que en primer lugar, dentro del marco del paso a) conforme a la invención, el nitrilo de la fórmula (II) utilizado sea desprotonado completamente, o en su mayor parte, en el anión correspondiente a través de la reacción con una cantidad aproximadamente equimolar, por lo general con una cantidad aproximada de 0,9 a 1,2 equivalentes en mol, preferentemente aproximada de 0,95 hasta aproximadamente 1,1 equivalente en mol de una base adecuada perteneciente a la clase antes mencionada y, a continuación, se haga reaccionar con etilheptenona de acuerdo con el paso b). Dentro del marco de una forma de ejecución preferente, el procedimiento conforme a la invención se ejecuta de manera que se introduce la mezcla de la reacción obtenida en el paso a) y se adiciona etilheptenona.

15 Dentro del marco de una forma de ejecución preferente del procedimiento conforme a la invención, de acuerdo con el paso a) se utiliza acetonitrilo que, con una base fuerte, seleccionada del grupo de las base que contienen hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, hidróxido de amonio y alcoholados alcalinos o alcalinotérreos, en una cantidad de aproximadamente 0,95 a 1,2 mol equivalentes (en referencia a la etilheptenona a utilizarse en el paso b)), se transforma completamente o en su mayor parte en el acetonitrilo desprotonado correspondiente. El acetonitrilo puede utilizarse aquí también como disolvente de forma (altamente) sobrenadante. La reacción se desarrolla por lo general rápidamente, en función de la base seleccionada y de la temperatura de la reacción y finaliza por completo utilizando un alcali alcoholado como por ejemplo metanolato de sodio a temperatura ambiente, utilizando un alcali hidróxido como por ejemplo KOH eventualmente a temperaturas levemente elevadas de hasta aproximadamente 80°C, por lo general dentro de un período que puede comprender desde algunos minutos hasta aproximadamente 1 hora.

25 La solución así producida del nitrilo desprotonado puede hacerse reaccionar con la etilheptenona de acuerdo con el paso b). De manera ventajosa, esto tiene lugar mediante la adición lenta de la cetona para evitar tanto como sea posible reacciones secundarias no deseadas.

30 La reacción de la etilheptenona con el nitrilo desprotonado de la fórmula (II) tiene lugar igualmente de forma rápida y finaliza por completo a temperaturas de aprox. 20 hasta unos 180°C, por lo general después de 1, hasta aproximadamente unas 24 horas. Dependiendo del tipo de reacción, así como en función al disolvente utilizado, puede ser ventajoso realizar la reacción conforme a la invención con etilheptenona disociando el agua que se produce durante la reacción en una cantidad estequiométrica. Con este fin, en algunos casos también puede ser ventajoso agregar un disolvente inerte adicional, como por ejemplo tolueno o xileno que sirva como agente de arrastre para el agua producida durante la reacción.

35 La reacción del nitrilo desprotonado de la fórmula (II) con etilheptenona, en el caso de la reacción de acetonitrilo del modo conforme a la invención, conduce directamente a la formación de 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo, así como a la mezcla isomérica que contiene 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo.

Las mezclas de reacción obtenidas conforme a la invención pueden continuar siendo procesadas de acuerdo con métodos conocidos por el experto, por ejemplo mediante procedimientos de extracción y, a continuación, pueden ser purificadas por ejemplo mediante procedimientos de destilación.

40 Dentro del marco de otra forma de ejecución preferente, las mezclas de productos obtenidos conforme a la invención son sometidas a una isomerización posterior a través del tratamiento o de la puesta en contacto con una base, preferentemente con una base fuerte. Como bases adecuadas dentro del marco de la isomerización adicional posterior se consideran adecuados los alcoholados e hidróxidos alcalinos, así como los alcoholados alcalinotérreos, como por ejemplo metilato de sodio, etilato de sodio, propilato de sodio, butilato de sodio, metilato de potasio, etilato de potasio y similares. Éstas pueden utilizarse en cantidades catalíticas o estequiométricas, así como de forma sobrenadante y por lo general en cantidades de 0,01 mol hasta 10 mol/mol, preferentemente de 0,1 hasta 1 mol/mol, de la mezcla isomérica. Como disolventes adecuados que deberían ser inertes bajo condiciones de reacción frente a las sustancias iniciales o a los reactivos utilizados, pueden mencionarse a modo de ejemplo: benceno, tolueno, xilenos, metanol, propanol, butanol. Como temperatura de reacción para realizar la isomerización posterior son adecuadas temperaturas dentro de los rangos de -80 °C hasta 120 °C, preferentemente de 0 hasta 50 °C. Por lo general, las isomerizaciones se desarrollan con rapidez y habitualmente finalizan al menos en gran medida después de tiempos de reacción de aproximadamente 1 a 48 horas, con frecuencia después de 1 a 5 horas.

55 El procedimiento conforme a la invención permite producir 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo (etilgeranonitrilo) que por lo general se presenta en forma de mezclas de los isómeros de configuración de la fórmula (I), (Ia), (Ib) y (Ic). Junto con los isómeros conjugados mencionados, las mezclas accesibles conforme a la invención comprenden también los compuestos isoméricos de constitución no conjugados 3, 7- dimetil- 3, 6- nonadienonitrilo y 3- metileno- 7- metil- 6- nonenonitrilo de las fórmulas (V), así como (Va) y/o (VI) , (VIa) , (VIb) y (VIc) . Por tanto, la presente

invención hace referencia también a las mezclas que comprenden 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo que pueden obtenerse a través del procedimiento conforme a la invención, de acuerdo con la reivindicación 1.

El procedimiento conforme a la invención brinda la posibilidad de producir mezclas o mezclas de productos crudos con un contenido particularmente reducido de los isómeros no conjugados mencionados, 3, 7- dimetil- 3, 6- nonadienonitrilo y/o 3- metileno- 7- metil- 6- nonenonitrilo.

La presente invención hace referencia, por tanto, a una mezcla que comprende 3,7-dimetil-2, 6-nonadienonitrilo y al menos un compuesto seleccionado del grupo de los compuestos 3, 7-dimetil- 3, 6-nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil- 6-nonenonitrilo, donde el contenido de 3, 7 -dimetil- 3,6 -nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil-6-nonenonitrilo de forma conjunta, en referencia a la cantidad de 3, 7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo en la mezcla, asciende de 0,05 % en peso a 6 % en peso. De este modo, así como a continuación, los compuestos mencionados comprenden respectivamente los isómeros de enlace doble E/Z posibles con respecto a los enlaces dobles etilénicos.

De forma preferente, el contenido total de 3, 7- dimetil- 3, 6- nonadienonitrilo y 3- metileno- 7- metil- 6- nonenonitrilo asciende a 0,75 hasta 5 % en peso, preferentemente 1 a 5 % en peso, en referencia respectivamente a la cantidad de 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo en la mezcla.

Las mezclas acordes a la invención comprenden los compuestos mencionados 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo, 3, 7- dimetil- 3, 6- nonadienonitrilo y/o 3- metileno- 7- metil- 6- nonenonitrilo en una proporción total (referida a la mezcla en su totalidad) de por lo general 80 a 100 % en peso, preferentemente de 85 ó 90 hasta 99, 9 % en peso, de forma especialmente preferente de 95 a 99, 5, y de forma completamente preferente hasta 99 o hasta 98 % en peso. Las mezclas consideradas como preferentes de acuerdo con la invención se componen esencialmente, es decir de al menos un 90 % en peso, preferentemente de al menos un 95 % en peso, de forma especialmente preferente de al menos 98 % en peso y de forma completamente preferente de al menos un 99 % en peso, de los compuestos 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo, 3, 7- dimetil- 3, 6- nonadienonitrilo y/o 3- metileno- 7- metil- 6- nonenonitrilo y en una proporción reducida, preferentemente en una cantidad de 0, 1 a 2, preferentemente de 0, 5 a 1 % en peso de otros componentes o impurezas.

Las mezclas conforme a la invención presentan un perfume cítrico intenso con una emanación natural. Las mezclas acordes a la invención, de manera ventajosa, sustituyen el geranonitrilo (3, 7- dimetil- 2, 6- octadienonitrilo) en particular en aquellos casos en los cuales las mezclas presentan una elevada pureza con respecto a los isómeros de enlace doble (E, Z)- 2, 6 configurados, es decir, con respecto a los isómeros conjugados. Por este motivo, las mezclas acordes a la invención son adecuadas en alto grado como alternativas o sustitutos para la sustancia odorífera geranonitrilo.

La presente invención hace referencia, por tanto, también a la utilización de la mezcla que comprende 3,7-dimetil-2, 6-nonadienonitrilo y al menos un compuesto seleccionado del grupo de los compuestos 3, 7-dimetil- 3, 6-nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil- 6-nonenonitrilo, donde el contenido de 3, 7 -dimetil- 3,6 -nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil-6-nonenonitrilo de forma conjunta, en referencia a la cantidad de 3, 7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo en la mezcla, asciende de 0,05 % en peso a 6 % en peso.

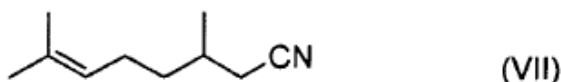
Las mezclas acordes a la invención son adecuadas en particular como sustancias odoríferas para producir un aroma cítrico como el que ha sido caracterizado anteriormente. Conforme a ello, la presente invención hace referencia a otro aspecto de la utilización de la mezcla conforme a la invención como sustancia odorífera para producir un aroma cítrico.

Las mezclas accesibles conforme a la invención, anteriormente descritas, pueden ser incorporadas o aplicadas en artículos de uso o de consumo para aromatizarlos, proporcionándoles un perfume cítrico agradable. A modo de ejemplo, como artículos de uso o de consumo que pueden aromatizarse con la mezclas conforme a la invención pueden mencionarse: agentes de limpieza como por ejemplo limpiadores, detergentes, productos de limpieza para el tratamiento de superficies, como por ejemplo muebles, pisos, mobiliarios de cocina, vidrios y ventanas, así como pantallas, polvos para lavar la ropa, suavizantes, productos para el tratamiento de la ropa, productos para el tratamiento de textiles como por ejemplo aprestos, blanqueadores o lejías para el blanqueo, pastillas para inodoros, descalcificadores, aromatizadores para ambientes (air care), composiciones perfumadas, por ejemplo para la perfumería fina, agentes cosméticos, pero también para fertilizantes, materiales de construcción, productos antimoho, desinfectantes, productos para el cuidado de vehículos y similares.

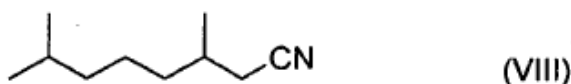
Debido a su parecido químico con respecto a la sustancia odorífera geranonitrilo, las mezclas acordes a la invención son adecuadas en particular para las aplicaciones típicas del geranonitrilo, el cual, gracias a su estabilidad química, puede ser utilizado también en medios agresivos como ácidos, lejías o lejías blanqueadoras, por ejemplo en pastillas o limpiadores para inodoros, y por ejemplo también en limpiadores para desagües o cañerías, así como también en limpiadores para hornos o parrillas, así como en otros limpiadores para metales.

La presente invención, en otro aspecto, hace referencia por tanto también a artículos de uso o de consumo que comprenden una cantidad organolépticamente efectiva de las mezclas conforme a la invención que contienen 3,7-dimetil-2, 6-nonadienonitrilo y al menos un compuesto seleccionado del grupo de los compuestos 3, 7-dimetil- 3, 6-nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil- 6-nonenonitrilo, donde el contenido de 3, 7 -dimetil- 3,6 -nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil-6-nonenonitrilo de forma conjunta, en referencia a la cantidad de 3, 7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo en la mezcla, asciende de 0,05 % en peso a 6 % en peso.

Asimismo se ha comprobado que las mezclas acordes a la invención que comprenden 3,7-dimetil-2, 6-nonadienonitrilo y al menos un compuesto seleccionado del grupo de los compuestos 3, 7-dimetil- 3, 6-nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil- 6-nonenonitrilo, donde el contenido de 3, 7 -dimetil- 3,6 -nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil-6-nonenonitrilo de forma conjunta, en referencia a la cantidad de 3, 7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo en la mezcla, asciende de 0,05 % en peso a 6 % en peso, son muy adecuadas para ser mezcladas con las sustancias odoríferas nitrilo de citronelilo (3, 7- dimetil- 6- octenonitrilo) de la fórmula (VII)



y/o nitrilo de dihidrocitronelilo (3, 7- dimetiloctanonitrilo) de la fórmula (VIII),



donde generalmente pueden utilizarse las proporciones deseadas de la mezcla.

Por tanto, en otro aspecto, la presente invención hace referencia también a composiciones perfumadas acordes a la reivindicación 5, así como a por lo menos otro componente seleccionado de las sustancias odoríferas nitrilo de dihidrocitronelilo (3, 7- dimetiloctanonitrilo) y nitrilo de citronelilo (3, 7- dimetil- 6- octenonitrilo). Las composiciones perfumadas de esta clase son apropiadas especialmente para sustituir a la sustancia odorífera geranonitrilo. Las composiciones perfumadas acordes a la invención contienen una mezcla conforme a la reivindicación 5 y nitrilo de citronelilo o nitrilo de dihidrocitronelilo a elección, de forma preferente nitrilo de citronelilo y nitrilo de dihidrocitronelilo o de forma especialmente preferente sólo nitrilo de citronelilo.

Dentro del marco de este aspecto de la presente invención, se consideran como composiciones perfumadas preferentes aquellas que, respectivamente en referencia al peso total de la composición perfumada terminada, contienen 1 ó preferentemente 2 a 20 % en peso, preferentemente 5 a 10 % en peso de nitrilo de dihidrocitronelilo, 20 a 60 % en peso, preferentemente 35 a 45 % en peso de nitrilo de citronelilo y 35 a 75 % en peso, preferentemente 50 a 60 % en peso de una mezcla de 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo y al menos un compuesto seleccionado del grupo de los compuestos 3, 7- dimetil- 3, 6- nonadienonitrilo y 3- metileno- 7- metil- 6- nonenonitrilo, donde el contenido de 3, 7- dimetil- 3, 6- nonadienonitrilo y 3- metileno- 7- metil- 6- nonenonitrilo de forma conjunta, en referencia a la cantidad de 3, 7- dimetil- 2, 6- nonadienonitrilo asciende en la mezcla de 0, 05 a 6 % en peso. Las composiciones perfumadas de esta clase presentan analogías con respecto a la impresión odorífera del geranonitrilo incluso hasta en los más finos matices y pueden ser utilizadas del mismo modo y en la misma cantidad que el geranonitrilo a ser sustituido.

Las composiciones perfumadas acordes a la invención pueden ser diluidas, de forma opcional, con los diluyentes que habitualmente se utilizan dentro de esta área de aplicación. Como disolventes adecuados se mencionan a modo de ejemplo el etanol, dipropilenglicol o sus éteres, ftalatos, propilenglicoles, o carbonatos de dioles, preferentemente etanol. El agua se considera también un disolvente adecuado para diluir las composiciones perfumadas acordes a la invención y, de forma ventajosa, puede utilizarse junto con emulsionantes adecuados.

La composición perfumada conforme a la invención se caracteriza porque contiene etilgeranonitrilo en forma de una mezcla que comprende 3,7-dimetil-2, 6-nonadienonitrilo y al menos un compuesto seleccionado del grupo de los compuestos 3, 7-dimetil- 3, 6-nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil- 6-nonenonitrilo, donde el contenido de 3, 7 -dimetil- 3,6 -nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil-6-nonenonitrilo de forma conjunta, en referencia a la cantidad de 3, 7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo en la mezcla, asciende de 0,05 % en peso a 6 % en peso.

Las mezclas de esta clase, así como sus formas de ejecución preferentes, descritas anteriormente dentro del marco de la presente invención, son adecuadas en gran medida para ser utilizadas en las composiciones perfumadas acordes a la invención.

Debido a la similitud química y estructural de los componentes, las composiciones perfumadas acordes a la invención presentan una estabilidad y durabilidad elevadas y se caracterizan por un aroma cítrico fresco, constituyendo de este modo un sustituto apropiado para la sustancia odorífera geranonitrilo. Como un aspecto ventajoso, debe destacarse que los dos componentes posibles de la composición perfumada, nitrilo de citronénilo y nitrilo de dihidrocitronénilo, representan respectivamente compuestos económicos y bien accesibles en cuanto al aspecto técnico, contribuyendo de este modo a poder reducir la necesidad del etilgeranonitrilo accesible conforme a la invención, así como de las mezclas acordes a la invención. Por tanto, la presente invención hace referencia en otro aspecto a la utilización de la composición perfumada conforme a la invención para producir un aroma cítrico.

Las composiciones perfumadas acordes a la invención, del mismo modo que las mezclas mencionadas anteriormente, son adecuadas para ser incorporadas en artículos o productos de uso o de consumo, de la manera ya descrita anteriormente para las mezclas mencionadas. Otro aspecto de la presente invención, hace referencia por tanto a artículos de uso o de consumo que comprenden una cantidad organolépticamente efectiva de las composiciones perfumadas acordes a la invención, donde la composición perfumada puede incorporarse en los artículos mencionados o ser integrada a los mismos. Como una cantidad organolépticamente efectiva, dentro del marco de la presente invención en su totalidad, se comprende en particular aquella cantidad que en una aplicación adecuada es suficiente para provocar una sensación aromática en el usuario o consumidor, especialmente la impresión de un aroma cítrico intenso.

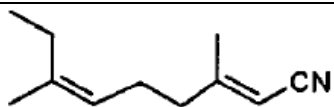
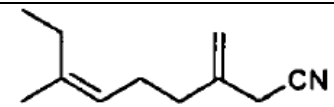
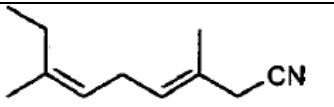
Los siguientes ejemplos se presentan a los fines de explicar la invención, sin restringir la misma en modo alguno:

Ejemplo 1:

180 g (1 mol) de metilato de sodio (solución al 30% en peso en metanol) se introdujeron en 410 g (10 mol) de acetonitrilo y se calentaron a 80°C. Dentro de un período de 1 hora, 140 g (1 mol) de etilheptenona fueron agregados mediante goteo en 200 ml de acetonitrilo y la mezcla de reacción fue calentada durante la noche a reflujo. A continuación se agregaron mediante goteo 60 g (1 mol) de ácido acético y la mezcla fue mezclada con 200 ml de agua. Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo tres veces, cada vez con 100 ml de tolueno. Se limpiaron las fases orgánicas y el disolvente se retiró mediante vacío. Se obtuvieron 159 g de un producto crudo que fue analizado mediante cromatografía de gases.

El producto crudo presentó la composición indicada en la tabla 1 (todos los datos se indican en porcentajes de superficies mediante cromatografía de gases), donde se indicó el contenido respectivamente posible de isómeros (E/Z) de configuración no asociados con respecto al respectivo enlace etilénico o a los respectivos enlaces dobles etilénicos.

Tabla 1:

| | | | | | | | | | | |
|-------------------|---|--|---|-------|----|----|----|------|------|------|
| Producto (GC FI%) |  |  |  | | | | | | | |
| 80,6% | 12,4% | 26,8% | 19,1% | 40,7% | 0% | 0% | NB | 0,2% | 0,2% | 0,5% |

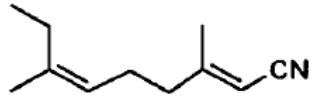
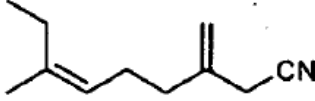
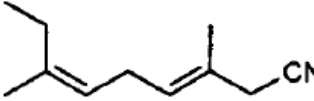
El producto crudo así obtenido fue destilado de forma fraccionada a una temperatura de destilación de 120 a 190°C y a una presión absoluta de 3 a 5 mbar. Se obtuvieron 92 g (0,56 mol correspondientes a 56% valor de porcentaje teórico) de etilgeranonitrilo en forma de una mezcla de isómeros de enlace doble.

Ejemplo 2:

224 g (4 mol) de KOH en escamas fueron introducidas en 580 g (14 mol) de acetonitrilo y calentadas a 80°C. En un período de 2 horas, 561 g (4 mol) de etilheptenona fueron agregados mediante goteo y la mezcla de reacción fue calentada durante 4 horas a reflujo. La mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y a continuación fue mezclada con 600 ml de agua y 300 ml de tolueno. Se separaron las fases y la fase orgánica se lavó tres veces, cada vez con 500 ml al 25 % en peso de una solución de ácido sulfúrico. La fase orgánica fue secada mediante sulfato de sodio y el disolvente se retiró mediante vacío. Se obtuvieron 674 g de un producto crudo que fue analizado mediante cromatografía de gases.

El producto crudo presentó la composición indicada en la tabla 2 (todos los datos se indican en porcentajes de superficies mediante cromatografía de gases), donde se indicó el contenido respectivamente posible de isómeros (E/Z) de configuración no asociados con respecto al respectivo enlace etilénico o a los respectivos enlaces dobles etilénicos.

Tabla 2:

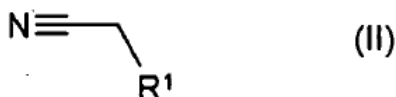
| | | | | | | | | | | |
|----------------------|---|-------|-------|-------|--|----|---|------|------|------|
| Producto (GC FI%) |  | | | |  | |  | | | |
| 68,2% | 14,4% | 23,5% | 23,0% | 36,8% | 0% | 0% | NB | 0,1% | 0,2% | 0,3% |

5 El producto crudo así obtenido primero fue liberado de componentes volátiles mediante un evaporador de capa fina a una temperatura de 140 a 150°C, y a continuación fue destilado de forma fraccionada a una temperatura de destilación de 120 a 160°C y a una presión absoluta de 10 mbar. Se obtuvieron 352 g (2,16 mol correspondientes a 54% valor de porcentaje teórico) de etilgeranonitrilo en forma de una mezcla de isómeros de enlace doble.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para producir una mezcla que comprende 3,7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo y al menos un compuesto seleccionado del grupo de los compuestos 3,7-dimetil-3,6-nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil-6-nonenonitrilo, donde el contenido de 3,7-dimetil-3,6-nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil-6-nonenonitrilo de forma conjunta, en referencia a la cantidad de 3,7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo en la mezcla, asciende de 0,05 % en peso a 6 % en peso, donde dicho procedimiento comprende los pasos de

a) reacción de un nitrilo de la fórmula (II)



en donde el radical

10 R¹ es hidrógeno,

con una base como reactivo de activación, obteniendo el nitrilo de la fórmula (II) en forma desprotonada y

b) reacción del nitrilo de la fórmula (II) en forma desprotonada con 6-metil-5-octeno-2-ona obteniendo 3,7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo.

2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque es realizado en acetonitrilo como disolvente.

15 3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se utiliza una base con un valor pKa de 12 a 50.

4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se introduce la mezcla de la reacción obtenida en el paso a) y se adiciona 6-metil-5-octeno-2-ona.

20 5. Mezcla que comprende 3,7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo y al menos un compuesto seleccionado del grupo de los compuestos 3,7-dimetil-3,6-nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil-6-nonenonitrilo, donde el contenido de 3,7-dimetil-3,6-nonadienonitrilo y 3-metileno-7-metil-6-nonenonitrilo de forma conjunta, en referencia a la cantidad de 3,7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo en la mezcla, asciende de 0,05 % en peso a 6 % en peso.

6. Mezcla conforme a la reivindicación 5, caracterizada porque, al menos en un 95% en peso se compone de los compuestos 3,7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo, 3,7-dimetil-3,6-nonadienonitrilo y/o 3-metileno-7-metil-6-nonenonitrilo.

25 7. Utilización de las mezclas conforme a la reivindicación 5 ó 6 como sustancias odoríferas.

8. Utilización conforme a la reivindicación 7 para producir un aroma cítrico.

9. Artículos de uso o de consumo que comprenden una cantidad organolépticamente efectiva de las mezclas conforme a una de las reivindicaciones 5 ó 6.

30 10. Composición perfumada que contiene una mezcla conforme a la reivindicación 5, así como al menos otro componente seleccionado de las sustancias perfumadas 3,7-dimetil-octanonitrilo y 3,7-dimetil-6-octenonitrilo.

11. Composición perfumada conforme a la reivindicación 10, la cual, en referencia al peso total de la composición perfumada terminada, contiene 5 a 10 % en peso de 3,7-dimetil-octanonitrilo, 35 a 45 % en peso de 3,7-dimetil-6-octenonitrilo y 50 a 60 % en peso de 3,7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo.

35 12. Composición perfumada conforme a la reivindicación 10 u 11, la cual contiene 3,7-dimetil-2,6-nonadienonitrilo en forma de una mezcla conforme a una de las reivindicaciones 5 ó 6.

13. Utilización de una composición perfumada conforme a una de las reivindicaciones 10 a 12 para producir un aroma cítrico.

14. Artículos de uso o de consumo que comprenden una cantidad organolépticamente efectiva de las composiciones perfumadas conforme a una de las reivindicaciones 10 a 12.