

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 222**

51 Int. Cl.:

C07C 49/12 (2006.01) **C07C 69/738** (2006.01)

C07C 49/175 (2006.01) **C07C 233/09** (2006.01)

C07C 49/203 (2006.01)

C07C 49/213 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

C07C 45/74 (2006.01)

C07C 49/255 (2006.01)

C07C 49/84 (2006.01)

C07C 69/602 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2007 E 07720191 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **11.03.2009 EP 2032516**

54 Título: **Compuestos de fragancia**

30 Prioridad:

15.06.2006 GB 0611770

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

23.01.2013

73 Titular/es:

**GIVAUDAN SA (100.0%)
CHEMIN DE LA PARFUMERIE 5
1214 VERNIER-GENÈVE, CH**

72 Inventor/es:

FLACHSMANN, FELIX

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 394 222 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).

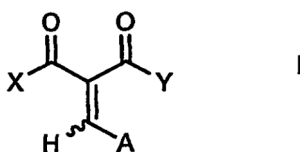
DESCRIPCIÓN

Compuestos de fragancia

5 La presente invención se refiere a la provisión de fragancia y a un proceso y compuestos para conseguirla.

La provisión de fragancia mediante la adición de sustancias inherentemente fragantes a productos es bien conocida y ampliamente utilizada. Un método alternativo de proporcionar fragancia es mediante la utilización de un precursor, es decir, una sustancia que no es, en sí misma, fragante, pero que, en circunstancias particulares, por ejemplo
10 exposición a la luz, cambio de pH y actividad enzimática, se descompondrá para dar, como mínimo, una sustancia fragante.

Actualmente se ha descubierto que una clase particular de sustancias puede actuar como precursores proporcionando una fuente, como mínimo, de un aldehído fragante. La presente invención da a conocer, por lo tanto,
15 un método de proporcionar un olor fragante a una aplicación, que comprende la adición a ésta, como mínimo, de un compuesto de la fórmula I



en la que

20 X e Y se seleccionan independientemente entre el grupo que comprende $-CR^1R^2R^3$, $-NR^4R^5$ y $-OR^6$, en los que de R^1 a R^5 se seleccionan entre H y restos esencialmente hidrocarbonados que opcionalmente comprenden, como mínimo, un átomo de oxígeno, nitrógeno o silicio, y R^6 se selecciona entre restos esencialmente hidrocarbonados que opcionalmente comprenden, como mínimo, un átomo de oxígeno, nitrógeno o silicio; y

25 A es un resto esencialmente hidrocarbonado que opcionalmente comprende, como mínimo, un átomo de oxígeno, azufre, nitrógeno o silicio, con la condición de que el compuesto A-CHO sea un aldehído fragante.

La presente invención da a conocer adicionalmente la utilización de un compuesto de fórmula I, tal como se ha definido anteriormente en el presente documento, como precursor de una fragancia.

30 Por "restos esencialmente hidrocarbonados que opcionalmente comprenden, como mínimo, un átomo de oxígeno, nitrógeno o silicio" (y, en el caso de A, además, como mínimo, un átomo de azufre) se entiende que los restos X, Y y A son, como mínimo, de naturaleza principalmente hidrocarbonada, es decir, que los restos comprenderán principalmente carbono e hidrógeno, y que el número de átomos de carbono presentes en un resto dado es mayor que el de cualesquiera átomos de oxígeno, nitrógeno y silicio (y, en el caso de A, azufre) presentes. Por lo tanto, si
35 está presente un átomo de oxígeno, deben estar presentes, como mínimo, dos átomos de carbono en el resto. Los átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y silicio pueden formar parte de la cadena hidrocarbonada diferente, o pueden estar enlazados a átomos de carbono en la cadena, directamente (por ejemplo, un grupo carbonilo, oxígeno o un grupo hidroxilo) o como parte de un sustituyente (por ejemplo, un grupo nitrilo).

40 El enlace ondulado con el hidrógeno significa que la disposición en el doble enlace etilénico puede estar en la configuración E o la Z. En casos individuales, dependiendo de las naturalezas de X e Y, uno u otro isómero pueden ser preferentes, pero éste no es habitualmente el caso. Con respecto a X e Y, pueden estar presentes unidades estereogénicas tales como centros quirales o dobles enlaces sustituidos, que dan como resultado que existan varios
45 estereoisómeros diferentes. En algunos casos, estos pueden dar como resultado olores de diferentes potencias o incluso caracteres, y estos pueden separarse mediante técnicas convencionales, si se desea. Sin embargo, esto se añade a la complejidad (y por lo tanto el gasto), y generalmente es preferente dejar los compuestos como una mezcla de estereoisómeros.

50 A se define mediante el requisito de que A-CHO sea un aldehído fragante. Dichas moléculas se conocen bien en la técnica. Los ejemplos de aldehídos fragantes a partir de los cuales puede obtenerse el resto A incluyen los siguientes aunque sin limitarse a los mismos:

2,6,10-trimetilundec-9-enal,
55 8,8-dimetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-naftaleno-2-carbaldehído,
(4-isopropil-fenil)-etanal,
2,4-dimetil-ciclohex-3-eno-1-carbaldehído,
1,3,5-trimetil-ciclohex-1-eno-4-carbaldehído,
4-(4-hidroxil-4-metilpentil)-ciclohex-3-eno-1-carbaldehído,
60 hex-2-enal,

- 3,5,5-trimetil-hexanal,
heptanal,
2,6-dimetil-hept-5-enal,
decanal,
5 dec-9-enal,
dec-4-en-1-al,
2-metil-decanal,
undec-10-en-1-al,
undecanal,
10 dodecanal,
2-metil-undecanal,
tridecanal,
tridec-2-enal,
octanal,
15 nonanal,
non-2-enal,
undec-9-enal,
2-fenil-propanal,
2-(4-metil-fenil)-etanal,
20 3,7-dimetil-octanal,
dihidrofarnesal,
7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal,
2,6-dimetil-oct-5-en-1-al,
3-(3-isopropil-fenil)-butanal
25 2-(3,7-dimetil-oct-6-en-oxi)-etanal,
4-(4-metil-pent-3-enil)-ciclohex-3-eno-1-carbaldehído,
2,3,5,5,-tetrametil-hexanal,
aldehído longifólico,
2-metil-4-(2,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-il)-butanal,
30 2-metil-3-(4-tert-butilfenil)-propanal,
3-(4-tert-butil-fenil)-propanal,
2-(4-isopropil-fenil)-propanal,
3-(benzo[1,3]dioxol-5-il)-2-metil-propanal,
3,7-dimetil-oct-6-eno-1-al,
35 2-metil-3-(4-isopropilfenil)-propanal,
4-tert-butil-ciclohexano-1-carbaldehído,
4-(octahidro-4,7-metano-5H-inden-5-ilideno)-butanal,
(3,7-dimetil-oct-6-eniloxi)-etanal,
(2E,6Z)-nonadienal,
40 2,4-dimetil-2,6-heptadienal,
(E)-dec-2-enal,
dodec-2-enal,
3,7-dimetil-octa-2,6-dienal,
2,4-dietil-hepta-2,6-dienal,
45 3,7-dimetil-nona-2,6-dienal,
3-propil-hept-2-enal, y
4-isopropenil-ciclohex-1-eno-1-carbaldehído.

En realizaciones particulares, X e Y se seleccionan independientemente entre los siguientes restos:

- 50 (a) alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado, que contiene opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, 2-etilhexilo y tert-butilo;
- 55 (b) ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo y ciclooctilo; que contienen opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio, tal como tetrahidrofuranilo, piranilo, piperidinilo y pirrolidinilo;
- (c) alquilocicloalquilo C₄-C₂₀, que contiene opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio, tal como metilciclohexilo, etilciclohexilo y metilciclopentilo;
- 60 (d) cicloalquilalquilo C₆-C₂₀ que contiene opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio, tal como (4-metil)-ciclohexilo,
- (e) alquenilo C₃-C₁₀, lineal o ramificado, que contiene opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio, tal como propenilo, isopropenilo e isobutenilo;
- 65 (f) arilo C₆-C₁₀ con sustituyentes opcionales, tal como fenilo, o-metoxifenilo o p-metoxifenilo;

(g) alquilarilo C₇-C₁₀ con sustituyentes opcionales y que contiene opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio, tal como bencilo y metoxibencilo;

5 (g) heteroarilo C₅-C₁₀, tal como piridinilo, furanilo, pirrilo e imidazolilo;

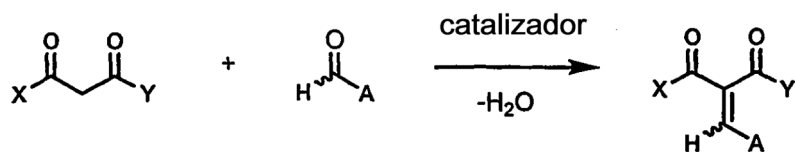
10 (h) -OR⁶, en el que R⁶ es alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado, que contiene opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, 2-etilhexilo y tert-butilo; o ciclohexilo, tal como fenilo o naftilo; y

15 (i) -NR⁴R⁵, en el que R⁴ y R⁵ son, independientemente entre sí, H; alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, que contiene opcionalmente átomos de oxígeno o nitrógeno; o ciclohexilo y ciclohexilo; como alternativa NR⁴R⁵ forman juntos un anillo de 3, 5 ó 6 miembros.

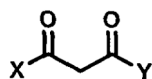
y

20 A se selecciona entre el grupo que comprende alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo o cicloalquilalquilo C₇-C₁₇ lineal o ramificado, alquenilo C₇-C₁₅ lineal o ramificado y arilo C₆-C₁₀.

25 Una manera de preparar los compuestos es mediante una condensación de Knoevenagel, en la que un aldehído fragante se hace reaccionar con un compuesto 1,3-dicarbonilo adecuado en presencia de un catalizador adecuado, tal como aminas secundarias, por ejemplo, piperidina, pirrolidina, dimetilamina, dietilamina o sales de amonio, por ejemplo, acetato de amonio y diacetato de etilendiamina. Muchos otros catalizadores promueven esta reacción y son conocidos por el experto en la materia de síntesis orgánica. La reacción se representa esquemáticamente a continuación:

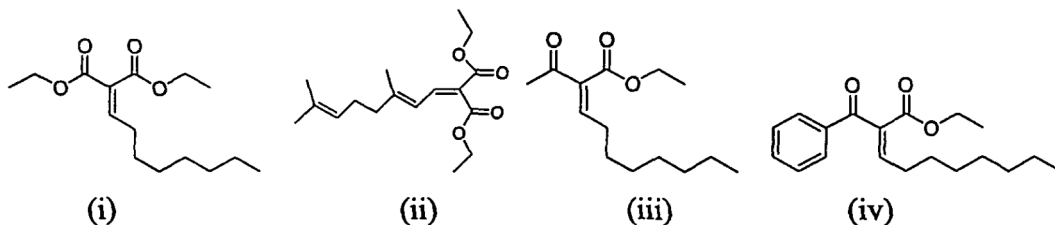


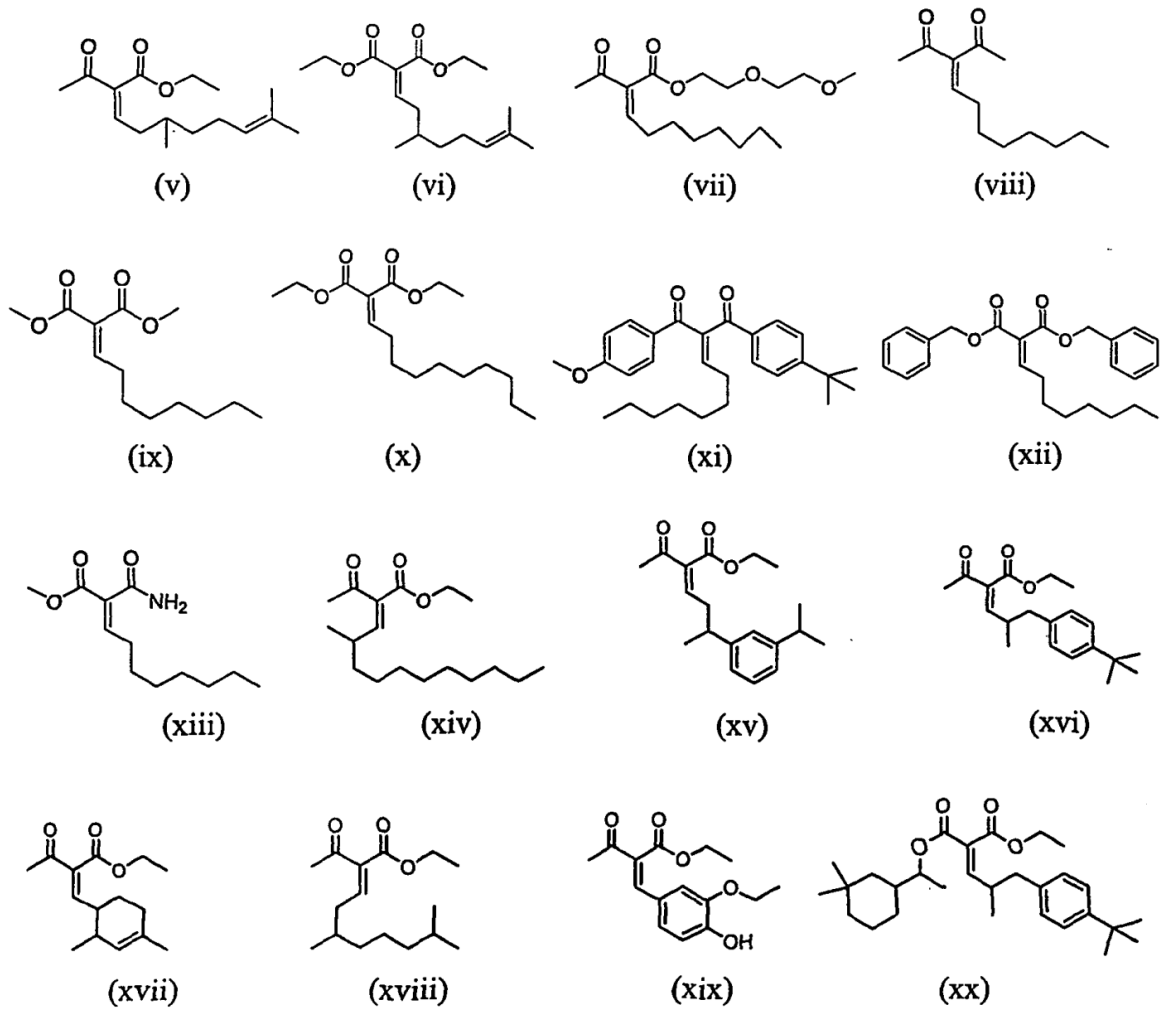
30 Dado que los grupos X e Y del compuesto 1,3-dicarbonilo



35 no toman parte en la reacción, el compuesto puede seleccionarse entre una variedad muy amplia de dichos materiales. Los ejemplos específicos de compuestos de 1,3-dicarbonilo incluyen 3-oxobutanoato de etilo, 3-oxo-3-fenilpropanoato de etilo, 3-oxobutanoato de bencilo, malonato de dietilo, malonato de dimetilo, malonato de diisopropilo, malonato de dibencilo, 1-(4-tert-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)-propano-1,3-diona (Parsol[™] 1789) y malonato de etil 1-(3,3-dimetilciclohexil)etilo (Musk Nouvelle[™], (IFF)).

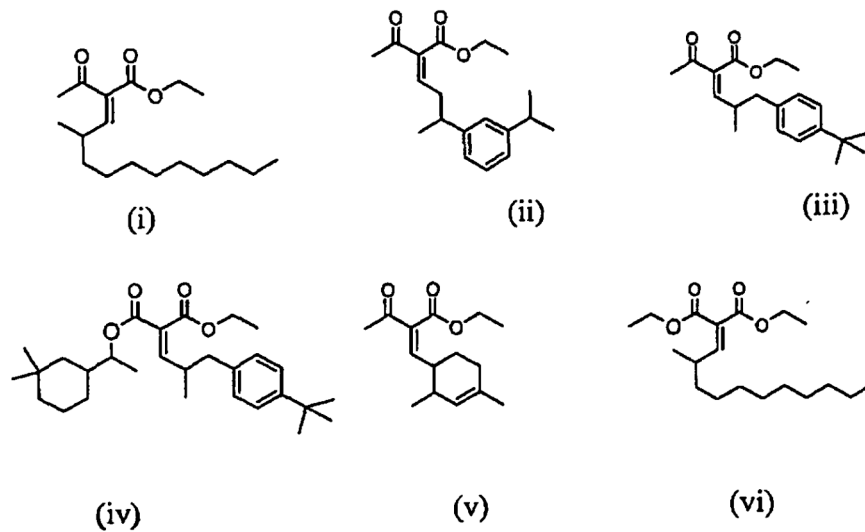
40 Los ejemplos específicos de compuestos incluyen los siguientes:





Aunque algunos de estos compuestos son conocidos (pero no para este propósito particular), otros son novedosos. La presente invención también da a conocer, por lo tanto, un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende

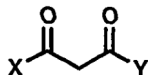
5



y una aplicación que comprende ingredientes de aplicación conocidos y, como mínimo, uno de estos componentes.

Todos los compuestos de fórmula I descritos anteriormente en el presente documento tienen en común el hecho de que, al ser expuestos a la humedad, agua líquida aplicada a los compuestos o a un soporte sobre el cual se han depositado, o vapor de agua en la atmósfera, liberan un aldehído fragante.

- 5 Tal como se ha mencionado anteriormente, los grupos X e Y del compuesto 1,3-dicarbonilo



no toman parte en la reacción, y pueden seleccionarse entre una variedad muy amplia de dichos materiales. Sin embargo, en un aspecto adicional de la presente invención, pueden seleccionarse de modo que el compuesto, una vez separado del aldehído fragante, realice una función deseada. Por ejemplo, el propio compuesto puede tener características fragantes, como un material fragante por derecho propio, o como un modificador para el aldehído fragante, u otro material fragante también presente en una composición en la que se utiliza el compuesto útil en la presente invención. Otra posibilidad es que pueda potenciar la sustantividad o la estabilidad en una aplicación dada. Una tercera posibilidad es que realice una función totalmente independiente en una composición. Por ejemplo, puede actuar como filtro solar, por lo tanto, por ejemplo, proporcionando a una composición cosmética simultáneamente una fragancia y una función protectora. El experto en la materia comprenderá fácilmente que existen muchas otras utilizaciones posibles, y será capaz de ajustar a medida el compuesto de 1,3-dicarbonilo apropiadamente para realizar cualquiera de dichas funciones.

La presente invención es útil para proporcionar un olor fragante a una aplicación donde la liberación del olor se desea en algún instante particular y es causado por la presencia de humedad. "Aplicación" en el contexto de la presente invención significa cualquier utilización en la que se desea dicho efecto. Los ejemplos incluyen utilización en lavandería (liberación en un líquido de lavado, en una secadora o en lavandería post-secado), utilización en limpiadores de superficies duras, cosméticos, cremas protectoras, productos para el cuidado personal, tales como productos para el cuidado del cabello, cremas y lociones cutáneas, fragancias refinadas y productos para el tratamiento del aire, tales como ambientadores.

Durante la utilización, los compuestos pueden combinarse con cualquier otro material de fragancia libre adecuado. Por ejemplo, estos pueden combinarse con aldehídos de fragancia libre, de modo que la fragancia libre suministra un impacto inmediato y los compuestos de la presente invención proporcionan una fragancia duradera. Al utilizar los compuestos de la presente invención, el fuerte impacto floral-fresco de muchos aldehídos fragantes, que por sí mismos no son sustantivos, puede prolongarse en muchas aplicaciones en las que se desea dicho frescor de larga duración, sin tener que sobresaturar los aldehídos en el perfume. Esto abre nuevas posibilidades para la creación de fragancias.

Los compuestos para su utilización en la presente invención pueden incorporarse en productos comerciales en proporciones convencionales y mediante métodos reconocidos en la técnica. Los productos comerciales incluyen detergentes de lavado y de lavandería, suavizantes y acondicionadores de tejidos, productos para el cuidado personal, tales como preparaciones para el cuidado del cabello y de la piel, jabones y lociones. Estos pueden incorporarse directamente en dichas composiciones, o pueden añadirse junto con un portador, tal como microcápsulas, adsorberse a materia particulada adecuada o secarse por pulverización.

Una de las características particulares de la presente invención es que, si se utiliza la síntesis de Knoevenagel descrita anteriormente en el presente documento, no es necesario que los compuestos se preparen en una planta de fabricación y se envíen al usuario, sino que pueden prepararse *in situ*. Estos pueden prepararse, por lo tanto, de forma sencilla y fácil en el sitio y a continuación añadirse directamente a la composición en la que se desea su presencia. Esto otorga una versatilidad considerable, dado que permite a un usuario preparar un compuesto deseado en el mismo momento, sin esperar a una entrega. La presente invención también da a conocer, por lo tanto, un proceso de fabricación de una composición con fragancia, en la que la fragancia se libera gradualmente al exponerla a la humedad, que comprende las etapas de

- (a) mezclar un compuesto de la fórmula II



en la que X e Y son tal como se ha definido anteriormente en el presente documento, con un aldehído fragante en presencia de una base en condiciones tales que tiene lugar una condensación de Knoevenagel; y (b) añadir el producto de (a) a la composición.

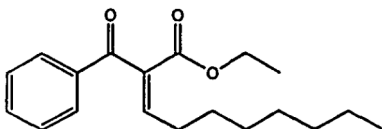
Las condiciones que permiten que una condensación de Knoevenagel tenga lugar *in situ*, es decir, la etapa a) en el proceso descrito anteriormente, incluyen también métodos de deshidratación térmica tales como secado por

pulverización. En ellos, la mezcla de un compuesto de fórmula II, junto con uno o más aldehídos fragantes y una base se formulan en una emulsión acuosa, que contiene materiales portadores y surfactantes opcionales. Esta emulsión se seca por pulverización a continuación, produciendo de este modo partículas sólidas que contienen productos de fórmula I.

La presente invención se describe a continuación adicionalmente en referencia a los siguientes ejemplos no limitantes, que describen realizaciones preferentes.

Ejemplo 1:

Preparación de éster etílico del ácido 2-benzoil-dec-2-enoico, un compuesto según la fórmula



Se añade piperidina (0,10 ml, 0,5% molar) a una mezcla de octanal (25,6 g, 0,20 mol) y benzoilacetato de etilo (38,4 g, 0,20 mol) a 5°C. La solución resultante se calienta a temperatura ambiente y se agita durante 24 horas, durante las cuales se forma una emulsión refinada. La mezcla se diluye con éter metil-t-butílico y la capa orgánica se lava con solución acuosa de HCl 2 N, agua y solución saturada de cloruro sódico, a continuación se seca sobre MgSO₄.

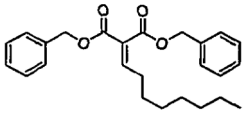
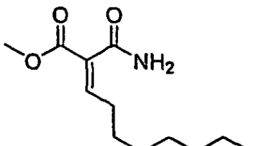
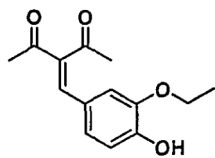
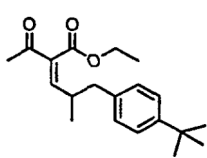
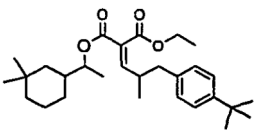
El disolvente se elimina al vacío y el residuo se destila para producir 18,0 g (38%) de producto como una mezcla de *E/Z*, ebullición a 129-135°C / 0,1 mbar.

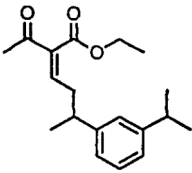
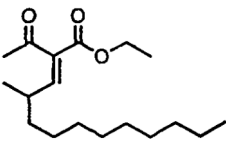
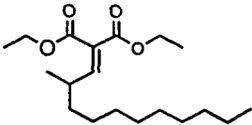
¹³C-RMN (CHCl₃, 100 MHz; isómero principal): 194,5 (s), 164,6 (s), 148,6 (d), 137,2 (s), 133,7 (d), 133,6 (s), 129,0 (d), 128,8 (d), 61,0 (t), 31,6 (t), 29,5 (t), 29,1 (t), 28,8 (t), 28,3 (t), 22,5 (t), 14 (c), 13,9 (c),
MS (EI, 70 eV): 302 (<1, M⁺), 257 (2), 217 (10), 199 (15), 186 (15), 171 (4), 157 (13), 105 (100).

Ejemplos 2-12

Los siguientes compuestos se preparan mediante un método según la reivindicación 1, utilizando al aldehído fragante apropiado y compuesto de 1,3-dicarbonilo:

No	Estructura	punto de ebullición (si se destila) [°C / mbar]	¹³ C-RMN CDCl ₃ , 100 MHz (solamente isómero principal)	MS EI, 70 eV
2		127 / 0,07	194,9 (s), 166,5 (s), 147,5 (d), 139,8 (s), 131,6 (s), 124,2 (d), 59,4 (t), 39,5 (t), 35,3 (t), 32,3 (d), 27,4 (t), 25,7 (c), 22,4 (c), 19,6	266 (29, M ⁺), 221 (27), 205 (26), 177 (29), 149 (20), 43
3		168-171°C / 0,08	195,0 (s), 168,8 (s), 149,3 (d), 136,6 (s), 71,8 (t), 70,4 (t), 68,9 (t), 63,5 (t), 58,9 (c), 32,5 (t), 30,0 (t), 29,2 (t), 29,0 (t), 27,0 (t), 22,5 (t), 27,0 (c), 14,0 (c),	272 (<1), 239 (7), 195 (17), 137 (45), 124 (27), 59 (94), 45 (100),
4		(purificado por cromatografía)	194,1 (s), 192,8 (s), 163,9 (s), 156,2 (s), 147,9 (d), 141,9 (s), 133,3 (s), 131,7 (d), 130,3 (s), 129,5 (d), 125,4 (d), 13,7 (d), 55,5 (c), 35,1 (s), 31,6 (t), 31,1 (c), 31,0 (t), 31,0 (t), 29,2 (t), 28,9 (t), 22,5 (t), 14,0 (c),	420 (24, M ⁺), 363 (95), 335 (39), 279 (36), 255 (35), 161 (91), 150 (97), 135 (100),

No	Estructura	punto de ebullición (si se destila) [°C / mbar]	¹³ C-RMN CDCl ₃ , 100 MHz (solamente isómero principal)	MS EI, 70 eV
5		(purificado por cromatografía)	165,3 (s), 163,8 (s), 151,1 (d), 135,6 (s), 135,4 (s), 128,5 (d), 128,4(d), 128,3 (d), 128,2 (d), 128,0 (d), 128,0 (d), 67,0 (t), 66,9 (t), 31,7 (t), 29,9 (t), 29,2 (t), 28,9 (t), 28,3 (t), 22,6 (t), 14,1 (c),	394 (5, M ⁺), 200 (16), 197 (20), 179 (77), 123 (15), 109 (12), 91 (100),
6		(purificado por cromatografía)	166,8 (s), 166,2 (s), 155,3 (d), 127,3 (s), 52,3 (c), 31,6 (t), 30,4 (t), 30,0 (t), 29,2 (t), 28,9 (t), 22,6 (t), 14,0 (c),	227 (3, M ⁺), 210 (19), 178 (39), 168 (37), 153 (62), 139 (65), 113 (92), 81 (93), 41 (100),
7		(purificado por cromatografía) punto de fusión 126-128°C	206,4 (s), 196,4 (s), 148,4 (s), 146,0 (s), 140,6 (s), 140,1 (d), 125,0 (s), 125,0 (d), 114,9 (d), 112,2 (d), 64,6 (t), 31,7 (c), 26,3 (c), 14,7 (c),	248 (30, M ⁺), 233 (8), 219 (4), 205 (11), 191 (11), 177 (11), 163 (25), 145 (11), 43 (100),
8		(purificado por cromatografía, solamente se describe el isómero Z)	201,2 (s), 164,4 (s), 152,3 (d), 149,2 (s), 136,3 (s), 134,9 (s), 128,9 (d), 125,2 (d), 61,1 (t), 42,4 (t), 36,5 (d), 34,4 (s), 31,3 (c), 30,5 (c), 19,9 (c), 14,1 (c),	316 (<1, M ⁺), 298 (3), 270 (8), 147 (100),
9		(purificado por cromatografía)	165,4 (s), 164,1 (s), 152,9 (d), 152,6 (d), 148,9 (s), 135,8 (s), 135,6 (s), 129,0 (d), 128,8 (d), 128,7 (d), 128,6 (d), 128,2 (d), 127,8 (d), 127,7 (d), 125,2 (d), 76,2 (d), 61,1 (t), 41,6 (t), 41,6 (t), 41,2 (s, 1 C), 41,1 (t), 39,1 (t), 39,0 (t), 38,3 (d), 38,2 (d), 38,2 (d), 36,1 (d), 35,8 (d), 34,3 (s), 33,5 (c), 33,4 (c), 31,3 (c), 30,5 (s), 30,5 (s), 30,4 (s), 28,3 (t), 28,3 (t), 24,5 (c), 21,9 (t), 21,9 (t), 19,1 (c), 18,9 (c), 17,1 (c), 17,0 (c), 14,1 (c)	456 (2, M ⁺), 318 (7), 300 (11), 147 (100),

No	Estructura	punto de ebullición (si se destila) [°C / mbar]	¹³ C-RMN CDCl ₃ , 100 MHz (solamente isómero principal)	MS EI, 70 eV
10		(purificado por cromatografía)	(solamente se describe el isómero E) 195,0 (s), 166,3 (s), 149,1 (s), 146,8 (d), 145,3 (s), 137,6 (s), 128,5 (d), 125,1 (d), 124,5 (d), 123,9 (d), 61,1 (t), 39,5 (d), 38,3 (t), 34,1 (d), 26,8 (c), 24,0 (c), 21,6 (c), 14,1 (c),	302 (<1, M ⁺), 256 (9), 228 (5), 213 (5), 172 (9), 147 (100), 105 (20), 91 (14),
11		(purificado por cromatografía)	(mezcla de isómeros E y Z) 201,2 (s), 195,1 (s), 166,6 (s), 164,5 (s), 153,6 (d), 153,4 (d), 135,8 (s), 134,4 (s), 61,1 (t), 61,1 (s), 36,5 (t), 36,5 (t), 34,9 (d), 34,0 (d), 31,8 (t), 31,3 (t), 29,6 (t), 29,5 (t), 29,4 (t), 29,2 (t), 27,4 (t), 27,3 (t), 26,8 (c), 22,6 (t), 20,1 (c), 19,8 (c), 14,1 (c), 14,1 (c), 14,0 (c),	296 (<1, M ⁺), 281 (2), 250 (71), 151 (42), 143 (26), 137 (50), 124 (18), 43 (100),
12		(purificado por cromatografía)	165,7 (s), 164,0 (s), 154,2 (d), 127,3 (s), 61,1 (t), 61,1 (t), 36,4 (t), 34,7 (d), 31,8 (t), 29,5 (t), 29,5 (t), 29,2 (t), 27,3 (t), 22,6 (t), 19,8 (c), 14,1 (c), 14,0 (c),	326 (<1, M ⁺), 311 (<1), 297 (<1), 281 (23), 253 (4), 234 (100), 199 (9), 173 (59), 160 (62), 141 (41), 122 (85), 108 (86),
(*) el producto contiene aproximadamente el 15% de éster 2-(2-metoxi-etoxi)-etílico del ácido 2-(1-hidroxi-etilideno)-dec-3-enoico. El material de partida, éster 2-(2-metoxi-etoxi)-etílico del ácido 3-oxo-butírico, se prepara de la siguiente manera:				

Se calientan acetoacetato de etilo (39,0 g, 0,30 mol) y éter monometílico de dietilenglicol (36,0 g, 0,30 mol) a 110°C (temperatura del baño de aceite) y se añade ortotitanato de tetraisopropilo (0,60 ml, 2,0 mmol, 0,7% molar). La temperatura se eleva adicionalmente a 150°C. Después de 30 minutos el metanol (5 g) se retira por destilación y se recoge. La temperatura se mantiene durante 8 h adicionales mientras se rebaja la presión en el aparato a 800 mbar. Después de enfriar a temperatura ambiente, el residuo se destila a 65-120°C / 0,06 mbar para aislar 30,5 g de producto que contiene aproximadamente el 10% de éter monometílico de dietilenglicol (rendimiento 44%).

¹³C-RMN (CHCl₃, 100 MHz): 200,4 (s), 167,0 (s), 89,9 (d), 71,8 (t), 70,4 (t), 68,8 (t), 64,2 (t), 59,0 (c), 50,0 (t), 30,0 (c).
MS (EI, 70 eV): 302 (<1, M⁺), 257 (2), 217 (10), 199 (15), 186 (15), 171 (4), 157 (13), 105 (100).

Ejemplo 13

Aplicación en suavizante de tejidos

A cada una de dos muestras de una base de suavizante de tejidos no perfumada estándar de tipo esterquat., se le añade uno de los siguientes:

- 1) 0,20% p/p de 2-metilundecenal
- 2) 0,32% p/p de 2-acetil-4-metiltridec-2-enoato de etilo (ejemplo 11), equivalente al 0,20% p/p de 2-metilundecanal.

Estas bases se añaden a continuación al ciclo de aclarado de una lavadora cargada con toallas de tela de algodón. Después del centrifugado, las toallas son evaluadas olfativamente por un panel de evaluadores entrenados. Se atribuyen valores de olor a cada toalla en el momento dado, que son los siguientes: 0 (inodoro), 1 (muy débil), 2 (débil), 3 (medio), 4 (fuerte) y 5 (muy fuerte). Las medias aritméticas de los valores de todos los evaluadores se presentan en la siguiente tabla.

	2-metilundecanal	2-acetil-4-metiltridec-2-enoato de etilo
húmedo	5	2,1
1d	0,3	3,6
2d	0,9	4
6d	0,3	3,8

Desde el día 1 al día 6, la toalla lavada con la base de suavizante de tejidos que contiene un compuesto según la presente invención muestra una potente nota de 2-metilundecanal, mientras que las toallas lavadas con la base que contiene el aldehído libre son casi inodoras.

Ejemplo 14

Aplicación en detergente líquido

A cada una de cuatro muestras de una base de detergente líquido de uso industrial no perfumada estándar se le añade uno de los siguientes:

- 1) 0,20% p/p de 2-metilundecanal
- 2) 0,32% p/p de 2-acetil-4-metiltridec-2-enoato de etilo (ejemplo 11), equivalente al 0,20% p/p de 2-metilundecanal.
- 3) 0,20% p/p de 3-(3-isopropilfenil)butanal
- 4) 0,32% p/p de 2-acetil-5-(3-isopropilfenil)hex-2-enoato de etil (ejemplo 10), equivalente al 0,20% p/p de 3-(3-isopropilfenil)butanal)

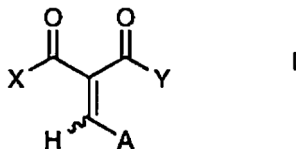
Se realizan cuatro ciclos de lavado individuales a 40°C con las muestras anteriores, cada uno con una carga de toallas de tela de algodón. Valores de olor son atribuidos a las toallas individuales después de intervalos de tiempo por un panel de evaluadores entrenados tal como se ha descrito en el ejemplo 3. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

	2-metilundecanal ("Aldehído C12MNA")	2-acetil-4- metiltridec-2- enoato de etilo	3-(3-isopropilfenil)- butanal ("Florhydra")	2-acetil-5-(3- isopropilfenil)-hex- 2-enoato
húmedo	3,6	1,5	2,3	3,5
1d	0	2,3	1,0	2,8
2d	0	2,3	n.d	n.d.
3d	0	2,4	n.d.	n.d.

Desde el estado húmedo al día 3, las toallas lavadas con la base de detergente líquido que comprende un compuesto según la presente invención muestran una potente nota de 2-metilundecanal, mientras que las toallas lavadas con la base que contiene el aldehído libre son de casi olor débil a inodoras. Del mismo modo, las toallas lavadas con 2-acetil-5-(3-isopropilfenil)hex-2-enoato muestran una potente nota de Florhydra después de 1 día en la toalla seca, mientras que la toalla lavada con Florhydra libre solamente tiene un olor muy débil.

REIVINDICACIONES

1. Método para proporcionar un olor fragante a una aplicación, que comprende la adición a ésta, como mínimo, de un compuesto de la fórmula I



5 en la que

X e Y se seleccionan independientemente entre el grupo que comprende $-CR^1R^2R^3$, $-NR^4R^5$ y $-OR^6$, en los que de R^1 a R^5 se seleccionan entre H y restos esencialmente hidrocarbonados que opcionalmente comprenden, como mínimo, un átomo de oxígeno, nitrógeno o silicio, y R^6 se selecciona entre restos esencialmente hidrocarbonados que opcionalmente comprenden, como mínimo, un átomo de oxígeno, nitrógeno o silicio; y

A es un resto esencialmente hidrocarbonado que opcionalmente comprende, como mínimo, un átomo de oxígeno, azufre, nitrógeno o silicio, con la condición de que el compuesto A-CHO sea un aldehído fragante.

15 2. Utilización de un compuesto de fórmula I, según la reivindicación 1, como precursor de una fragancia.

3. Método, según la reivindicación 1, en el que el aldehído fragante a partir del cual se obtiene el resto A se selecciona entre el grupo que comprende:

20 2,6,10-trimetilundec-9-enal, 8,8-dimetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-naftaleno-2-carbaldehído, (4-isopropil-fenil)-etanal, 2,4-dimetil-ciclohex-3-eno-1-carbaldehído, 1,3,5-trimetil-ciclohex-1-eno-4-carbaldehído, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-ciclohex-3-eno-1-carbaldehído, hex-2-enal, 3,5,5-trimetil-hexanal, heptanal, 2,6-dimetil-hept-5-enal, decanal, dec-9-enal, dec-4-en-1-al, 2-metil-decanal, undec-10-en-1-al, undecanal, dodecanal, 2-metil-undecanal, tridecanal, tridec-2-enal, octanal, nonanal, non-2-enal, undec-9-enal, 2-fenil-propanal, 2-(4-metil-fenil)-etanal, 3,7-dimetil-octanal, dihidrofarnesal, 7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal, 2,6-dimetil-oct-5-en-1-al, 3-(3-isopropil-fenil)-butanal, 2-(3,7-dimetil-oct-6-en-oxi)-etanal, 4-(4-metil-pent-3-enil)-ciclohex-3-eno-1-carbaldehído, 2,3,5,5-tetrametil-hexanal, aldehído longifólico, 2-metil-4-(2,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-il)-butanal, 2-metil-3-(4-tert-butilfenil)-propanal, 3-(4-tert-butil-fenil)-propanal, 2-(4-isopropil-fenil)-propanal, 3-(benzo[1,3]dioxol-5-il)-2-metil-propanal, 3,7-dimetil-oct-6-eno-1-al, 2-metil-3-(4-isopropilfenil)-propanal, 4-tert-butil-ciclohexano-1-carbaldehído, 4-(octahidro-4,7-metano-5H-inden-5-ilideno)-butanal, (3,7-dimetil-oct-6-eniloxi)-etanal, (2E,6Z)-nonadienal, 2,4-dimetil-2,6-heptadienal, (E)-dec-2-enal, dodec-2-enal, 3,7-dimetil-octa-2,6-dienal, 2,4-dietil-hepta-2,6-dienal, 3,7-dimetil-nona-2,6-dienal, 3-propil-hept-2-enal y 4-isopropenil-ciclohex-1-eno-1-carbaldehído.

35 4. Método, según la reivindicación 1, en el que X e Y se seleccionan independientemente entre los siguientes restos:

- (a) alquilo C_1-C_{20} , lineal o ramificado, que contiene opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio;
 (b) ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo; que contienen opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio;
 40 (c) alquilcicloalquilo C_4-C_{20} , que contiene opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio;
 (d) cicloalquilalquilo C_6-C_{20} que contiene opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio;
 (e) alqueno C_3-C_{10} , lineal o ramificado, que contiene opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio;
 (f) arilo C_6-C_{10} con sustituyentes opcionales, tales como fenilo, o-metoxifenilo o p-metoxifenilo;
 45 (g) alquilarilo C_7-C_{10} con sustituyentes opcionales y que contiene opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio;
 (g) heteroarilo C_5-C_{10} ;
 (h) $-OR^6$, en el que R^6 es alquilo C_1-C_{20} , lineal o ramificado, que contiene opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio; o alqueno C_3-C_{10} , lineal o ramificado; o arilo C_6-C_8 ; y
 50 (i) $-NR^4R^5$, en el que R^4 y R^5 son, independientemente entre sí, H; alquilo C_1-C_{20} , lineal o ramificado, que contiene opcionalmente átomos de oxígeno o nitrógeno; o ciclopentilo, ciclohexilo; o NR^4R^5 forman juntos un anillo de 3, 5 ó 6 miembros.

y
 A se selecciona entre el grupo que comprende alquilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo o cicloalquilalquilo C_7-C_{17} lineal o ramificado, alqueno C_7-C_{15} lineal o ramificado y arilo C_6-C_{10} .

55 5. Proceso de fabricación de una composición con fragancia, en el que la fragancia se libera gradualmente al exponerla a humedad, que comprende las etapas de

(a) mezclar un compuesto de la fórmula II



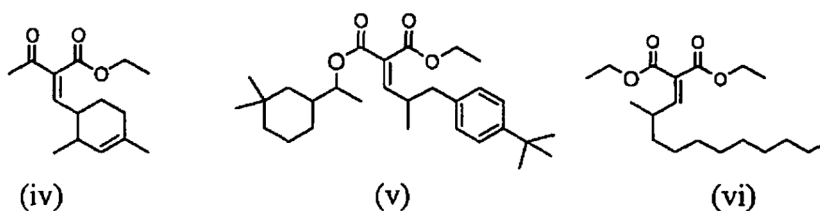
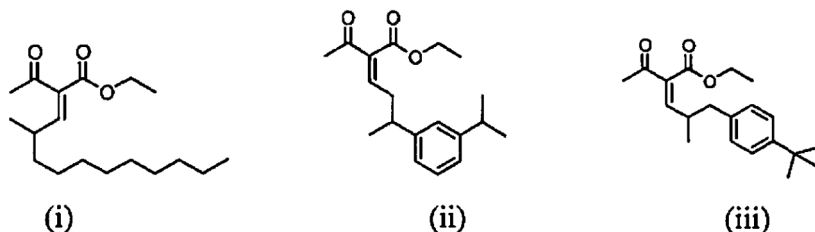
en la que X e Y se seleccionan independientemente entre el grupo que comprende $-\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, $-\text{NR}^4\text{R}^5$ y $-\text{OR}^6$, en los que R^1 a R^5 se seleccionan entre H y restos esencialmente hidrocarbonados que opcionalmente comprenden, como mínimo, un átomo de oxígeno, nitrógeno o silicio, y R^6 se selecciona entre restos esencialmente hidrocarbonados que opcionalmente comprenden, como mínimo, un átomo de oxígeno, nitrógeno o silicio con un aldehído fragante en presencia de una base en condiciones tales que tiene lugar una condensación de Knoevenagel; y

5

10

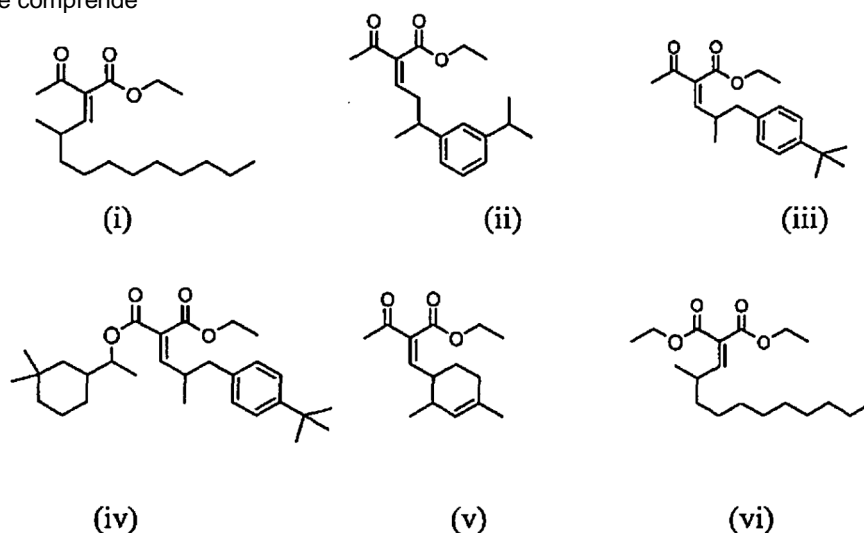
(b) añadir el producto de (a) a la composición.

6. Compuesto seleccionado entre el grupo que comprende



15

7. Aplicación que comprende ingredientes de aplicación conocidos y, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende



20

8. Aplicación, según la reivindicación 7, seleccionada entre productos de lavandería, limpiadores de superficies duras, cosméticos, cremas protectoras, productos para el cuidado personal, productos limpiadores, cremas y lociones cutáneas, fragancias refinadas y productos de tratamiento del aire.