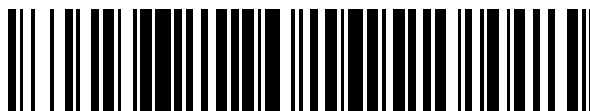


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 140**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

C07C 47/232 (2006.01)

C07C 69/618 (2006.01)

C07C 255/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2009 E 09759788 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2012 EP 2352809**

54 Título: **Ingredientes aromatizantes de tipo floral y/o de anís**

30 Prioridad:

07.11.2008 WO PCT/IB2008/054662

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

19.02.2013

73 Titular/es:

**FIRMENICH S.A. (100.0%)
1, route des Jeunes P.O. Box 239
1211 Geneva 8, CH**

72 Inventor/es:

MORETTI, ROBERT

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 396 140 T3

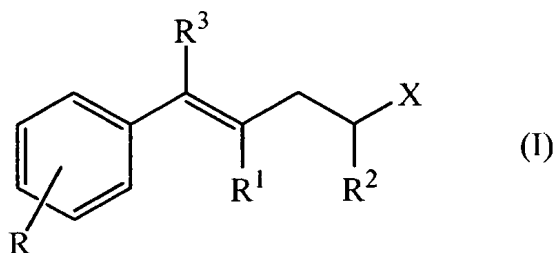
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Ingredientes aromatizantes de tipo floral y/o de anís

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, concierne al uso como ingrediente aromatizante de un compuesto de la fórmula



en la que X representa un grupo CHO, COOR⁴ o CN, siendo R⁴ un grupo metilo o etilo, y al menos uno de dichos R, R¹ o R² representa un grupo que contiene al menos un átomo de carbono.

10 La presente invención también concierne al uso de dicho compuesto en la industria de la perfumería así como a composiciones o artículos que contienen el compuesto, y a algunos de dichos compuestos.

Técnica antecedente

Conforme a nuestro conocimiento, ninguno de los compuestos de la invención ha sido descrito como ingrediente aromatizante.

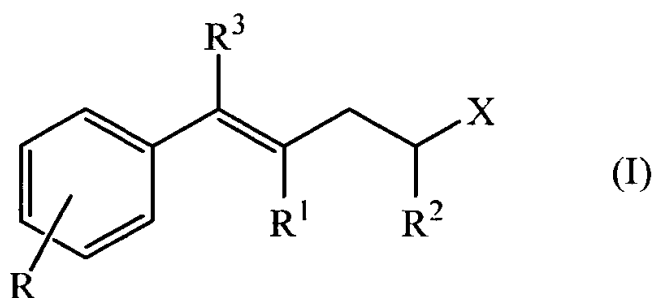
15 Los análogos más cercanos conocidos en la técnica anterior como ingredientes aromatizantes son 3-metil-5-fenilpentanal y 3-metil-5-fenil-1-pentanol (véase más adelante). Sin embargo, dichos compuestos no poseen un doble enlace carbono-carbono en la cadena y tienen un patrón de sustitución sustancialmente diferente, sin mencionar el hecho de que los olores son totalmente diferentes.

20 También se puede citar el compuesto 5-fenil-2-pental (US 3.862.340), que tiene una estructura parecida a la de fórmula (I). Sin embargo, este compuesto únicamente se indica como agente saporífero, es decir, para un uso totalmente diferente.

25 Entre los compuestos reivindicados, únicamente se conocen 4-metil-5-fenil-4-pentenitrilo (véase C.C. Wang y col., en J.A.C.S., 2002, 124, 9696), 2,4-dimetil-5-fenil-4-pental (véase C.C. Wang y col., en J.A.C.S., 2007, 129, 12032), 4-metil-5-fenil-4-penten-1-ol (véase A.J. Chalk, y col., en J.O.C. 1976, 41, 1206), 4-metil-5-fenil-4-pental (véase P.H. Dixneuf y col., en J.C.S. Chem. Commun. 1994, 2551-2), 4-(fenilmetileno)-1-hexanol (véase O.Fujimura y col. en J.A.C.S. 1995, 117,2355), 4-metil-5-fenil-4-pentenoato de etilo (véase documento WO 99/61414), y todos se indican como compuestos químicos simples. Ninguno de estos documentos de la técnica anterior indica o sugiere ninguna propiedad organoléptica de los compuestos de fórmula (1), o ningún uso de dichos compuestos en el campo de la perfumería.

Descripción de la invención

30 Ahora, los inventores han descubierto sorprendentemente que un compuesto de fórmula



en la que R es un sustituyente orto, meta o para del fenilo y representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₂ o alcoxilo;

R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₃;

R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

5 R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y

X representa un grupo CHO, COOR⁴ o CN, siendo R⁴ un grupo metilo o etilo; y

al menos uno de dichos R, R¹ o R² representa un grupo que contiene al menos un átomo de carbono,

y estando dicho compuesto en forma de un isómero E o Z o de una mezcla de los mismos;

puede usarse como ingrediente aromatizante, por ejemplo, para impartir notas de olor de tipo floral y/o de anís.

10 De acuerdo con una realización particular de la invención, dichos compuestos de la invención son aquellos en los que al menos dos de dichos R, R¹ o R² representan un grupo que contiene al menos un átomo de carbono.

De acuerdo con una realización particular de la invención, dichos compuestos (I) son aquellos en los que R es un sustituyente orto, meta o para del anillo fenilo y representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

R¹ representa un grupo metilo o etilo;

15 R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y

X representa un grupo CHO, COOR⁴ o CN, siendo R⁴ un grupo metilo o etilo.

De acuerdo con otra realización particular de la invención, dichos compuestos (I) son aquellos en los que R es un sustituyente orto, meta o para del anillo fenilo y representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

20 R¹ representa un grupo metilo o etilo,

R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y

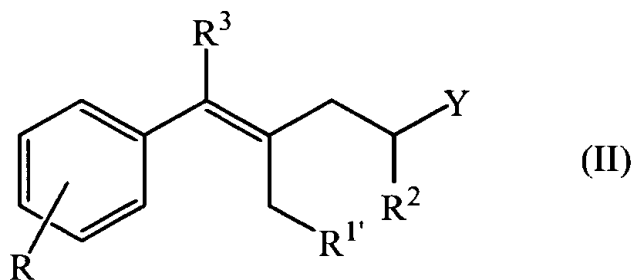
X representa un grupo CHO, COOR⁴ o CN, siendo R⁴ un grupo metilo o etilo; y

25 al menos uno de dichos R, R² o R³ representa un grupo metilo o etilo, en particular R o R³ representa un grupo metilo o etilo.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) son aquellos en los que X representa un grupo CHO.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) son aquellos en los que cada R, R² o R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y/o R¹ representa un grupo metilo.

30 Los compuestos de fórmula



en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, Y representa un grupo CH₂OH o un grupo X, y X, R, R² y R³ tienen el mismo significado que en una cualquiera de las realizaciones anteriores; estando dicho compuesto en forma de isómero E o Z o de una mezcla de los mismos;

5 también son nuevos compuestos, con la excepción de 4-metil-5-fenil-4-pentenonitrilo, 2,4-dimetil-5-fenil-4-pental, 4-metil-5-fenil-4-penten-1-ol, 4-metil-5-fenil-4-pental, 4-metil-5-fenil-4-pentenoato de etilo y 4-(fenilmetileno)-1-hexanol. Los compuestos en los que Y es CH₂OH se incluyen como intermedios útiles para la preparación de todos los otros compuestos de la invención, como se verá adicionalmente más adelante.

Dicho compuesto de fórmula (II) es también otro objeto de la presente invención.

10 Además, puesto que los compuestos de la invención tienen un doble enlace carbono-carbono, dichos compuestos pueden estar en forma de isómeros E o Z o de una mezcla de los mismos. De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) o (II) son aquellos que están en forma de una mezcla de isómeros E y Z y el isómero E es el responsable de al menos el 75% p/p de dicha mezcla, o incluso al menos el 88%, o hasta al menos el 95%.

15 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) o (II) son aquellos en los que el grupo R es un grupo metilo o etilo.

20 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) o (II) son aquellos en los que el grupo R es un sustituyente para, meta u orto, y en particular, es un sustituyente para o meta, o de una mezcla de los mismos. De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) son aquellos que están en forma de una mezcla de sustituyente para o meta y el sustituyente para es responsable de al menos el 90% p/p de dicha mezcla, o incluso al menos el 95%.

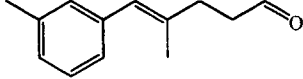
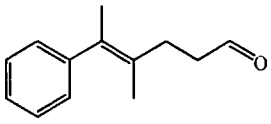
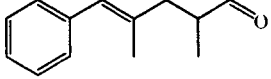
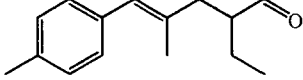
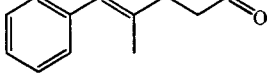
De acuerdo con una realización particular de la invención, dichos compuestos de la invención de fórmula (I) o (II) son aquellos que tienen 13 o 14 átomos de carbono en total.

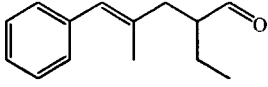
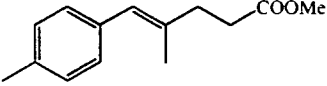
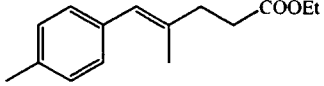
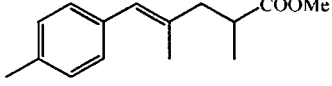
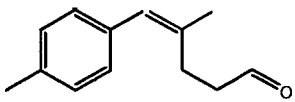
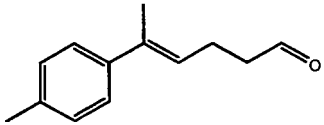
25 Como ejemplos específicos de los compuestos de la invención, puede citarse como ejemplo no limitante, (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental, que posee a una nota de lirio de los valles muy agradable, junto con notas anísicas en polvo, así como aspectos de agua, prácticamente un perfume en sí mismo. El olor de este compuesto también puede describirse como poseedor de una dualidad elegante de lirio de los valles/mimosa. El olor en conjunto recuerda al del ingrediente conocido 3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal.

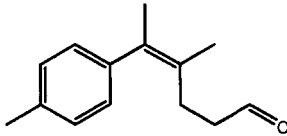
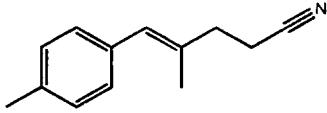
30 Como otro ejemplo, puede citarse (4E)-2,4-dimetil-5-(4-metilfenil)-4-pental, que además del lirio de los valles y la nota de anís en polvo también posee notas aldehídicas, así como aspectos de almendra natural y cremosos, con notas de fondo que recuerdan al tilo o verbena.

Como otros ejemplos específicos, pero no limitantes, de compuestos de la invención, pueden citarse los siguientes en la Tabla 1:

Tabla 1: Compuestos de la invención y sus propiedades odoríficas

Estructura y nombre del compuesto	Olor
 <p>(4E)-4-metil-5-(3-metilfenil)-4-pental</p>	<p>En comparación con su isómero para descrito anteriormente, este compuesto se diferencia en sí mismo por ser menos mimosa y polvoriento, a pesar de ser en general más potente</p>
 <p>4-metil-5-fenil-4-hexenal</p>	<p>Lirio de los valles, muy floral, con un aspecto dulce y ligeramente ahumado, posee una buena luminosidad</p>
 <p>2,4-dimetil-5-fenil-4-pental</p>	<p>Tilo, diluido, olor adhérido</p>
 <p>2-etil-1-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental</p>	<p>Lirio de los valles, olor anísico</p>
 <p>4-metil-5-fenil-4-pental</p>	<p>Olor potente y a lirio de los valles, fresco y alhérido</p>

 <p>2-etil-4-metil-5-fenil-4-pental</p>	<p>Aguado, aldehítico, olor de lirio de los valles,</p>
 <p>(4E)-4-Metil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de metilo</p>	<p>Benzoico, flor de naranja, mimosa, anís, olor natural</p>
 <p>(4E)-4-Metil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de metilo</p>	<p>Anísico, olor a lirio de los valles</p>
 <p>(4E)-2,4-dimetil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de metilo</p>	<p>Mimosa, anísico, olor a licor de amaretto</p>
 <p>(4Z)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental</p>	<p>Similar a su isómero (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental, pero poseyendo también notas de aldehídico y cereza</p>
 <p>(4E)-5-(4-metilfenil)-4-hexenal</p>	<p>Floral, aldehídico</p>

 <p>(Z)-4-metil-5-p-tolilhex-4-enal</p>	<p>Similar a (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental, pero poseyendo también una nota aldehídica</p>
 <p>(E)-4-metil-5-5-tolilpent-4-enenitrilo</p>	<p>Anísico, nitrilo, floral</p>

De acuerdo con una realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (I) son: (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental, (4E)-2,4-dimetil-5-(4-metilfenil)-4-pental, 2,4-dimetil-5-fenil-4-pental, 4-metil-5-fenil-4-hexenal, 4-metil-5-fenil-4-pental o (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de metilo.

Como puede verse, a partir de la tabla anterior, aunque las tonalidades precisas de los compuestos de la invención pueden variar de acuerdo con la estructura exacta de los compuestos, los compuestos de la invención se caracterizan por notas florales, y en particular, notas de lirio de los valles, mimosa y/o de tipo anísico, a menudo junto con aspecto de aguado y/o polvo.

Esta combinación de caracteres de lirio/mimosa/anís es típica de los olores de los compuestos de la invención y diferencia dichos compuestos de los de la técnica anterior que tienen una estructura similar y que son conocidos como agentes aromatizantes. De hecho, Mefranal® (3-metil-5-fenilpentanal de Quest) se caracteriza por un olor típico de limón, citronela, ausente en los compuestos de la invención, mientras que 3-metil-5-fenil-1-pentanol (Arctander N° 2200) se caracteriza por un olor herbáceo, seco con notas suaves amaderadas, que también es muy diferente del olor de de los compuestos (I) de la presente invención.

Como se ha mencionado anteriormente, la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) como ingrediente aromatizante. En otras palabras, se refiere a un procedimiento para conferir, realzar, mejorar o modificar las propiedades odoríficas de una composición aromatizante o un artículo perfumado, comprendiendo dicho procedimiento añadir a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de al menos un compuesto de fórmula (I). Por "uso de un compuesto de fórmula (I)" también debe entenderse en el presente documento el uso de cualquier composición que contenga el compuesto (I) y que pueda emplearse ventajosamente en la industria de la perfumería como principio activo.

Dichas composiciones, que de hecho, pueden emplearse ventajosamente como ingrediente aromatizante, también son un objeto de la presente invención.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es una composición aromatizante que comprende:

- i) como ingrediente aromatizante, al menos un compuesto de la invención como se ha definido anteriormente;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado entre el grupo que consiste en un soporte para perfumería y una base para perfumería; y
- iii) opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

30

Por "soporte para perfumería" se hace referencia en el presente documento a un material que es prácticamente neutro desde el punto de vista de la perfumería, es decir, que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes aromatizantes. Dicho soporte puede ser líquido o sólido.

5 Como soporte líquido, pueden citarse, como ejemplos no limitantes, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente de uso común en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y tipos de disolventes de uso común en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, pueden citarse como ejemplo no limitante, disolventes, tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los más utilizados.

10 Como soporte sólido, pueden citarse, como ejemplo no limitantes, gomas o polímeros absorbentes, o incluso materiales encapsulantes. Los ejemplos de dichos materiales pueden comprender materiales formadores de pared y plastificantes tales como mono, di- o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, proteínas o pectinas, o incluso los materiales citados en textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloids : Stabilisatoren, Dick-ungs- und Gehermittel en Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's VerlagGmbH & Co., Hamburg, 1996. La
15 encapsulación es un procedimiento bien conocido para un experto en la materia, y puede realizarse, por ejemplo, usando técnicas, tales como secado por pulverización, aglutinamiento o incluso, extrusión; o consistir en una encapsulación de revestimiento, incluyendo coacervado y técnicas de coacervado complejas.

Por "base de perfumería" se hace referencia en el presente documento a una composición que comprende al menos un co-ingrediente de perfumería.

20 Dicho co-ingrediente perfumante no es de la fórmula (I). Ademán, por "co-ingrediente perfumante" se hace referencia en el presente documento a un compuesto, que se usa en la preparación o composición perfumante para impartir un efecto hedonista. En otra palabras, dicho co-ingrediente, para ser considerado perfumante, debe considerarse por un experto en la materia como capaz de modificar de una manera positiva o agradable, el olor de una composición, y no simplemente como poseedor de olor.

25 La naturaleza y el tipo de los co-ingredientes perfumantes presentes en la base no merecen una descripción más detallada en el presente documento que, en cualquier caso, no sería exhaustiva, siendo capaz el experto en la materia de seleccionarlos en base a su conocimiento general, y de acuerdo con el uso o aplicación pretendidos y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan
30 variadas como alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos de nitrógeno o de fósforo y aceites esenciales, y dichos co-ingredientes perfumantes pueden ser naturales o de origen sintético. Muchos de estos co-ingredientes se enumeran en cualquier caso en textos de referencia, tales como el libro de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, Estados Unidos, o sus versiones más recientes, o en otros trabajos de naturaleza similar, así como en la abundante bibliografía de patentes en el campo de la perfumería. También se entiende que dichos co-ingredientes pueden ser también
35 compuestos conocidos por liberar de una manera controlada diversos tipos de compuestos perfumantes.

Para las composiciones que comprenden un soporte para perfumería y una base para perfumería, otros soportes para perfumería adecuados, además de los especificados anteriormente, también pueden ser etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas, tales como las que se conocen con el nombre comercial Isopar®
40 (procedencia: Exxon Chemical) o glicoléteres y ésteres de glicoléteres, tales como los que se conocen con el nombre comercial Dowanol® (procedencia: Dow Chemical Company).

Por "adyuvante de perfumería" se hace referencia en el presente documento a un ingrediente capaz de impartir un beneficio añadido adicional, tal como un color, una resistencia a la luz particular, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de adyuvante de uso común en bases de perfumería no puede ser exhaustiva, pero debe mencionarse que dichos ingredientes son bien conocidos para un experto en la materia.

45 Una composición de la invención que consiste en al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un soporte para perfumería representa una realización particular de la invención, así como una composición aromatizante que comprende al menos un compuesto de fórmula (I), al menos un soporte para perfumería, al menos una base de perfumería y, opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

50 Es útil mencionar en el presente documento que la posibilidad de tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de un compuesto de fórmula (I) es importante puesto que permite que el perfumero prepare armonías y perfumes que poseen la tonalidad de olor de diversos compuestos de la invención, creando así nuevas herramientas para su trabajo.

Preferentemente, cualquier mezcla que resulte directamente de una síntesis química, por ejemplo sin una purificación adecuada, en la que el compuesto de la invención estaría implicado como un producto de partida, intermedio o final, podría no considerarse como una composición aromatizante de acuerdo con la invención.

5 Además, el compuesto de la invención también puede usarse ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna para impartir o modificar de manera positiva el olor un producto de consumo en el que se añada dicho compuesto (I). Por consiguiente, un artículo perfumado que comprende:

- i) como ingrediente aromatizante, al menos un compuesto de fórmula (I), como se ha definido anteriormente, o una composición aromatizante de la invención; y
- ii) una base de producto de consumo;

10 es también un objeto de la presente invención.

Para mayor claridad, debe mencionarse que, por "base de producto de consumo" se hace referencia en el presente documento un producto de consumo, que es compatible con agentes aromatizantes. En otras palabras, un artículo perfumado de acuerdo con la invención comprende la formulación funcional, así como, opcionalmente, agentes beneficiosos adicionales, correspondientes a un producto de consumo, por ejemplo, un detergente o un ambientador, y una cantidad olfativamente eficaz de al menos un compuesto de la invención.

La naturaleza y tipo de los constituyentes del producto de consumo no merece una descripción más detallada en el presente documento, que en cualquier caso, no sería exhaustiva, el experto en la materia será capaz de seleccionarlos en base a su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

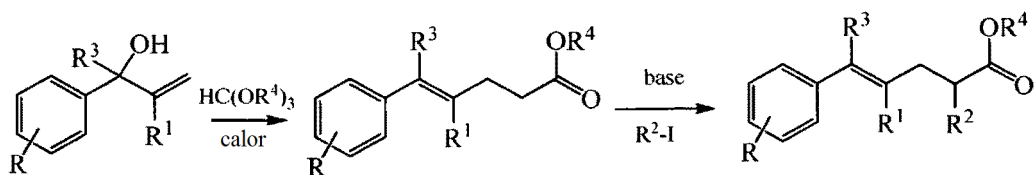
20 Los ejemplos de bases para productos de consumo adecuadas incluyen detergentes y suavizantes para tejidos sólidos o líquidos, así como a todos los otros artículos comunes en perfumería, particularmente perfumes, colonias o lociones para después del afeitado, jabones perfumados, sales de baño o ducha, cremas, aceites o geles, productos de higiene o productos para el cuidado del cabello, tales como champús, productos para cuidado del cuerpo, desodorantes o antitranspirantes, ambientadores y también preparaciones cosméticas. Como detergentes, existen aplicaciones específicas, tales como composiciones detergentes o productos de limpieza para el lavado de la vajilla o limpieza de diversas superficies, por ejemplo, específicas para el tratamiento de tejidos, platos o superficies duras, tanto si son específicos para uso doméstico como industrial. Otros artículos perfumados son suavizantes de tejidos, refrescadores de tejidos, aguas para plancha, papeles, toallitas o lejías.

30 Algunas de las bases para productos de consumo mencionadas anteriormente pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de manera que puede ser necesario proteger éste último contra la descomposición prematura, por ejemplo mediante encapsulación.

Las proporciones en las que los compuestos de acuerdo con la invención pueden incorporarse en los diversos artículos o composiciones mencionadas anteriormente varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo que se perfume y en el efecto organoléptico deseado, así como de la naturaleza de los co-ingredientes en una base dada cuando los compuestos de acuerdo con la invención se mezclan con co-ingredientes perfumantes, disolventes o aditivos utilizados comúnmente en la técnica.

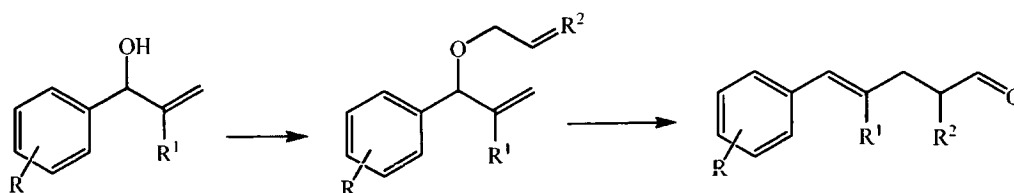
Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden del 0,001% al 10% en peso, o incluso superior, de los compuestos de la invención en base al peso de la composición en la que están incorporados. Pueden usarse concentraciones inferiores a éstas, tales como en el orden del 0,01% al 1% en peso, cuando los compuestos se incorporan en artículos de perfumería, siendo el porcentaje relativo al peso del artículo.

40 Los compuestos de la invención puede prepararse de acuerdo con un procedimiento que comprende la preparación de un éster de la invención, que puede convertirse en un alcohol por reducción, y finalmente la oxidación de dicho alcohol, en un aldehído de la invención. Posteriormente, el alcohol y el aldehído pueden transformarse en un éter, acetal o cianuro de acuerdo con la invención, usando procedimientos convencionales conocidos de la técnica. El éster puede prepararse en sí mismo, haciendo reaccionar y ortoéster adecuado con alil-bencil alcohol adecuado, en condiciones de reordenamiento de Claisen, como se muestra en el esquema a continuación en el presente documento:



Usando dicha metodología, los alcoholes y ésteres de acuerdo con la invención también son intermedios valiosos para la producción de los aldehídos y cianuros de fórmula (I).

- 5 Como alternativa, los compuestos de la invención pueden obtenerse por un procedimiento que comprende las siguientes etapas clave:



Después, el aldehído puede transformarse en el compuesto de la invención deseado usando procedimientos convencionales.

Otros procedimientos para la producción los aldehídos (I) también son posibles, como se describe en los Ejemplos.

- 10 En el presente documento, se proporcionan ejemplos de dichas metodologías a continuación en los Ejemplos.

Ejemplos

- 15 La invención se describirá ahora con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen los significados habituales en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados (°C); los datos espectrales de RMN se registraron en CDCl₃ (si no se indica otra cosa) con una máquina a 360 o 400 MHz para ¹H y ¹³C, los desplazamientos químicos δ se indican en ppm respecto a TMS como patrón, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

Ejemplos

- 20 La invención se describirá ahora con más detalle por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen su significado habitual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados (°C); los datos espectrales de RMN se registraron en CDCl₃ (si no se indica otra cosa) con una máquina a 360 o 400 MHz sobre ¹H y ¹³C, los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto a TMS como patrón, y las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

Ejemplo 1

Síntesis de compuestos de fórmula (I)

- 25 **(4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de metilo**

- 30 Se calentaron ortoacetato de trimetilo (273 g, 2,24 mol) y 1-(4-metilfenil)-2-metil-2-propen-1-ol (pureza del 91,4%, 39,92 g, 0,224 mol) en presencia de ácido propiónico (0,5 ml) en un baño de aceite a 120 -150°C. El metanol formado durante la reacción se destiló primero, seguido del exceso de ortoacetato. Después, el producto se liberó del ortoacetato residual al vacío y se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: de 25:1 a 5:1 de heptanos/acetato de etilo), seguido de destilación bulbo a bulbo (100°C/0,001 mbar). Se obtuvieron 19,62 g (rendimiento = 40%) del producto deseado.

RMN de ^{13}C : 173,66 (s), 136,24 (s), 135,68 (s), 135,25 (s), 128,76 (d), 128,73 (d), 125,75 (d), 51,56 (c), 35,67 (t), 33,00 (t), 21,11 (c), 17,64 (c).

RMN de ^1H : 7,10 (s, 4H), 6,25 (s, 1H), 3,68 (s, 3H), 2,55-2,45 (m, 4H), 2,32 (s, 3H), 1,87 (s, 3H).

(4E)-4-Metil-5-(4-metilfenil)-4-penten-1-ol

5 Una solución de (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de metilo (17,18 g, 0,079 mol) en THF seco (300 ml) se trató en una porción, a -78°C en una atmósfera de nitrógeno, con hidruro de litio y aluminio sólido (3,15 g, 0,079 mol). Después de 5 minutos, el baño de refrigeración se retiró y se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente y después se enfrió a 0°C y se trató sucesivamente con agua (3,15 ml), hidróxido sódico acuoso al 5% (9,45 ml) y agua (3,15 ml). La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se añadió sulfato sódico sólido anhidro (10 g) y la agitación se continuó durante 5 minutos. El sólido se retiró por filtración, se aclaró con éter dietílico y los disolventes se retiraron al vacío. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: de 5:1 a 1:1 de heptanos/acetato de etilo) seguido de destilación bulbo a bulbo ($120^\circ\text{C}/0,001$ mbar). Se obtuvieron 12,54 g (rendimiento = 66%) del producto deseado.

15 RMN de ^{13}C : 137,75 (s), 135,50 (s), 135,48 (s), 128,74(d), 128,69 (d), 125,06 (d), 62,55 (t), 36,97 (t), 30,91 (t), 21,10 (c), 17,73 (c).

RMN de ^1H : 7,12 (s, 4H), 6,25 (s ancho, 1H), 3,65 (c, J = 6, 2H), 2,32 (s, 3H), 2,22 (t, J = 7, 2H), 2,04 (t, J = 6, 1H), 1,86 (s, 3H), 1,78 (m, 2H).

(4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental

20 Se añadió en una porción clorocromato de piridinio sólido (13,2 g, 0,06 mol) a una solución enfriada previamente (-10°C) de (4E)-4-Metil-5-(4-metilfenil)-4-penten-1-ol (9,88 g, 0,052 mol) en diclorometano seco (250 ml) en una atmósfera de nitrógeno. Después de 30 minutos, la reacción se calentó a temperatura ambiente. Después de 1 hora, a la reacción se le añadió éter dietílico (700 ml). Después de agitar durante 10 minutos, la reacción se filtró a través de gel de sílice, aclarando con éter dietílico. El disolvente se retiró al vacío y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: 10:1 de heptanos/acetato de etilo) seguido de destilación bulbo a bulbo ($100^\circ\text{C}/0,001$ mbar). Se obtuvieron 3,55 g (rendimiento = 36%) del producto deseado.

25 RMN de ^{13}C : 202,10 (d), 135,96 (s), 135,78 (s), 135,06 (s), 128,78 (d), 128,70 (d), 125,67 (d), 42,24 (t), 32,75 (t), 21,11 (c), 17,82 (c).

RMN de ^1H : 9,80 (t, J = 2,5, 1 H), 7,12 (s, 4H), 6,35 (s, 1H), 2,62 (td, $J_d = 2,5$, $J_t = 7$, 2H), 2,49 (t, J = 7, 2H), 2,32 (s, 3H), 1,86 (s, 3H).

30 **(4E)-4-Metil-5-fenil-4-pentenoato de metilo**

35 Se calentaron ortoacetato de trimetilo (186 g, 1,52 mol) y 1-fenil-2-metil-2-propen-1-ol (pureza del 90% de Alfa Aesar, 25 g, 0,152 mol) en presencia de ácido propiónico (0,2 ml) en un baño de aceite a 145°C durante 4 horas. El metanol formado durante la reacción se destiló. Después, el exceso de ortoacetato se retiró al vacío y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: de 25:1 a 8:1 de heptanos/acetato de etilo) seguido de destilación bulbo a bulbo ($67^\circ\text{C}/0,001$ mbar). Se obtuvieron 6,5 g (rendimiento = 21%) del producto deseado.

RMN de ^{13}C : 173,61 (s), 138,15 (s), 136,99 (s), 128,82 (d), 128,05 (d), 126,10 (d), 125,69 (d), 51,58 (c), 35,61 (t), 32,95 (t), 17,64 (c).

RMN de ^1H : 7,33-7,28 (m, 2H), 7,25-7,15 (m, 3H), 6,29 (s, 1H), 3,69 (s, 3H), 2,57-2,46 (m, 4H), 1,86 (s, 3H).

(4E)-4-metil-5-fenil-4-penten-1-ol

40 Una solución de (4E)-4-metil-5-fenil-4-pentenoato de metilo (3,5 g, 0,016 mol) en THF seco (100 ml) se trató en una porción, a -78°C en una atmósfera de nitrógeno, con hidruro de litio y aluminio sólido (1 g, 0,025 mol). Después de 5 minutos, el baño de refrigeración se retiró y se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente y después se enfrió a 0°C y se trató sucesivamente con agua (1 ml), hidróxido sódico acuoso al 5% (3 ml) y agua (1 ml). La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se añadió sulfato sódico sólido anhidro (3 g) y la agitación se continuó durante 5 minutos. El sólido se retiró por filtración, se aclaró con éter dietílico y el filtrado se evaporó al vacío. El producto se purificó por destilación bulbo a bulbo ($84^\circ\text{C}/0,002$ mbar). Se obtuvieron 2,88 g (rendimiento = 100%) del producto deseado.

RMN de ^{13}C : 138,49 (s), 138,40 (s), 128,79 (d), 128,17 (d), 125,92 (d), 125,20 (d), 62,52 (t), 36,92 (t), 30,89 (t), 17,74 (c).

RMN de ^1H : 7,32-7,27 (m, 2H), 7,25-7,14 (m, 3H), 6,29 (s, 1H), 3,67 (t, J = 7, 2H), 2,24 (t, J = 7, 2H), 2,05 (s, 1H), 1,86 (s, 3H), 1,78 (m, 2H).

5 **(4E)-4-metil-5-fenil-4-pental**

Se añadió en una porción clorocromato de piridinio sólido (4,21 g, 0,02 mol) a una solución enfriada previamente (-10°C) de (4E)-4-metil-5-fenil-4-penten-1-ol (2,25 g, 0,013 mol) en diclorometano seco (50 ml) en una atmósfera de nitrógeno. Después de 30 minutos, la reacción se calentó a temperatura ambiente. Después de 1 hora, al a reacción se le añadió éter dietílico (250 ml). Después de agitar durante 10 minutos, la reacción se filtró a través de gel de sílice y el sólido se aclaró con éter dietílico. El disolvente se retiró al vacío y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: 25:1 de heptanos/acetato de etilo) seguido de destilación bulbo a bulbo (82 C/0,002 mbar). Se obtuvieron 1,21 g (rendimiento = 53%) del producto deseado.

RMN de ^{13}C : 201,98 (d), 137,97 (s), 136,71 (s), 128,80(d), 128,08 (d), 126,17(d), 125,81 (d), 42,19 (t), 32,68 (t), 17,82 (c).

15 RMN de ^1H : 9,70 (d, J = 2,5, 1H), 7,32-7,27 (m, 2H), 7,24-7,17 (m, 3H), 6,29 (s, 1H), 2,68-2,60 (m, 2H), 2,53-2,47 (m, 2H), 1,86 (s, 3H).

(4E)-4-Metil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de etilo

20 Se calentaron 1-(4-metilfenil)-2-metil-2-propen-1-ol (64,9 g, 0,4 mol) y ortoacetato de trietilo (335 g, 2 mol) en presencia de ácido propiónico (0,5 ml) en un baño de aceite a 150°C (el etanol formado durante la reacción destila durante este periodo) durante 3 horas, y después progresivamente a 200°C (para retirar por destilación el exceso de ortoacetato). Después, el producto se destiló a alto vacío (105°C/0,001 mbar) a través de una columna Widmer de 20 cm. Se obtuvieron 21,5 g del producto deseado (pureza del 94%, rendimiento = 24%).

RMN de ^{13}C : 173,23 (s), 136,30 (s), 135,65 (s), 135,27 (s), 128,75 (d), 128,72 (d), 125,5 (d), 60,34 (t), 35,31 (t), 33,23 (t), 21,11 (c), 17,65 (c), 14,29 (c).

25 RMN de ^1H : 7,10 (s, 4H), 6,25 (s, 1H), 3,63 (c, J = 7, 2H), 2,50 (m, 4H), 2,32 (s, 3H), 1,86 (s, 3H), 1,25 (t, J = 7, 3H).

(4E)-2,4-Dimetil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de etilo

30 Se añadió rápidamente n-butil litio (1,6 M en hexanos de Fluka, 70 ml, 0,111 mol) a una solución de diisopropilamina (11,7 g, 0,116 mol) en THF seco (200 ml) en una atmósfera de nitrógeno, manteniendo la temperatura por debajo de -20°C por refrigeración en un baño de hielo seco-acetona. Después de enfriar a -78°C, se añadió gota a gota DMPU seco (14,9 g, 0,116 mol) durante 5 minutos. Después, se añadió (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de etilo (21,5 g, 0,092 mol) en 10 minutos. La reacción se calentó a 0°C y se mantuvo durante 20 minutos a esta temperatura antes de enfriarse de nuevo a -78°C. Se añadió gota a gota yoduro de metilo (66 g, 0,46 mol). La reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante una noche. Después, se vertió sobre agua y se extrajo dos veces con éter dietílico. Cada fracción orgánica se lavó con agua y salmuera. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato sódico anhidro sólido. El sólido se retiró por filtración y se aclaró con éter dietílico. Los disolventes se retiraron al vacío y el producto se purificó por destilación bulbo a bulbo (125°C/0,04 mbar). Se obtuvieron 18,5 g de un líquido incoloro (rendimiento = 81%).

35 RMN de ^{13}C : 176,40 (s), 135,67 (s), 135,28 (s), 135,17 (s), 128,78 (d), 128,73 (d), 127,07 (d), 60,22 (t), 45,04 (t), 38,19 (d), 21:12 (c), 17,53 (c), 16,75 (c), 14,30 (c).

40 RMN de ^1H : 7,12 (s, 4H), 6,25 (s, 1H), 3,63 (c, J = 7, 2H); 2,72 (m, 1H), 2,53 (m, 1H), 2,32 (s, 3H), 2,21 (m, 1H), 1,83 (s, 3H), 1,23 (t, J = 7, 3H), 1,17 (d, J = 7, 3H).

(4E)-2,4-dimetil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de metilo

Una solución de hidróxido sódico (7,8 g, 0,195 mol) en agua (25 ml) se añadió a una solución de (4E)-2,4-dimetil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de etilo (16 g, 0,065 mol) en etanol (70 ml) a temperatura ambiente. La reacción se agitó durante una noche antes de retirar el etanol al vacío. Al residuo se le añadió agua (200 ml) y se lavó dos veces con éter dietílico. Cada fase orgánica se trató con agua. Las fases acuosas combinadas se trataron con HCl acuoso al 5% (150 ml). La solución resultante se extrajo dos veces con éter dietílico. Cada fracción orgánica se lavó con agua y salmuera, antes de combinarse y secarse sobre sulfato sódico anhidro sólido. El sólido se retiró por filtración y se aclaró con éter dietílico. El disolvente se retiró para obtener un ácido carboxílico en bruto. El ácido en bruto se disolvió en metanol absoluto (250 ml) en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió gota a gota cloruro de acetilo (11 g, 0,142 mol) sin refrigeración externa (exotérmica). Después de 4 horas, los disolventes se retiraron al vacío y el producto se cromatografió directamente sobre gel de sílice (eluyente: de 25:1 a 5:1 de heptanos/acetato de etilo). La destilación bulbo a bulbo (123°C/0,065 mbar) dio el éster metílico deseado (8,4 g, rendimiento = 56%).

RMN de ^{13}C : 176,86 (s), 135,72 (s), 135,25 (s), 135,10 (s), 128,75 (d), 128,72 (d), 127,14 (d), 51,54 (c), 45,00 (t), 38,14 (d), 21,12 (c), 17,49 (c), 16,67 (c).

RMN de ^1H : 7,11 (s, 4 H), 6,25 (s, 1 H), 3,65 (s, 3 H), 2,73 (m, 1 H), 2,54 (m, 1 H), 2,32 (s, 3 H), 2,23 (m, 1 H), 1,82 (s, 3 H), 1,18 (d, J = 7 Hz, 3 H).

1-[1-(Aliloxi)-2-metil-2-propenil]-4-metilbenceno

Se disolvió *tert*-butilato sódico sólido (66,65 g, 0,589 mol) en una atmósfera de nitrógeno en THF seco (350 ml) y se añadió 1-(4-metilfenil)-2-metil-2-propen-1-ol (41,16 g, 0,239 mol) en THF seco (25 ml) en 15 minutos sin refrigeración externa. La reacción se agitó adicionalmente a temperatura ambiente durante 50 minutos. Se añadió yoduro de tetra butil amonio (5,04 g, 0,014 mol) seguido de cloruro de alilo (40 g, 0,518 mol) en 25 minutos (exotérmica a 47°C). La reacción se agitó durante 24 horas, antes de añadir más yoduro de tetra butil amonio (2,30 g, 0,006 mol) y cloruro de alilo (9,30 g, 0,120 mol). Después de agitar durante 24 horas a temperatura ambiente, la reacción se vertió en hielo, se diluyó con MTBE y se acidificó con ácido fosfórico acuoso. La fase orgánica se lavó con salmuera, bicarbonato acuoso saturado sódico y salmuera y se secó sobre sulfato sódico anhidro sólido. El sólido se retiró por filtración, se aclaró con MTBE y los disolventes se retiraron al vacío. El producto se purificó por destilación a través de una columna Fisher de 35 cm. Se obtuvieron 38,78 g del éter alílico deseado (rendimiento = 80%). P.E. = 79°C/1,6 mbar.

RMN de ^{13}C : 145,26 (s), 137,57 (s), 136,91 (s), 135,00 (d), 128,84 (d), 126,61 (d), 116,44 (t), 112,58 (t), 84,20 (d), 69,13 (t), 21,12 (c), 17,74 (c).

RMN de ^1H : 7,18 (m, 4H), 5,98-5,88 (m, 1H), 5,30 (m, 1H), 5,15 (m, 1H), 5,12 (m, 1H), 4,94 (m, 1H), 4,72 (s, 1H), 4,02-3,90 (m, 2H), 2,32 (s, 3H), 1,58 (s, 3H).

(4E)-2,4-dimetil-5-(4-metilfenil)-4-pental

El 1-[1-(aliloxi)-2-metil-2-propenil]-4-metilbenceno (24 g, 0,116 mol) y $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (200 mg) se calentaron en presencia de BHT (50 mg) en pseudo-cumeno (50 ml) a 170-180°C (reflujo) durante 4 horas.

Después de enfriar a temperatura ambiente, el disolvente se retiró al vacío y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: 25:1 de heptanos/acetato de etilo) seguido de destilación fraccional usando una columna Widmer de 20 cm. Se obtuvieron 5 g del aldehído deseado (rendimiento = 21%). P.P. = 73°C/0,12 mbar

RMN de ^{13}C : 204,73 (d), 135,86 (s), 135,00 (s), 134,38 (s), 128,79 (d), 128,72 (d), 127,57 (d), 44,59 (d), 41,70 (t), 21,11 (c), 17,66 (c), 13,16 (c).

RMN de ^1H : 9,68 (d, J = 2,5, 1H), 7,12 (s, 4H), 6,27 (s, 1H), 2,67-2,57 (m, 2H), 2,32 (s, 3H), 2,14 (m, 1H), 1,85 (s, 3H), 1,11 (d, J = 7, 3H).

1-(1-(2-Buteniloxi)-2-metil-2-propenil)-4-metilbenceno

Se añadió en porciones *terc*-butilato potásico sólido (47 g, 0,411 mol) (aprox. 15 min) a una solución de 1-(4-metilfenil)-2-metil-2-propen-1-ol (pureza del 96%, 46,27 g, 0,274 mol) en THF seco (500 ml) a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno (exotérmica a 30°C). Después de 1 hora más a temperatura ambiente, la reacción se enfrió a 5°C y se añadió gota a gota yoduro de tetra butil amonio (5,2 g, 0,014 mol) seguido de cloruro de crotilo (74,4 g, 0,822 mol). La reacción se calentó a temperatura ambiente durante una noche y se vertió en agua (800 ml). La reacción se extrajo dos veces con acetato de etilo. Cada fase orgánica se lavó con agua y salmuera. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato sódico anhidro sólido. El sólido se retiró por filtración, se aclaró con éter dietílico y los disolventes se retiraron al vacío. El producto se purificó por destilación al vacío a través de una columna Widmer de 20 cm. Se obtuvo una mezcla 3:1 de isómeros E/Z (pureza del 96%, 57,58 g, rendimiento = 93%). P.E. = 74°C/0,005 mbar

RMN de ¹³C (isómero E): 145,38 (s), 137,73 (s), 136,82 (s), 128,81 (d), 127,84(d), 127,51 (d), 126,65 (d), 112,52 (t), 84,01 (d), 68,97 (t), 21,11 (c), 17,80 (c), 13,23 (c).

RMN de ¹H: 7,18 (m, 4H), 5,72-5,55 (m, 2H), 5,10 (s, 1H), 4,92 (m, 1H), 4,70 (s, 1H), 4,08-3,80 (m, 2H). 2,32 (s, 3H). 1,70 (m, 3H), 1,55 (s, 3H).

2-Etil-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental

El 1-[1-(2-buteniloxi)-2-metil-2-propenil]-4-metilbenceno (50,12 g, 0,232 mol), [RuCl₂(PPh₃)₃] (400 mg), BHT (50 mg) y pseudo-cumeno (60 ml) se calentaron juntos en un autoclave colocado en un baño de aceite a 180°C durante 5 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, el pseudo-cumeno se retiró por destilación (40°C/5 mbar) y el residuo se cromatografió sobre gel de sílice (eluyente: de 50:1 a 25:1 de heptanos/acetato de etilo) y después se destiló al vacío a través de una columna Widmer de 20 cm. Se obtuvieron 18,1 g del producto deseado (rendimiento = 36%). P.E. = 80°C/0,001 mbar

RMN de ¹³C: 204,97 (d), 135,84 (s), 135,01 (s), 134,62 (s), 128,90 (d), 128,78 (d), 127,36 (d), 51,51 (d), 39,91 (t), 21,82 (t), 21,11 (c), 17,82 (c), 11,47 (c).

RMN de ¹H: 9,62 (d, J = 2,5, 1 H), 7,12 (s, 4H), 6,27 (s, 1H), 2,55-2,37 (m, 2H), 2,32 (s, 3H), 2,25 (m, 1H), 1,80 (s, 3H), 1,72-1,40 (m, 2H), 0,95 (t, J = 7, 3H).

[1-(2-Buteniloxi)-2-metil-2-propenil]benceno

Se añadió en porciones (aprox. 15 min) *terc*-butilato potásico sólido (26 g, 0,228 mol) a una solución de 1-fenil-2-metil-2-propen-1-ol (pureza del 90% de Alfa Aesar, 25 g, 0,152 mol) en THF seco (300 ml) a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno (exotérmica a 30°C). Después de 1 hora más a temperatura ambiente, la reacción se enfrió a 5°C y se añadió gota a gota yoduro de tetra butil amonio (2,9 g, 0,08 mol) seguido de cloruro de crotilo (41,3 g, 0,456 mol). La reacción se calentó a temperatura ambiente durante una noche y se vertió en agua (500 ml). La reacción se extrajo dos veces con acetato de etilo. Cada fase orgánica se lavó con agua y salmuera. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato sódico anhidro sólido. El sólido se retiró por filtración, se aclaró con éter dietílico y los disolventes se retiraron al vacío. Después de la cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: 25:1 de heptanos/acetato de etilo) el producto se purificó por destilación bulbo a bulbo (100°C/0,001 mbar). Se obtuvo una mezcla 3:1 de isómeros E/Z se obtuvo (pureza del 95%, 26,78 g, rendimiento = 83%).

¹³(isómero E): 145,26 (s), 140,73 (s), 128,93 (d), 128,10 (d), 127,76 (d), 127,16 (d), 126,67 (d), 112,86 (t), 84,14 (d), 69,01 (t), 17,80 (c), 17,68 (c).

RMN de ¹H: 7,37-7,20 (m, 5 H), 5,75-5,55 (m, 2 H), 5,12 (s, 1 H), 4,95 (m, 1 H), 4,75 (s, 1 H), 4,10-3,80 (m, 2 H), 1,70 (m, 3 H), 1,62-1,55 (m, 3 H).

2-Etil-4-metil-5-fenil-4-pental

El [1-(2-buteniloxi)-2-metil-2-propenil]benceno (26,9 g, 0,126 mol), [RuCl₂(PPh₃)₃] (280 mg), BHT (100 mg) y pseudo-cumeno (25 ml) se calentaron juntos en un autoclave colocado en un baño de aceite a 180°C durante 4 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, el pseudo-cumeno se retiró por destilación (40°C/5 mbar) y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: de 50:1 a 10:1 de heptanos/acetato de etilo) seguido de destilación bulbo a bulbo (87°C/0,008 mbar). Se obtuvieron 13,0 g del producto deseado (rendimiento = 51%) en forma de una mezcla 9:1 de isómeros E/Z.

RMN de ^{13}C (isómero E): 204,91 (d), 137,89 (s), 135,39 (s), 128,82 (d), 128,07(d), 127,47(d), 126,22(d), 51,47 (d), 39,83 (t), 21,82 (t), 17,81 (c), 11,46 (c).

RMN de ^1H : 9,62 (d, J = 2,5, 1H), 7,32-7,27 (m, 2H), 7,23-7,13 (m, 3H), 6,30 (s, 1H), 2,57-2,37 (m, 2H), 2,28 (m, 1H), 1,85 (s, 3H), 1,73-1,40 (m, 2H), 0,95 (t, J = 7, 3H).

5 **(1E)-(3-(aliloxi)-2-metil-1-propenil]benceno**

Se añadió en porciones (1 hora) *terc*-butilato potásico sólido (110 g, 0,960 mol) a una solución de trans-2-metil-3-fenil-2-propen-1-ol (100 g, 0,950 mol) en THF seco (1 litro) a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Después de 1 hora más a temperatura ambiente, la reacción se enfrió a 5°C y se añadió gota a gota yoduro de tetra butil amonio (12,1 g, 0,032 mol) seguido de cloruro de alilo (100 g, 1,280 mol). La reacción se calentó a temperatura ambiente durante una noche y se vertió en agua (2 litros). La reacción se extrajo dos veces con acetato de etilo. Cada fase orgánica se lavó con agua y salmuera. Los extractos combinados se secan sobre sulfato sódico anhidro sólido. El sólido se retiró por filtración, se aclaró con éter dietílico y los disolventes se retiraron al vacío. El producto se purificó por destilación a través de una columna Widmer de 20 cm. Se obtuvieron 120,5 g del compuesto deseado (pureza del 97%, 0,620 mol, 97%). P.E. = 70°C/0,067 mbar

15 RMN de ^{13}C : 137,56 (s), 135,14 (s), 134,86 (d), 128,90 (d), 128,09 (d), 126,84 (d), 126,42 (d), 116,93 (t), 76,21 (t), 70,84 (t), 15,47 (c).

RMN de ^1H : 7,32-7,15 (m, 5H), 6,52 (s, 1H), 6,02-5,90 (m, 1H), 5,30 (m, 1H), 5,20 (m, 1H), 4,02-3,98 (m, 4H), 1,89 (s, 3H).

(4E)-2,4-dimetil-5-fenil-4-pental

20 El (1E)-[3-(aliloxi)-2-metil-1-propenil]benceno (107,79 g, 0,571 mol), $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (3,13 g), BHT (1 g) y benceno (500 ml) se calentaron juntos en un autoclave en un baño de aceite a 190°C durante 4 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, los disolventes se evaporaron y el producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: 10:1 de heptanos/acetato de etilo) seguido de destilación bulbo a bulbo (88 C/0,009 mbar) para dar 11,21 g del compuesto deseado (0,060 mol, 10%).

25 RMN de ^{13}C : 204,65 (d), 137,90 (s), 135,16 (s), 128,82 (d), 128,09 (d), 127,68 (d), 126,25 (d), 44,56 (d), 41,63 (t), 17,66 (c), 13,18 (c).

RMN de ^1H : 9,67 (d, J = 2,5, 1H), 7,32-7,26 (m, 2H), 7,23-7,15 (m, 3H), 6,32 (s, 1H), 2,66-2,58 (m, 2H), 2,18-2,10 (m, 1H), 1,83 (s, 3H), 1,10 (d, J = 7, 3H).

2-Metil-1-(3-metilfenil)-2-propen-1-ol

30 Se añadió gota a gota 3-metilbenzaldehído (Aldrich 97%, 62 g, 0,5 mol) durante 1 hora a una solución comercial de bromuro de 2-propenil magnesio en THF (Aldrich 0,5 N, 800 ml, 0,4 mol), a -78°C en una atmósfera de nitrógeno. El baño de refrigeración se retiró y la reacción se agitó durante 5 horas, antes de enfriarse a 0°C. Se añadió gota a gota una solución acuosa saturada de cloruro de amonio (300 ml) a tal velocidad que la temperatura se mantuvo por debajo de 20°C. Después, se añadió éter dietílico (600 ml) y la reacción se transfirió a un embudo de decantación. Después de agitar vigorosamente, las fases se separaron. La fase orgánica se lavó con agua y bicarbonato sódico acuoso saturado. Cada fase acuosa se extrajo de nuevo con éter dietílico. Las fracciones orgánicas se combinaron y se secaron sobre sulfato sódico anhidro sólido. El sólido se retiró por filtración, se aclaró con éter dietílico y los disolventes se retiraron al vacío. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: 5:1 de heptanos/acetato de etilo) seguido de destilación a través de una columna Widmer de 20 cm. Se obtuvieron 33 g del producto deseado (rendimiento = 51%). P.E. = 55°C/0,009 mbar

40 RMN de ^{13}C : 146,89 (s), 141,99 (s), 137,99 (s), 128,38 (d), 128,26 (d), 127,13(d), 123,59 (d), 110,98 (t), 77,83 (d), 21,42 (c), 18,32 (c).

RMN de ^1H : 7,23-7,05 (m, 4H), 5,18 (s, 1H), 5,03 (s, 1H), 4,92 (s, 1H), 2,32 (s, 3H), 2,20 (s ancho, 1H), 1,47 (s, 3H).

(4E)-4-metil-5-(3-metilfenil)-4-pental

5 El 2-metil-1-(3-metilfenil-2-propen-1-ol (17,74 g, 0,109 mol), tri(etilenglicol) divinil éter (Aldrich 98%, 22,5 g, 0,109 mol) y acetato de mercurio (II) (1,05 g, 0,003 mol) se calentaron juntos en una atmósfera de nitrógeno a 155-160°C (temperatura del baño) durante 16 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la reacción se diluyó con heptanos y se lavó con agua (3 veces). Cada fase acuosa se extrajo de nuevo con heptanos. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato sódico anhidro sólido. El sólido se retiró por filtración, se aclaró con heptanos y el disolvente se retiró al vacío. El producto en bruto se destiló usando un Mgelrohr (140°C/0,001 mbar). El destilado se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: de 10:1 a 5:1 de heptanos/acetato de etilo) seguido de destilación bulbo a bulbo (71°C/0,002 mbar). Se obtuvieron 5,41 g del producto deseado (rendimiento = 26%) en forma de una mezcla 85:15 de isómeros E/Z.

10 RMN de ¹³C (isómero E): 201,95 (d), 137,93 (s), 137,57 (s), 136,50 (s), 129,57 (d), 127,98 (d), 127,06 (d), 125,92 (d), 125,86 (d), 42,26 (t), 32,72 (t), 21,42 (c), 17,84 (c).

RMN de ¹H (isómero E): 9,81 (t, J = 2,5, 1H), 7,22-7,17 (m, 1H), 7,03-6,92 (m, 3H), 6,25 (s, 1H), 2,65-2,46 (m, 4H), 2,32 (s, 3H), 1,85 (s, 3H).

15 **(4E)-5-(4-Metilfenil)-4-hexenoato de etilo**

Se preparó como se ha descrito para (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de etilo usando los siguientes reactivos:

20 2-(4-metil-1-fenil)-3-buten-2-ol (0,093 mol)
Ortoacetato de trietilo (154 g; 0,93 mol)
Ácido propiónico (0,5 ml).

El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyendo con 5:1 de heptano/acetato de etilo) seguido de destilación bulbo a bulbo. Se obtuvieron 4,4 g de producto (0,019 mol, 20%).

P.e. = 100°C/0,001 mbar

25 RMN de ¹³C: 173,19 (s); 140,79 (s); 136,37 (s); 135,96 (s); 128,86 (d); 125,55 (d); 125,26 (d); 60,32 (t); 34,28 (t), 24,34 (t); 21,00 (c); 15,83 (c); 14,27 (c)

RMN de ¹H: 7,20 (m, 4H); 5,68 (m, 1H); 4,12 (c, J = 7 Hz, 2H); 2,55-2,40 (m, 4H); 2,32 (s, 3H); 2,05 (s, 3H); 1,22 (t, J = 7 Hz, 3H)

(4E)-5-(4-metilfenil)-4-hexen-1-ol

Se preparó como se ha descrito para (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-penten-1-ol usando los siguientes reactivos:

30 (4E)-5-(4-metilfenil)-4-hexenoato de etilo: 4,4 g (0,019 mol)
Hidruro de litio y aluminio : pureza del 95%; 1,2 g (0,03 mol)

El producto se purificó por destilación bulbo a bulbo. Se obtuvieron 3,4 g del alcohol deseado (0,017 mol; rendimiento del 89%).

P.e. = 140°C/0,001 mbar

35 RMN de ¹³C: 140,95 (s); 136,22 (s); 135,17 (s); 128,96 (d); 128,86 (d); 126,77 (d); 125,64 (d); 125,47 (d); 62,53 (t); 32,59 (t); 25,06 (t); 20,99 (c); 15,78 (c)

RMN de ¹H: 7,20 (m, 4H); 5,72 (m, 1H); 3,65 (t, J = 7 Hz, 2H); 2,32 (s, 3H); 2,27 (c, J = 7 Hz, 2H); 2,02 (s, 3H); 1,83 (s ancho, 1H); 1,70 (t, J = 7 Hz, 2H)

(4E)-5-(4-metilfenil)-4-hexenal

Se preparó como se ha descrito para (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental usando los siguientes reactivos:

- 5 (4E)-5-(4-metilfenil)-4-hexen-1-ol: 2,13 g (0,011 mol)
 PCC: 5,8 g (0,022 mol)
 Acetato sódico: 2 g

El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyendo con 5:1 de heptano/acetato de etilo) seguido de destilación bulbo a bulbo. Se obtuvieron 1,4 g del aldehído deseado (0,0075 mol; rendimiento del 67%).

P.e. = 100-120°C/0,001 mbar

- 10 RMN de ^{13}C : 202,05 (s); 140,58 (s); 136,50 (s); 136,17 (s); 128,90 (d); 125,51 (d); 124,88 (d); 43,73 (t); 21,54 (t); 21,00 (c); 15,88 (c)

RMN de ^1H : 9,80 (m, 1H); 7,18 (m, 4H); 5,68 (m, 1H); 2,60-2,48 (m, 4H); 2,32 (s, 3H); 2,02 (s, 3H)

3-metil-2-(4-metilfenil)-3-buten-2-ol

Se preparó como se ha descrito para 2-metil-1-(3-metilfenil)-2-propen-1-ol usando los siguientes reactivos:

- 15 p-metilacetofenona 70,6 g (0,5 mol)
 bromuro de isopropenil magnesio (0,5 N en THF ; 800 ml ; 0,4 mol).

El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (de 10:1 a 5:1 de heptano/acetato de etilo) seguido de destilación bulbo a bulbo. Se obtuvieron 20,2 g del producto deseado (pureza del 94%; 0,108 mol; rendimiento del 27%).

P.e. = 81°C/0,001 mbar

- 20 RMN de ^{13}C : 150,30 (s); 143,06 (s); 136,42 (s); 128,81 (d); 125,19(d); 110,42 (t); 76,75 (s); 28,56 (c); 20,98 (c); 19,13 (c)

RMN de ^1H : 7,22 (m, 4 H); 5,18 (m, 1 H); 4,92 (m, 1 H); 2,32 (s, 3 H); 2,00 (s, 1 H); 1,66 (s, 3 H); 1,60 (s, 3 H)

(Z)-4-metil-5-p-tolilhex-4-enal

Se preparó como se ha descrito para (4E)-4-metil-5-(3-metilfenil)-4-pental usando los siguientes reactivos:

- 25 3-metil-2-(4-metilfenil)-3-buten-2-ol: 19 g, 0,108 mol)
 Tri(etilenglicol)divinil éter (22,2 g; 0,108 mol)
 Acetato de Hg (II) (1,05 g; 0,0032 mol)

- 30 El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyendo con 10:1 a 2:1 de heptano/acetato de etilo), seguido de destilación bulbo a bulbo. Se obtuvieron 2,4 g del producto deseado en forma de una mezcla 79:17 de isómeros Z/E (químicamente pura al 97%; 0,012 mol; rendimiento del 11%).

P.e. = 85°C/0,001 mbar

- RMN de ^{13}C (datos para el isómero principal): 202,57 (s); 141,77 (s); 135,64 (s); 132,68 (s); 128,98 (d); 128,75 (s); 127,86 (d); 42,77 (t); 27,99 (t); 21,40 (c); 21,08 (c); 17,67(c)

- 35 RMN de ^1H (datos para el isómero principal): 9,57 (t, J = 2,5 Hz, 1H); 7,04 (m, 4H); 2,40 (m, 2H); 2,32 (m, 3H); 2,25 (m, 2H); 1,92 (s, 3H); 1,76 (s, 3H)

4-metil-5-fenil-4-hexenal

Se preparó como se ha descrito para (Z)-4-metil-5-p-tolilhex-4-enal usando los siguientes reactivos:

- 40 3-Metil-2-fenil-but-3-en-2-ol (J.A. Marco y col., Tetrahedron 2003, 59, 4085) (9 g, 0,055 mol)
 Tri(etilenglicol)divinil éter (11,1 g; 0,055 mol)
 Acetato de mercurio (II) (0,57 g; 0,00018 mol)

El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyendo con 19:1 a 9:1 de ciclohexano/acetato de etilo), seguido de destilación bulbo a bulbo 140-150°C a 4,5 mbar. Se obtuvieron 0,70 g del producto deseado en forma de una mezcla 38:62 de isómeros Z/E (químicamente pura al 95%; 0,012 mol; rendimiento del 7%).

- 5 RMN de ^{13}C : 202,6, 202,3 (s), 144,8, 144,7, 134,9, 133,7, 132,8 (s), 128,3, 128,2, 128,1, 127,9, 126,2, 126,0 (d), 42,7, 42,4 (t), 27,9, 26,8 (t), 21,4, 20,6, 19,6, 17,7 (c).

RMN de ^1H : 9,85 (principal, t, J = 1,5, 1H), 9,57 (secundario, t, J = 2, 1H), 7,39-7,05 (m, 5H), 2,64-2,58 (principal, m, 2H), 2,55-2,49 (principal, m, 2H), 2,43-2,37 (secundario, m, 2H), 2,25 (secundario, t, J = 7,4, 2H), 1,97 (principal, s a, 3H), 1,93 (secundario, c, J = 1,0, 3H), 1,78 (secundario, c, J = 1,0, 3H), 1,56 (principal, c, J = 1,1, 3H)

10 **(E)-4-metil-5-p-tolilpent-4-enonitrilo**

- Se calentaron juntos (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental (3,2 g, 0,017 mol) y clorhidrato de hidroxilamina (1,77 g, 0,025 mol) en alcohol etílico al 95% (55 ml) a la temperatura de reflujo durante 4 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, el etanol se retiró en el evaporador rotatorio. El residuo se agitó en éter dietílico (250 ml) durante 30 minutos. El sólido se retiró por filtración, se aclaró con éter dietílico y se desechó. El filtrado se evaporó al vacío. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: 11:1 de heptano/acetato de etilo) seguido de destilación bulbo a bulbo. Se obtuvieron 2,18 g del compuesto deseado (0,012 mol, rendimiento del 70%).

P.e. = 80°C/0,001 mbar

- 20 RMN de ^{13}C : 136,19 (s); 134,57 (s); 133,75 (s); 128,85 (d); 128,77 (d); 127,49 (d); 119,28 (s); 35,89 (t); 21,12 (c); 17,33 (c); 16,36 (t)

RMN de ^1H : 7,13 (s, 4H); 6,32 (s a, 1H); 2,52-2,43 (m, 4H); 2,32 (s, 3H); 1,86 (s, 3H)

(4Z)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental

Este isómero se aisló de las fracciones superiores de la destilación de (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental por cromatografía preparativa en fase gaseosa.

- 25 RMN de ^{13}C : 201,96 (d), 136,06 (s), 135,89 (s), 135,00 (s), 128,95 (d), 128,37 (d), 126,94 (d), 42,25 (t), 24,94 (t), 23,67 (c), 21,10 (c).

RMN de ^1H : 9,71 (s, 1H), 7,11 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 7,05 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 6,31 (s, 1H), 2,55 (s, 4H), 2,32 (s, 3H), 1,85 (s, 3H).

ES 2 396 140 T3

Ejemplo 2

Preparación de una composición aromatizante

Un agua de colonia para caballero, de tipo almizclado-herbáceo, se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

Ingrediente	Partes en peso
Acetato de carbinol	50
Acetato de Cis-3-Hexenol al 10%*	20
Acetato de Citronelilo	20
Acetato Linalilo	350
Acetato de Isoeugenilo al 10%*	40
16-Hexadecanoluro	10
Antranilato de metilo al 10%*	40
Cetalox® ¹⁾	10
Cis-3-Hexenol al 10%*	20
Citral al 10%*	30
Coumarina	10
Alfa Damascona al 10%*	20
Dihidromircenol	400
Beta Damascona al 10%*	20
Ioralozone ²⁾	25
Galaxolide® ³⁾ al 70%**	600
Aceite esencial de Geranio	5
Hediona® ⁴⁾ HC	160
Helvetolide® ⁵⁾	80
Iso E Super® ⁵⁾	200
Aceite esencial de lavanda	50
Lilial® ⁷⁾	200
Metilnaftilcetona al 10%*	20
Mousse de Cristal	40
Romandolide® ⁸⁾	500
Salicilato de amilo	60
Salicilato de bencilo	100
Salicilato de Cis-3-Hexenol	200
Tonalide® ⁹⁾	200
2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído al 10%*	20
	3500

* en dipropilenoglicol

** en miristato de isopropilo

1) 8,12-epoxi-13,14,15,16-tetranorlabdano; procedencia: Firmenich SA, Geneva, Suiza

2) 3-(4/2-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal; procedencia: International Flavors & Fragrances, Estados Unidos

3) 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-g-2-benzopirano; procedencia: International Flavors & Fragrances, Estados Unidos

4) cis-dihidrojasmonato de metilo; procedencia: Firmenich SA, Geneva, Suiza

5) propanoato de (1S,1'R)-2-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxi]-2-metilpropilo; procedencia: Firmenich SA, Geneva, Suiza

6) 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; procedencia: International Flavors & Fragrances, Estados Unidos

7) 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal; procedencia: Givaudan SA, Geneva, Suiza

8) propanoato de (1S,1'R)-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxicarbonil]metilo; procedencia: Firmenich SA, Geneva, Suiza

9) (5,6,7,8-tetrahidro-3,5,5,6,8,8-hexametil-2-naftil)-1-etanona; procedencia: Givaudan SA, Geneva, Suiza

5 Cuando se añadieron 200 partes en peso de (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental al agua de colonia descrita anteriormente, la nueva fragancia adquirió un cuerpo y una dulzura mimosa en polvo/lirio de los valles que es muy cosmética, lo que da también al agua de colonia un aspecto lechoso.

Cuando en lugar del compuesto de la invención anterior, se añadió la misma cantidad de (4E)-2,4-dimetil-5-(4-metilfenil)-4-pental, entonces la nueva fragancia se volvió más verde, más anísica.

La adición al agua de colonia original de la misma cantidad de Mefranal® proporcionó una nueva fragancia que adquirió carácter de citronela cítrico claro.

10

Ejemplo 3Preparación de una composición aromatizante

Una colonia, del tipo floral acuso, se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

Ingrediente	Partes en peso
Aldehído fenilacético al 10%*	20
16-Hexadecanoluro	40
Dihidro Beta Ionona	350
7-Metil-2H,4H-1,5-benzodioxepin-3-ona	80
Citronelol	300
(Ciclohexiloxi)-acetato de alilo	20
Decal	20
Dinietol ^{®1)}	20
Etilvanilina al 10%*	100
Eugenol	80
Exaltolide ^{®2)}	360
Galaxolide ^{®3)} al 70%**	2200
Hediona ^{®4)}	1000
al Indol 10%*	150
Beta Ionona	20
Iso E Super ^{®5)}	1300
Lilial ^{®6)}	1150
Linalol	270
Lyral ^{®7)}	250
2,6-Dimetil-5-heptanal al 10%*	50
Paradisone ^{®8)}	100
Fenitolol	70
2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído al 10%*	50
	8000

* en dipropilenoglicol

** en miristato de isopropilo

- 1) 2,6-dimetil-2-heptanol: procedencia: Givaudan SA, Geneva, Suiza
 - 2) pentadecanoluro; procedencia: Firmenich SA, Geneva, Suiza
 - 3) 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-g-2-benzopirano: procedencia: International Flavors & Fragrances, Estados Unidos
 - 4) dihidrojasmonato de metilo; procedencia: Firmenich SA, Geneva, Suiza
 - 5) 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; procedencia: International Flavors & Fragrances, Estados Unidos
 - 6) 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal: procedencia: Givaudan SA, Geneva, Suiza
 - 7) 4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído: procedencia: International Flavors & Fragrances, Estados Unidos
 - 8) (1R)-cis-3-oxo-2-pentil-1-ciclopentanoacetato de (+)-metilo; procedencia: Givaudan SA, Geneva, Suiza
-

5 Cuando se añadieron 300 partes en peso de (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pentenal al agua de colonia descrita anteriormente, se obtuvo una nueva colonia que tenía un aspecto acuoso considerablemente reforzado acompañado de un nona agradable de liso de los valles floral y mimosa en polvo.

Cuando en lugar del compuesto de la invención se añadió la misma cantidad de (4E)-2,4-dimetil-5-(4-metilfenil)-4-pentenal, entonces la nueva colonia, comparada con la obtenida mediante la adición de (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pentenal, se volvió más tilo/verbena y también adquirió un aspecto ligeramente almendrado.

10 La adición al agua de colonia original de la misma cantidad de Mefranal® proporcionó una nueva fragancia que adquirió un carácter de citronela cítrico claro.

Ejemplo 4Preparación de una composición aromatizante

Una composición perfumante para un suavizante de tejidos se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

Ingrediente	Partes en peso
Acetato de bencilo	150
Acetato Carbinol	50
Aldehído anísico	80
Aldehído C 12 al 10%*	40
Aldehído C 8 al 10%*	20
Aldehído hexilcinámico	150
Aldehído MNA al 10%*	30
antranilato de metilo	40
2-Metilpentanoato de etilo al 10%*	40
Undecalactona Gamma	50
Benzofenona	10
Cetalox ^{®1)}	40
Aceite esencial de limón	50
Citronelol	150
4-Ciclohexil-2-metil-2-butanol	220
Propionatod de verdilo	100
Coumarina	150
3-(4-Isopropilfenil)-2-metilpropanal	20
Alfa Damascona	10
(1'R,E)-2-Etil-4-(2',2',3'-trimetil-3'-ciclopenten-1'-il)-2-buten-1-ol ²⁾	50
Dihidromircenol	120
Etilvanilina	20
Habanolide ^{®3)}	100
Heliotropina	50
Iralia ^{®4)} Total	120
Lilial ^{®5)}	200
Metilbutirato de isopropilo	10
Metilnaftilcetona	30
Mousse de Cristal al 10%*	60
Delta Muscenone 6 ⁵⁾	20

ES 2 396 140 T3

Hediona® ⁷⁾	250
Alfa Neobutenone® ⁸⁾ al 10%*	10
Nirvanol® ⁹⁾	30
Aceite esencial de pachouli	20
Peonile® ¹⁰⁾	200
Fenetilol	250
Fenilhexanol	450
Aceite esencial de naranja	50
Salicilato de hexilo	50
Salicilato de bencilo	200
Terpineol	50
Tetralinol	200
Undecavertol	20
Yara Yara	20
2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído	20
	4000

* en dipropilenoglicol

1) 8,12-epoxi-13,14,15,16-tetranorlabdano; procedencia: Firmenich SA, Geneva, Suiza

2) procedencia: Firmenich SA, Geneva, Suiza

3) pentadecanoluro; procedencia: Firmenich SA, Geneva, Suiza

4) mezcla de metil iononas; procedencia: Firmenich SA, Suiza

5) 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal; procedencia: Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza

6) 3-metil-(4)-ciclo-pentadecenone; procedencia: Firmenich SA, Suiza

7) dihidrojasmonato de metilo; procedencia: Firmenich SA, Suiza

8) 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona; procedencia: Firmenich SA, Suiza

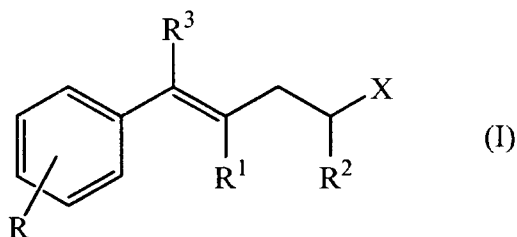
9) 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-2-ol; procedencia: Firmenich SA, Suiza

10) ciclohexilideno(fenil)acetoneitrilo; procedencia: Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza

- 5 Cuando se añadieron 100 partes en peso de (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental al perfume descrito anteriormente, la nueva fragancia adquirió un carácter espectacular debido a una dulzura floral, así como un aspecto acuoso y polvoriento. El efecto fue claramente perceptible en un tejido húmedo o seco tratado lavando con un suavizante que contenía dicha fragancia. El efecto proporcionado por el compuesto de la invención fue mucho menos químico que el obtenido con aldehído anísico, y fue mucho más dulce-floral que el obtenido usando los ingredientes conocidos 3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal o 3-(1,3-benzodioxol-5-il)-2-metilpropanal.
- 10 Cuando en lugar del compuesto de la invención, se añadió la misma cantidad de (4E)-2,4-dimetil-5-(4-metilfenil)-4-pental, la nueva fragancia, comparada con la obtenida mediante la adición de (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental, se volvió más alcohólica con una connotación del tipo anís-lilo.
- 10 La adición al agua de colonia original de la misma cantidad de Mefranal® proporcionó una nueva fragancia que adquirió un carácter de la citronela cítrico claro.

REIVINDICACIONES

1. Uso as ingrediente aromatizante de un compuesto de fórmula



5 en la que R es un sustituyente orto, meta o para del fenilo, y representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₂ o alcoxilo;

R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₃;

R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y

X representa un grupo CHO, COOR⁴ o CN, siendo R⁴ un grupo metilo o etilo; y

10 al menos uno de dichos R, R¹ o R² representa un grupo que contiene al menos un átomo de carbono, y estando dicho compuesto en forma de isómero E o Z, o de una mezcla de los mismos.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto (I) es un en el que R es un sustituyente orto, meta o para del anillo fenilo y representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

R¹ representa un grupo metilo o etilo;

15 R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

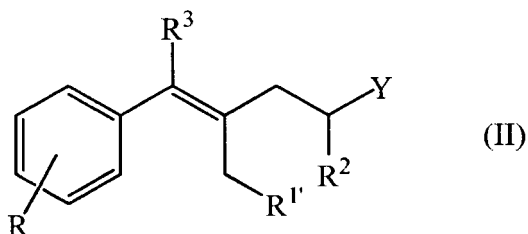
R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y

X representa un grupo CHO, COOR⁴ o CN, siendo R⁴ un grupo metilo o etilo.

3. Use de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto (I) es uno en el que R, R² o R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R¹ representa un grupo metilo y X representa un grupo CHO.

20 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto (I) es (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental, (4E)-2,4-dimetil-5-(4-metilfenil)-4-pental, 2,4-dimetil-5-fenil-4-pental, 4-metil-5-fenil-4-hexenal, 4-metil-5-fenil-4-pental o (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de metilo.

5. Un compuesto de fórmula



25 en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

Y representa un grupo CH₂OH o un grupo X;

R es un sustituyente orto, meta o para del fenilo, y representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₂ o alcoxilo;

R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

30 R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y

X representa un grupo CHO, COOR⁴ o CN, siendo R⁴ un grupo metilo o etilo; y

estando dicho compuesto en forma de isómero E o Z o de una mezcla de los mismos;

con la condición de que se excluyan 4-metil-5-fenil-4-pentenonitrilo, 2,4-dimetil-5-fenil-4-pental, 4-metil-5-fenil-4-penten-1-ol, 4-metil-5-fenil-4-pental, 4-metil-5-fenil-4-pentenoato de etilo y 4-(fenilmetileno)-1-hexanol.

5

6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque dicho compuesto (II) es uno en el que R, R² o R³ representa un átomo de hidrógeno o grupo metilo, R¹ representa un átomo de hidrógeno y X representa a CHO.

7. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque dicho compuesto (I) es (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pental, (4E)-2,4-dimetil-5-(4-metilfenil)-4-pental, 2,4-dimetil-5-fenil-4-pental, 4-metil-5-fenil-4-hexenal, 4-metil-5-fenil-4-pental o (4E)-4-metil-5-(4-metilfenil)-4-pentenoato de metilo.

10

8. Una composición perfumante que comprende

i) al menos un compuesto de fórmula (I) como se define en la reivindicación 1;

ii) al menos un ingrediente seleccionado entre el grupo que consiste en un soporte para perfumería y una base de perfumería; y

15

iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

9. Un artículo perfumado que comprende:

i) al menos un compuesto de fórmula (I), como se ha definido en la reivindicación 1; y

ii) una base para producto de consumo.

20

10. Un artículo perfumado de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque dicha base de producto de consumo es un detergente sólido o líquido, un suavizante de tejidos, un perfume, una colonia o una loción para después del afeitado, un jabón perfumado, una sal de ducha o de baño, crema, aceite o gel, un producto de higiene, un producto para el cuidado del cabello, un champú, un producto para el cuidado del cuerpo, un desodorante o antitranspirante, un ambientador, una preparación cosmética, un refrescador de tejidos, un agua para plancha, un papel, una toallita o una lejía.