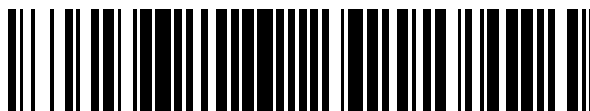


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 306**

51 Int. Cl.:
C07C 33/14 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01)
A61Q 13/00 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)
C07C 29/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07767309 .3**
96 Fecha de presentación: **21.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2036876**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.03.2009**

54 Título: **Compuestos de alcohol**

30 Prioridad:
26.06.2006 JP 2006174994

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.11.2012

73 Titular/es:
KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, NIHONBASHI-KAYABACHO, 1-CHOME
CHUO-KU TOKYO 103-8210, JP

72 Inventor/es:
KOTACHI, SHINJI;
TANAKA, SHIGEYOSHI y
OHNO, SATOSHI

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 391 306 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

Compuestos de alcohol

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a compuestos de alcohol que son útiles como materias primas para preparaciones de perfume, un procedimiento de producción de los compuestos de alcohol, y composiciones de perfume que contienen los compuestos de alcohol.

Antecedentes de la invención

10 Se conoce, convencionalmente, que los ciclohexil alcanos que tienen un doble enlace carbono-carbono incluyen muchos compuestos de perfume que tienen un aroma floral. Por ejemplo, es conocido que el 4-isopropenilciclohexilmetanol tiene una fragancia que recuerda a una flor de lirio de los valles (referencia al documento de patente 1). Además, se conoce también que los ciclohexil alcanos tienen un aroma floral voluminoso, o que los ciclohexilmetanoles tienen un aroma floral voluminoso (referencia a los documentos de patente 2 y 3). Sin embargo, estos compuestos tienen notas secundarias de madera y, por tanto, son desfavorables para la reproducción de la fragancia de lirio de los valles y, además, tienen un problema en el sentido de que pueden ser usados en preparaciones de perfume sólo en una cantidad limitada.

15 Además, hay ejemplos conocidos de síntesis de 4-isopropenil-1-metil ciclohexa-2,4-dienilmetanol o 4-isopropiliden-1-metil-2-ciclohexenilmetanol (Documento 1, no patente). Sin embargo, en el Documento 1, no patente, no hay ninguna descripción en relación a un aroma de estos compuestos. Por lo tanto, no se conoce que estos compuestos de alcohol sean útiles como perfumes.

20 Documento de patente 1: JP 50-35351A

Documento de patente 2: JP 2000-169409A

Documento de patente 3: JP 2000-302712A

Documento 1, no patente: "The Journal of Organic Chemistry", vol. 32, pp 3986 a 3989 (1967)

Resumen de la invención

25 La presente invención se refiere a compuestos de alcohol que tienen una fragancia de lirio de los valles natural, sustancialmente sin ninguna fragancia amaderada que limite sus aplicaciones a las materias primas de preparaciones de perfume, a un procedimiento de producción de los compuestos de alcohol, y a composiciones de perfumes que contienen los compuestos de alcohol.

30 Como resultado de la síntesis de diversos compuestos de alcohol y estudios e investigaciones extensivas sobre los aromas de los mismos, los presentes inventores han encontrado que los compuestos que tienen un esqueleto de hidrocarburo con un anillo de seis miembros en el que un grupo metilo está unido al átomo de carbono unido al grupo alcohol, o una mezcla de los compuestos, no sólo exhiben una fragancia de lirio de los valles natural, objetivo de la presente invención, sustancialmente sin ninguna fragancia amaderada indeseable, sino que también tienen un aroma floral fresco y una persistencia excelente de la fragancia.

35 De esta manera, la presente invención se refiere a un compuesto de alcohol, a un procedimiento de producción del compuesto de alcohol, y a una composición de perfume que contiene el compuesto de alcohol, tal como se describe más adelante.

1. Un compuesto de alcohol representado por la fórmula general siguiente (I):



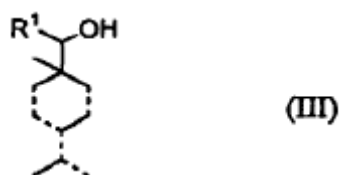
45 en la que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y una cualquiera de las líneas de puntos representa un doble enlace, y las tres líneas de puntos restantes representan un enlace sencillo.

2. Un procedimiento de producción del compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I), que incluye la etapa de someter un compuesto representado por la fórmula general (II) siguiente a una reacción de reducción:



en la que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y una cualquiera de las líneas de puntos representa un doble enlace, y cada una de las tres líneas de puntos restantes representa un enlace sencillo.

10 3. Una composición de perfume que incluye un compuesto de alcohol representado por la fórmula general (III) siguiente:



15 en la que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y cada línea de puntos representa un enlace sencillo o un doble enlace con la condición de que ambas líneas de puntos contiguas no sean dobles enlaces al mismo tiempo y que las líneas de puntos no incluyan tres o más dobles enlaces.

Efecto de la invención

20 El compuesto de alcohol de la presente invención no exhibe prácticamente ninguna fragancia amaderada que limite sus aplicaciones a materias primas de preparaciones de perfume, tiene un aroma floral fresco que recuerda a una fragancia natural de lirio de los valles y una persistencia excelente de la fragancia, y es útil como un ingrediente aromatizante para productos de tocador, etc. Además, según el procedimiento de producción de la presente invención, debido a que la materia prima usada en el mismo es barata y está disponible de manera estable, es posible producir el compuesto de alcohol de la presente invención a bajo costo.

25 Descripción detallada de la invención

[Compuesto de alcohol]

El compuesto de alcohol de la presente invención está representado por la fórmula general (I):



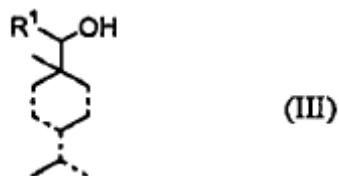
en la que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y una cualquiera de las líneas de puntos representa un doble enlace, y cada una de las tres líneas de puntos restantes representa un enlace sencillo.

35 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado preferente, tal como R¹, incluyen un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y un grupo alquino que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos específicos del grupo alquilo, que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y sec-butilo. Los ejemplos específicos del grupo alqueno, que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, incluyen vinilo, alilo, 1-butenilo y 1-metil-vinilo. Los ejemplos específicos del grupo alquino, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, incluyen etinilo, 2-propinilo y prop-2-in-1-ilo.

40 Entre estos grupos, como R¹, son preferentes un átomo de hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y sec-butilo, y desde los puntos de vista de una buena propiedad de difusión y una sensación natural de los perfumes resultantes, el más preferente es un átomo de hidrógeno.

El compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I) anterior es incorporado, de manera adecuada, a la composición de perfume de la presente invención.

La composición de perfume de la presente invención contiene el compuesto de alcohol representado por la fórmula general (III) siguiente, que incluye el compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I) anterior, preferentemente el compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I) anterior, solo, o se obtiene mezclando entre sí dos o más tipos de estos compuestos de alcohol.

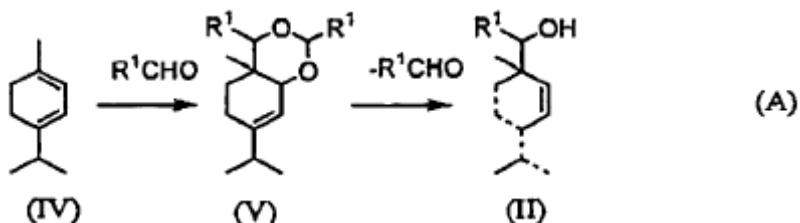


En la fórmula general (III), R^1 es tal como se ha definido anteriormente, y cada una de las líneas de puntos representa un enlace sencillo o un doble enlace con la condición de que ambas líneas de puntos contiguas no sean doble enlaces al mismo tiempo y que las líneas de puntos no incluyan tres o más dobles enlaces.

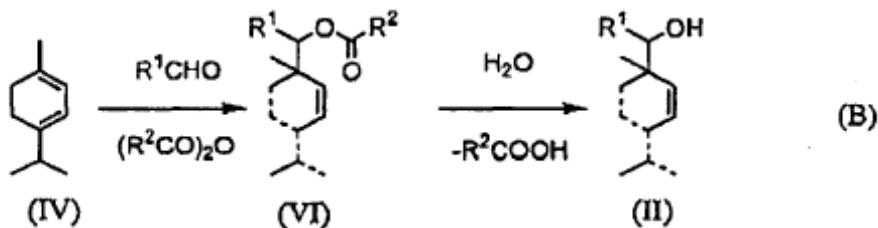
[Procedimiento de producción de un compuesto de alcohol: Síntesis del compuesto de fórmula general (II)]

El compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I) según la presente invención se obtiene, por ejemplo, sometiendo el compuesto de alcohol representado por la fórmula general (II) a una reacción de reducción. El compuesto de alcohol representado por la fórmula general (II) puede ser producido, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en "The Journal of Organic Chemistry", vol. 32, pp 3.986 a 3.989 (1967).

Más específicamente, tal como se muestra en la fórmula de reacción (A) siguiente, el compuesto de alcohol representado por la fórmula general (II) puede ser producido haciendo reaccionar 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno representado por la fórmula general (IV) con un aldehído en presencia de un catalizador ácido para obtener un acetal representado por la fórmula general (V) y, a continuación, descomponiendo el acetal resultante en presencia del catalizador ácido.



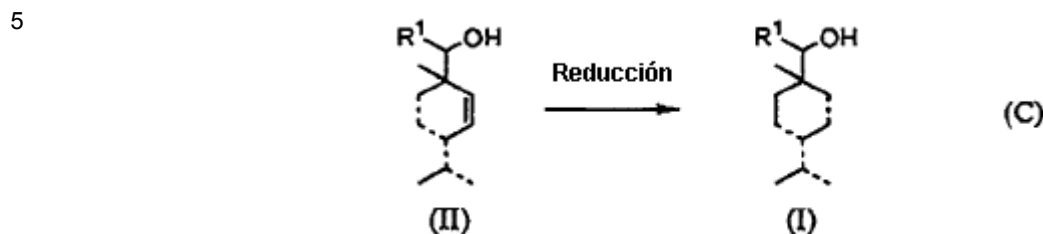
En la fórmula de reacción (A), R^1 y las líneas de puntos son las mismas que las de la fórmula general (II). El compuesto representado por la fórmula general (IV), que es usado como material de partida en la fórmula de reacción (A), es barato y está disponible de manera estable. Por lo tanto, según el procedimiento de producción de la presente invención, el compuesto de alcohol de la presente invención puede ser producido a bajo coste. Además, tal como se muestra en la fórmula de reacción (B) siguiente, el compuesto de alcohol representado por la fórmula general (II) puede ser producido también haciendo reaccionar 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno, representado por la fórmula general (IV), con un aldehído en presencia de un catalizador ácido y un anhídrido carboxílico para obtener un éster de ácido carboxílico (VI) y, a continuación, sometiendo el éster de ácido carboxílico (VI) resultante a hidrólisis en presencia de un catalizador ácido o base.



En la fórmula de reacción (B), R^1 y las líneas de puntos son los mismos que los de la fórmula general (II), R^2 es un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, que es el mismo que se ha definido para R^1 .

[Procedimiento de producción del compuesto de alcohol: Síntesis del compuesto de fórmula general (I)]

El compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I), según la presente invención, puede ser producido, por ejemplo, sometiendo el compuesto de alcohol representado por la fórmula general (II) a una reacción de reducción, tal como se muestra en la fórmula de reacción (C) siguiente.



10 En la fórmula de reacción (C), R¹ y las líneas de puntos en las fórmulas generales (I) y (II) son los mismos que los definidos anteriormente.

15 La reacción de reducción parcial, tal como se muestra en la fórmula de reacción (C), se realiza, preferentemente, usando hidrógeno en presencia de un catalizador que contiene al menos un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en metales que pertenecen a los Grupos 8 a 11. Normalmente, la presión de reacción es de 0,01 a 10 MPa, preferentemente de 0,05 a 3 MPa y, más preferentemente, de 0,1 a 2 MPa, y la temperatura de reacción es, normalmente, de 0 a 200°C y, preferentemente, de 20 a 150°C.

20 Los ejemplos específicos de los metales que pertenecen a los Grupos 8 a 11 incluyen hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro. Entre estos metales, son preferentes el hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino y, más preferentes son rodio, paladio y platino. La configuración del catalizador usada en la reacción anterior no está particularmente limitada. Preferentemente, el catalizador usado está en forma de un catalizador soportado obtenido soportando el metal anterior sobre un soporte, tal como carbono, alúmina, sílice, titanía y zeolita. Preferentemente, la cantidad del metal soportado sobre el soporte es del 0,1 al 20% en masa y, más preferentemente, del 0,5 al 10% en masa.

25 La cantidad del catalizador usada en la reacción no está particularmente limitada. El catalizador se usa en una cantidad preferentemente del 0,01 al 10% en masa y, más preferentemente, del 0,5 al 5% en masa en base al compuesto de alcohol representado por la fórmula general (II) como la materia prima.

30 La cantidad de hidrógeno consumida durante la reacción es, preferentemente, de 0,5 a 1,5 moles y, más preferentemente, de 0,5 a 1,25 moles por 1 mol del compuesto de alcohol representado por la fórmula general (II) como la materia prima. Mientras tanto, la cantidad de hidrógeno consumida durante la reacción es el valor obtenido midiendo un volumen interior de un contenedor cerrado usado en la reacción y una diferencia en la presión interna en el mismo, entre antes y después de la reacción y, a continuación, realizando un cálculo a partir de estos valores medidos según una ecuación de estado de un gas ideal. La reacción de reducción anterior puede realizarse sin usar un disolvente. Sin embargo, la reacción puede realizarse también en un disolvente, tal como metanol, etanol, alcohol isopropílico, hexano y tetrahidrofurano.

[Procedimiento de producción del compuesto de alcohol: Síntesis de un compuesto de fórmula general (VII)]

35 El compuesto de alcohol representado por la fórmula general (III) incluye el compuesto de alcohol representado por la fórmula general (VII), que es el compuesto de la fórmula general (III) en la que todas las líneas de puntos son enlaces simples.



En la fórmula general (VII), R¹ es el mismo que se ha definido anteriormente.

45 El compuesto de alcohol representado por la fórmula general (VII) puede ser producido, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en "The Journal of Organic Chemistry", vol. 32, pp 3.986 a 3.989 (1967), o sometiendo el compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I) o (II) a una reacción de reducción. Preferentemente, la

reacción de reducción se realiza en presencia de un catalizador. El catalizador usado en la reacción de reducción es, preferentemente, el mismo catalizador usado en la reacción de reducción (la reacción (C) anterior) para producir el compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I). La cantidad del catalizador usado no está particularmente limitada y, preferentemente, es del 0,01 al 10% en masa y, más preferentemente, del 0,05 al 5% en masa en base al compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I) o (II) como la materia prima. La presión de reacción y la temperatura de reacción son las mismas que las condiciones usadas en la reacción (C) anterior.

La cantidad de hidrógeno consumido en la reacción es, preferentemente, de 0,5 a 3 moles y, más preferentemente, de 0,75 a 2 moles por 1 mol del compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I) como la materia prima y, preferentemente, de 1,25 a 4 moles y, más preferentemente, de 1,5 a 3 moles por 1 mol del compuesto de alcohol representado por la fórmula general (II) como la materia prima. Mientras tanto, la cantidad de hidrógeno consumido durante la reacción anterior puede ser determinada midiendo un volumen interior de un contenedor cerrado usado en la reacción y una diferencia en la presión interna en el mismo entre antes y después de la reacción y, a continuación, realizando un cálculo a partir de estos valores medidos según una ecuación de estado de un gas ideal.

La reacción de reducción anterior puede realizarse sin usar un disolvente. Sin embargo, la reacción puede realizarse también en un disolvente, tal como metanol, etanol, alcohol isopropílico, hexano y tetrahidrofurano.

Los compuestos de alcohol anteriores, representados por las fórmulas generales (I) a (III) y (VII) no exhiben prácticamente ninguna fragancia amaderada y tienen un aroma floral fresco que recuerda a un perfume natural de lirio de los valles, y presentan una excelente persistencia de la fragancia. Por lo tanto, los compuestos de alcohol pueden ser usados individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos, como ingredientes aromatizantes para jabones, champús, enjuagues, detergentes, cosméticos, productos de aerosol, agentes aromáticos, perfumes y agentes de baño.

[Composición de perfume]

La composición de perfume de la presente invención se obtiene mezclando y combinando un único tipo o dos o más tipos de compuestos de alcohol representados por la fórmula general (III) anterior con otras preparaciones de perfume o componentes de perfume ordinarios que tengan una composición deseada. Entre los compuestos de alcohol representados por la fórmula general (III), son preferentes los compuestos de alcohol representados por las fórmulas generales (I), (II) y (VII) y más preferente es el compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I).

La cantidad del compuesto de alcohol mezclado en la composición de perfume varía dependiendo del tipo de la preparación de perfume, el tipo clase de fragancia objetivo, la intensidad de la fragancia, etc., y es, preferentemente, del 0,01 al 90% en masa y, más preferentemente, del 0,1 al 50% en masa.

Los ejemplos de componentes de perfume que pueden ser usados en combinación con el compuesto de alcohol de la presente invención incluyen aceites esenciales naturales, extractos naturales o perfumes sintetizados, tales como hidrocarburos, alcoholes, fenoles, ésteres, carbonatos, aldehídos, cetonas, acetales, éteres, nitrilos, ácidos carboxílicos y lactonas.

Ejemplos

La presente invención se describirá, con más detalle, a continuación, con referencia a los Ejemplos y a los Ejemplos Comparativos siguientes. Sin embargo, los Ejemplos siguientes son sólo ilustrativos y no pretenden limitar la invención a los mismos.

(1) Identificación de las muestras

La estructura de los compuestos de alcohol respectivos obtenidos en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos fue identificada a partir del espectro de resonancia magnética nuclear (RMN-¹H y RMN-¹³C) e IR. El espectro de resonancia magnética nuclear fue medido en cloroformo-d como disolvente, usando "Mercurio 400", disponible en Varian, Inc., mientras que el de IR se midió usando "FT-710", disponible en Horiba Ltd.

Ejemplo 1: Síntesis de 4-isopropil-1-metilciclohexa-2, 4-dienilmetanol y 4-isopropiliden-1-metil-2-ciclohexenilmetanol

Un matraz se cargó con 53 g de paraformaldehído, 160 g de 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno y 269 g de ácido acético glacial, y los contenidos del matraz se hicieron reaccionar entre sí en 100°C durante 25 h. La mezcla de reacción resultante se enfrió a temperatura ambiente y, a continuación, después de añadir 200 ml de éter a la misma, la mezcla obtenida se lavó con una solución saturada de cloruro sódico y se concentró obteniendo 257 g de una solución de reacción. A 250 g de la solución de reacción, obtenida de esta manera, se añadieron 250 g de agua y 100 g de una solución de hidróxido sódico al 48%, y la mezcla obtenida se hizo reaccionar a 95°C durante 5 h, seguido por enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se extrajo, tres veces, con 75 ml de un éter y la solución de extracto se lavó con una solución saturada de cloruro sódico. Después, la solución resultante se secó

añadiendo sulfato de magnesio a la misma, se filtró y, a continuación, se concentró para obtener 186 g de una mezcla de alcohol. Después de someter, dos veces, 180 g de la mezcla de alcohol a destilación, a una presión de 300 a 150 Pa y a una temperatura de 100 a 130°C, el destilado obtenido se purificó usando una columna de gel de sílice (eluyente: hexano/acetato de etilo) dos veces y, a continuación, se destiló obteniendo 2 g de 4-isopropil-1-metilciclohexa-2,4-dienilmetanol y 2 g de 4-isopropiliden-1-metil-2-ciclohexenilmetanol.

El 4-isopropil-1-metilciclohexa-2,4-dienilmetanol obtenido de esta manera tenía un aroma floral fresco, similar al limón, que recordaba a un perfume de lirio de los valles, y la persistencia de la fragancia era excelente. Los resultados de la identificación del compuesto anterior fueron tal como se indica a continuación.

RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 0,97 (s, 3H), 1,00 (d, 6H, J = 6,8 Hz), 1,98 (ddd, 1H, J = 17,3, 4,4, 1,2 Hz), 2,01 (br, 1H), 2,24 (dq, 1H, J = 1,2, 6,8 Hz), 2,30 (ddd, 1H, J = 17,3, 4,4, 1,2 Hz), 3,35 (dd, 2H, J = 28, 10,4 Hz), 5,36-5,39 (m, 1H), 5,50 (d, 1H, J = 9,6 Hz), 5,90 (dd, 1H, J = 9,6, 1,6 Hz)

RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz, δ ppm): 21,46 (q), 21,53 (q), 22,86 (q), 32,47 (t), 32,90 (d), 36,35 (s), 69,56 (t), 116,26 (d), 126,05 (d), 132,83 (d), 140,03 (s)

IR (KBr, sin dilución, cm⁻¹): 3350, 2958, 1655, 1463, 1034

El 4-isopropiliden-1-metil-2-ciclohexenilmetanol obtenido de esta manera tenía un aroma floral, con un matiz marino, similar a ozono, fresco, que recuerda a un perfume de lirio de los valles, y la persistencia de la fragancia era excelente. Los resultados de la identificación del compuesto anterior fueron tal como se indica a continuación.

RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 0,99 (s, 3H), 1,37-1,44 (m, 1H), 1,66-1,72 (m, 1H), 1,73 (s, 3H), 1,77 (s, 3H), 2,29 (br, 3H), 3,77 (dd, 2H, J = 33,4, 10,6), 5,39 (d, 1H, J = 10,0), 6,46 (d, 1H, J = 10,0)

RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz, δ ppm): 19,69 (q), 20,66 (q), 22,91 (t), 23,61 (q), 31,51 (t), 36,98 (s), 70,59 (t), 126,00 (d), 126,71 (s), 127,22 (s), 131,80 (d)

IR (KBr, sin dilución, cm⁻¹): 3355, 2918, 1637, 1450, 1103

Ejemplo 2: Síntesis de 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol a partir de 4-isopropil-1-metilciclohexa-2,4-dienilmetanol

Un recipiente de reacción, de vidrio, se cargó con 5 g de 4-isopropil-1-metilciclohexa-2,4-dienilmetanol producido mediante el mismo procedimiento usado en el Ejemplo 1, 0,1 g de 5% de Pt/C (contenido de agua: 55%) y 50 ml de isopropanol, y los contenidos del recipiente de reacción se hicieron reaccionar entre sí a una presión de 0,1 a 0,3 MPa y una temperatura de 30°C durante 2 h. Después, en el momento en el que la cantidad de hidrógeno consumido alcanzó 0,55 moles por 1 mol de materia prima, la reacción se detuvo y la mezcla de reacción se filtró para eliminar el catalizador de la misma y, a continuación, se concentró para obtener 5 g de una solución de reacción. La solución de reacción resultante se purificó usando una columna de gel de sílice (eluyente: hexano/acetato de etilo) y, a continuación, se destiló para obtener 1 g de 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol.

El 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol obtenido de esta manera tenía un aroma floral, verde, fresco, que recordaba a un perfume de lirio de los valles, y la persistencia de la fragancia era excelente. Los resultados de la identificación del compuesto anterior fueron tal como se indica a continuación.

RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 0,90 (s, 3H), 0,99 (d, 6H, J = 6,8 Hz), 1,35-1,42 (m, 1H), 1,45 (br, 1H), 1,46-1,53 (m, 1H), 1,67-1,74 (m, 1H), 1,88-1,93 (m, 1H), 1,95-1,99 (m, 2H), 2,17 (dq, 1H, J = 6,8, 6,8 Hz), 3,35 (dd, 2H, J = 21,6, 10,8 Hz), 5,31 (m, 1H)

RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz, δ ppm): 21,84 (q), 21,94 (q), 22,65 (q), 23,20 (t), 31,01 (t), 34,01 (s), 34,46 (t), 35,34 (d), 71,73 (t), 116,69 (d), 142,55 (s)

IR (KBr, sin dilución, cm⁻¹): 3350, 2958, 1666, 1039

Ejemplo 3: Síntesis de 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol a partir de 4-isopropiliden-1-metil-2-ciclohexenilmetanol

Un recipiente de reacción, de vidrio, se cargó con 10 g de 4-isopropiliden-1-metil-2-ciclohexenilmetanol producido mediante el mismo procedimiento usado en el Ejemplo 1, 0,05 g de 5% Pd/C (contenido de agua: 53%) y 20 ml de isopropanol, y los contenidos del recipiente de reacción se hicieron reaccionar entre sí a una presión de 0,1 a 0,4 MPa y una temperatura de 30°C durante 4,5 h. Después, en el momento en el que la cantidad de hidrógeno consumido alcanzó 1,2 moles por 1 mol de la materia prima, la reacción se detuvo y la mezcla de reacción se filtró para eliminar el catalizador de la misma y, a continuación, se concentró para obtener 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol con un rendimiento del

73%.

Ejemplos 4 y 5: Síntesis de 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol

5 Un recipiente de reacción, de vidrio, fue cargado con 1 g de 4-isopropiliden-1-metil-2-ciclohexenilmetanol, el catalizador mostrado en la Tabla 1 y 20 ml de isopropanol, y los contenidos del recipiente de reacción se hicieron reaccionar entre sí a una presión de 0,2 a 0,3 MPa y a una temperatura de 25°C durante el período de tiempo mostrado en la Tabla 1. Después, la mezcla de reacción se filtró para eliminar el catalizador de la misma y, a continuación, se concentró para obtener 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol. La cantidad de hidrógeno consumido y el rendimiento del 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

| Ejemplos | Catalizador | Tiempo de reacción | Cantidad de hidrógeno consumido | Rendimiento |
|----------|--|--------------------|-----------------------------------|-------------|
| 4 | 5% Pt/C (contenido de agua: 55%); 0,02 g | 2 h | 0,5 mol por mol de materia prima | 32% |
| 5 | 5% Rh/C (contenido de agua: 51%); 0,02 g | 4,5 h | 0,85 mol por mol de materia prima | 55% |

10

Ejemplo 6: Síntesis de 4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol a partir de 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol

15 Un recipiente de reacción, de vidrio, se cargó con 4 g de 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol producido mediante el mismo procedimiento usado en el Ejemplo 2, 0,1 g de 5% Pd/C (contenido de agua: 53%) y 10 ml de isopropanol, y los contenidos del recipiente de reacción se hicieron reaccionar entre sí a una presión de 0,3 a 0,4 MPa y a una temperatura de 30°C durante 18,5 h. Después, en el momento en que la cantidad de hidrógeno consumido alcanzó 1,0 moles por 1 mol de materia prima, la reacción se detuvo y la mezcla de reacción obtenida se filtró para eliminar el catalizador de la misma y, a continuación, se concentró para obtener 3 g de una solución de reacción. La solución de reacción resultante se purificó usando una columna de gel de sílice y HPLC (eluyente: hexano/acetato de etilo) y, a continuación, se destiló para obtener 0,4 g de cis-4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol y 1 g de trans-4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol.

20 El cis-4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol, obtenido de esta manera, tenía un aroma floral con un matiz limón/verde, fresco, que recordaba a un perfume de lirio de los valles, y la persistencia de la fragancia era excelente. Los resultados de la identificación del compuesto anterior fueron tal como se indica a continuación.

RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 0,85 (d, 6H), 0,90 (s, 3H), 1,00 (m, 1H), 1,10 (m, 2H), 1,12 (m, 2H), 1,40 (m, 1H), 1,41 (m, 1H), 1,49 (m, 2H), 1,61 (m, 2H), 3,47 (s, 2H)

25 RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz, δ ppm): 20,34 (q), 25,56 (t), 27,57 (q), 32,85 (d), 34,85 (t), 34,88 (s), 44,16 (d), 67,55 (t)

IR (KBr, sin dilución, cm⁻¹): 3354, 2931, 1454, 1365, 1034

El trans-4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol, obtenido de esta manera, tenía un aroma floral con un matiz floral, blanco, fresco, que recordaba a un perfume de lirio de los valles, y la persistencia de la fragancia era excelente. Los resultados de la identificación del compuesto anterior fueron tal como se indica a continuación.

30 RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 0,87 (d, 6H), 0,89 (s, 3H), 0,97 (m, 1H), 1,16 (m, 2H), 1,17 (m, 2H), 1,39 (m, 2H), 1,43 (m, 1H), 1,55 (m, 2H), 1,83 (s, 1H), 3,26 (s, 2H)

RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz, δ ppm): 20,32 (q), 19,81 (q), 25,23 (t), 33,21 (s), 34,30 (t), 35,50 (s), 44,79 (d), 75,08 (t)

IR (KBr, sin dilución, cm⁻¹): 3356, 2925, 1465, 1386, 1043

Ejemplo 7 y Ejemplo Comparativo 1: Ejemplos de formulación usando 4-isopropil-1-metilciclohexa-2,4-dienilmetanol

35 Se combinó el 4-isopropil-1-metilciclohexa-2,4-dienilmetanol, producido en el Ejemplo 1 con los componentes respectivos mostrados en la Tabla 2 para preparar un perfume para productos con un aroma floral verde. Los valores numéricos mostrados en la Tabla 2 indican partes en masa.

TABLA 2

| Componentes | Ejemplo 7 | Ejemplo Comparativo 1 |
|---|-----------|-----------------------|
| Cis-3-hexenol | 5 | 5 |
| Nitrilo de citronelilo | 5 | 5 |
| Ciclovertal (nombre comercial del producto disponible en Kao Corp.) | 10 | 10 |
| Terpineol | 50 | 50 |
| Acetato de fenil etilo | 50 | 50 |
| Fenil hexanol | 120 | 120 |
| Dihidrojasmonato de metilo | 240 | 240 |
| Tetrahidrolinalool | 100 | 100 |
| Dimetilbencil carbinol | 50 | 50 |
| Acetato de dimetilbencil carbinilo | 50 | 50 |
| Alcohol fenil etílico | 100 | 100 |
| Troenan (nombre comercial del producto disponible en Kao Corp.) | 50 | 50 |
| Feniletiletil carbinol | 50 | 50 |
| Ciclopentadecanolida | 20 | 20 |
| Dipropilenglicol | 0 | 100 |
| 4-isopropil-1-metilciclohexa-2,4-dienilmetanol (compuesto de la presente invención) | 100 | 0 |
| Total | 1.000 | 1.000 |

5 En la formulación de la preparación con un aroma floral verde obtenido como en el Ejemplo Comparativo 1, cuando se usan 100 partes en masa de 4-isopropil-1-metilciclohexa-2,4-dienilmetanol como el compuesto de la presente invención en lugar de 100 partes en masa de dipropilenglicol, se obtuvo la preparación de perfume con un aroma floral verde que exhibió un mayor aroma floral con un dulzor realzado que recordaba a un perfume de lirio de los valles, y la persistencia de la fragancia era excelente.

Ejemplo 8 y Ejemplo Comparativo 2: Ejemplos de formulación usando 4-isopropiliden-1-metil-2-ciclohexenilmetanol

10 Se combinó el 4-isopropiliden-1-metil-2-ciclohexenilmetanol producido en el ejemplo 1 con los componentes respectivos mostrados en la Tabla 3, para preparar un perfume para productos con un aroma de ramo de flores. Los valores numéricos mostrados en la Tabla 3 indican partes en masa.

15

TABLA 3

| Componentes | Ejemplo 8 | Ejemplo Comparativo 2 |
|--|-----------|-----------------------|
| Cis-3-hexenol | 5 | 5 |
| Nitrilo de citronelilo | 5 | 5 |
| Ciclovertal (nombre comercial del producto disponible en Kao Corp.) | 10 | 10 |
| Acetato de nopilo | 40 | 40 |
| Etil linalool | 100 | 100 |
| Terpineol | 50 | 50 |
| Acetato de fenil etilo | 80 | 80 |
| Fenil hexanol | 200 | 200 |
| Dihidrojasmonato de metilo | 400 | 400 |
| Ambretólido | 10 | 10 |
| Dipropilenglicol | 0 | 100 |
| 4-isopropil-1-metil-2-ciclohexenilmetanol (compuesto de la presente invención) | 100 | 0 |
| Total | 1.000 | 1.000 |

5 En la formulación de la preparación de perfume con aroma de ramo de flores, obtenido como en el Ejemplo Comparativo 2, cuando se usan 100 partes en masa de 4-isopropiliden-1-metil-2-ciclohexenilmetanol como el compuesto de la presente invención en lugar de 100 partes en masa de dipropilenglicol, se obtuvo la preparación de perfume con un aroma de ramo de flores que exhibió un aroma de almizcle y verde, fresco, bien equilibrado, y con un aumento adicional en dicho un aroma que recordaba a un perfume de lirio de los valles, y la persistencia de la fragancia era excelente.

Ejemplo 9 y Ejemplo Comparativo 3: Ejemplos de formulación usando 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol

10 Se combinó el 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol producido en el Ejemplo 2 con los componentes respectivos mostrados en la Tabla 4, para preparar un perfume para productos con un aroma floral verde. Los valores numéricos mostrados en la Tabla 4 indican partes en masa.

TABLA 4

| Componentes | Ejemplo 9 | Ejemplo Comparativo 3 |
|---|-----------|-----------------------|
| Cis-3-hexenol | 5 | 5 |
| Nitrilo de citronelilo | 5 | 5 |
| Ciclovertal (nombre comercial del producto disponible en Kao Corp.) | 10 | 10 |
| Etil linalool | 100 | 100 |
| Terpineol | 50 | 50 |
| Fenil hexanol | 150 | 150 |
| Dihidrojasmonato de metilo | 300 | 300 |
| Dimetilbencil carbinol | 40 | 40 |

(Cont.)

| | | |
|--|-------|-------|
| Acetato de dimetilbencil carbinilo | 40 | 40 |
| Alcohol fenil etílico | 100 | 100 |
| Dimetilfeniletil carbinol | 50 | 50 |
| Amber Core (nombre comercial del producto disponible en Kao Corp.) | 50 | 50 |
| Dipropilenglicol | 0 | 100 |
| 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol (compuesto de la presente invención) | 100 | 0 |
| Total | 1.000 | 1.000 |

5 En la formulación de la preparación de perfume con un aroma floral verde, obtenida como en el Ejemplo Comparativo 3, cuando se usaron 100 partes en masa de 4-isopropil-1-metil-3-ciclohexenilmetanol como el compuesto de la presente invención en lugar de 100 partes en masa de dipropilenglicol, se obtuvo la preparación de perfume que exhibió un aroma verde, fresco, y un aroma floral realzado, difusible, que recordaba a un perfume de lirio de los valles, y la persistencia de la fragancia era excelente.

Ejemplo 10 y Ejemplo Comparativo 4: Ejemplos de formulación usando cis-4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol

10 Se combinó el cis-4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol producido en el Ejemplo 6 y con los componentes respectivos mostrados en la Tabla 5, para preparar un perfume para productos con un aroma de ramo de flores. Los valores numéricos mostrados en la Tabla 5 indican partes en masa.

TABLA 5

| Componentes | Ejemplo 10 | Ejemplo Comparativo 4 |
|---|------------|-----------------------|
| Ambretólido | 10 | 10 |
| Ciclovertal (nombre comercial del producto disponible en Kao Corp.) | 10 | 10 |
| Dimetilbencil carbinol | 50 | 50 |
| Etil linalool | 100 | 100 |
| Dihidrojasmonato de metilo | 400 | 400 |
| Cis-3-hexenol | 5 | 5 |
| Terpineol | 50 | 50 |
| Tetrahidrolinalool | 70 | 70 |
| Nitrilo de citronelilo | 5 | 5 |
| Fenol hexanol | 200 | 200 |
| Dipropilenglicol | 0 | 100 |
| Cis-4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol (compuesto de la presente invención) | 100 | 0 |
| Total | 1.000 | 1.000 |

En la formulación de la preparación con un perfume floral verde, obtenida como en el Ejemplo Comparativo 4, cuando se

usaron 100 partes en masa de cis-4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol como el compuesto de la presente invención en lugar de 100 partes en masa de dipropilenglicol, se obtuvo la preparación de perfume con un aroma de ramo de flores que exhibió un aumento de aroma floral fresco que recordaba a un perfume de lirio de los valles, y la persistencia de la fragancia era excelente.

5 **Ejemplo 11 y Ejemplo Comparativo 5: Ejemplos de formulación usando trans-4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol**

Se combinó el trans-4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol, producido en el Ejemplo 6 con los componentes respectivos mostrados en la Tabla 6, para preparar un perfume para productos con un aroma floral dulce. Los valores numéricos mostrados en la Tabla 6 indican partes en masa.

TABLA 6

| Componentes | Ejemplo 11 | Ejemplo Comparativo 5 |
|---|------------|-----------------------|
| Ciclovertal (nombre comercial del producto disponible en Kao Corp.) | 10 | 10 |
| Dihidrojasmonato de metilo | 400 | 400 |
| Cis-3-hexenol | 5 | 5 |
| Metilfeniletil carbinol | 100 | 100 |
| Acetato de para-terc-butilciclohexilo | 50 | 50 |
| Fenil acetaldehído gliceril acetal | 100 | 100 |
| Sandalmysole Core (nombre comercial del producto disponible en Kao Corp.) | 50 | 50 |
| Terpineol | 50 | 50 |
| Tetrahidrolinalool | 130 | 130 |
| Nitrilo de citronelilo | 5 | 5 |
| Dipropilenglicol | 0 | 100 |
| Trans-4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol (compuesto de la presente invención) | 100 | 0 |
| Total | 1.000 | 1.000 |

10

En la formulación de la preparación de perfume con un aroma floral verde, obtenido como en el Ejemplo Comparativo 5, cuando se usaron 100 partes en masa de trans-4-isopropil-1-metilciclohexilmetanol como el compuesto de la presente invención en lugar de 100 partes en masa de dipropilenglicol, se obtuvo la preparación de perfume con un aroma floral dulce que exhibió un aumento de aroma floral blanco, que recordaba a un perfume de lirio de los valles, y la persistencia de la fragancia era excelente.

15

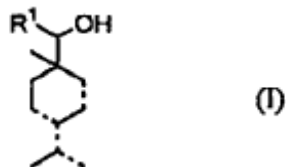
Aplicabilidad industrial

El compuesto de alcohol de la presente invención no exhibe prácticamente ningún aroma amaderado que limite sus aplicaciones a las materias primas de las preparaciones de perfume, tiene un aroma floral fresco que recuerda a un aroma natural de lirio de los valles y una excelente persistencia de la fragancia y, por lo tanto, es útil como un ingrediente aromatizante para productos de tocador. Además, según el procedimiento de producción del compuesto de alcohol según la presente invención, debido a que el material de partida usado en el mismo es barato y está disponible de manera estable, es posible producir el compuesto de alcohol de la presente invención a bajo costo.

20

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I) siguiente:



en la que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y una cualquiera de las líneas de puntos representa un doble enlace, y cada una de las tres líneas de puntos restantes representa un enlace sencillo.

10 2. Compuesto de alcohol según la reivindicación 1, en el que R¹ en la fórmula general (I) es un átomo de hidrógeno.

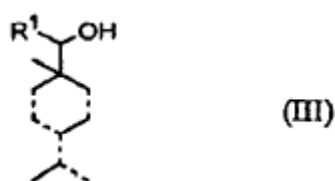
3. Procedimiento de producción del compuesto de alcohol representado por la fórmula general (I), tal como se ha definido en la reivindicación 1, que comprende la etapa de someter un compuesto representado por la fórmula general (II) siguiente a una reacción de reducción:



20 en la que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y una cualquiera de las líneas de puntos representa un doble enlace, y cada una de las tres líneas de puntos restantes representa un enlace sencillo.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la reacción de reducción se realiza en presencia de un catalizador que contiene al menos un metal seleccionado de entre el grupo constituido por metales que pertenecen a los grupos 8 a 11.

25 5. Composición de perfume que comprende un compuesto de alcohol representado por la fórmula general (III) siguiente:



30 en la que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y cada una de las líneas de puntos representa un enlace sencillo o un doble enlace, con la condición de que ambas líneas de puntos contiguas no sean dobles enlaces al mismo tiempo y que las líneas de puntos no incluyan tres o más dobles enlaces.