

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 354**

51 Int. Cl.:

C07C 45/68	(2006.01)
C07C 49/798	(2006.01)
C11D 3/39	(2006.01)
C11D 3/20	(2006.01)
C11D 3/50	(2006.01)
A61K 8/35	(2006.01)
A61Q 17/04	(2006.01)
A61Q 19/10	(2006.01)
A61Q 5/02	(2006.01)
C11B 9/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2011 PCT/EP2011/050242**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011 WO2011101179**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2011 E 11700256 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2536678**

54 Título: **Sustancias fotolábiles acumuladoras de fragancias**

30 Prioridad:

17.02.2010 DE 102010002007

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

24.05.2017

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**GERKE, THOMAS;
KROPF, CHRISTIAN;
HUCHEL, URSULA;
GRIESBECK, AXEL y
HINZE, OLGA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 613 354 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

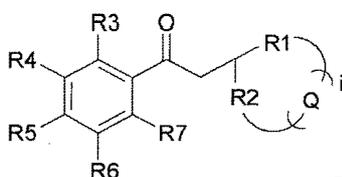
Sustancias fotolábiles acumuladoras de fragancias

5 La invención se refiere al campo de las sustancias acumuladoras de fragancias, tales como se usan, por ejemplo, en agentes de lavado o de limpieza o agentes cosméticos. La invención se refiere, en particular, a cetonas especiales que hacen de sustancias fotolábiles acumuladoras de fragancias. Además, la presente invención se refiere a agentes de lavado o de limpieza, agentes cosméticos así como a agentes de tratamiento del aire que contienen tales cetonas. Además se refiere a un procedimiento para la aromatización de larga duración de superficies y, así mismo, a un procedimiento para la aromatización de larga duración de estancias. Además se refiere a un procedimiento para la preparación de la cetona mencionada.

15 La mayoría de las veces, los agentes de lavado o de limpieza o agentes cosméticos contienen fragancias que otorgan un olor agradable y fresco a los agentes. A este respecto, la mayoría de las veces las fragancias enmascaran la nota de olor propio de los otros ingredientes, de manera que se produce una impresión de olor positiva para el consumidor. En el ámbito de los agentes de lavado, las fragancias son componentes particularmente importantes de la composición, puesto que la colada, tanto en el estado húmedo como en el estado seco, debe presentar una fragancia agradable y fresca. Un problema fundamental en el caso del uso de fragancias consiste en que se trata de sustancias volátiles, de lo contrario no se podría conseguir ningún efecto fragante. Por tanto, en el caso del empleo de fragancias, por ejemplo, en agentes de lavado y de limpieza al igual que en el caso del empleo en agentes cosméticos se plantea el problema de que, a pesar de la volatilidad de los compuestos, se desea causar un efecto fragante de larga duración y en la medida de lo posible constante. A esto se añade que la impresión fragante de un perfume cambia a lo largo del tiempo, debido a que las sustancias aromáticas que representan las notas frescas y ligeras del perfume, debido a su elevada presión de vapor, se evaporan más rápidamente que las fragancias que representan las notas centrales y básicas.

25 Un enfoque para resolver este problema consiste en aplicar las fragancias sobre materiales de soporte y revestir los soportes aromatizados o encapsular las fragancias o incluirlas en compuestos (por ejemplo, complejos de ciclodextrina-perfume). Además existe la posibilidad de unir las fragancias químicamente a medios de soporte, escindiéndose el enlace químico lentamente y liberándose por ello la fragancia. Un precursor de este tipo, unido a un vehículo, de una fragancia también se denomina también "profragancia" o sustancia acumuladora de fragancia. En este contexto, la solicitud internacional de patente WO 2007/087977 desvela el uso de compuestos de 1-aza-3,7-dioxa-biciclo[3.3.0]octano como sustancias acumuladoras de fragancias para la liberación retardada de aldehídos de fragancia y cetonas de fragancia por hidrólisis. Una posibilidad alternativa de la liberación retardada de fragancias la representa la utilización de sustancias denominadas fotoactivables como sustancias acumuladoras de fragancias. A través de la exposición a la luz solar o a otra fuente de radiación electromagnética de longitud de onda determinada se induce la rotura de un enlace covalente en la molécula de la sustancia acumuladora de fragancias, por lo cual se libera una fragancia. El proceso descrito, a este respecto, a de tolerar la presencia de oxígeno y agua para una liberación eficaz de la fragancia. En este contexto, la patente US 6.949.680 desvela el uso de determinadas cetonas de fenilo o de piridilo como sustancias fotoactivables que en presencia de luz en una fragmentación fotoquímica liberan un alqueno terminal como sustancia activa. La sustancia activa mencionada posee, por ejemplo, una actividad emisora de fragancia o antimicrobiana, que se retrasa al principio por la descomposición inducida fotoquímicamente y se libera durante un mayor periodo de tiempo sobre una superficie determinada. A este respecto, las cetonas de fenilo o de piridilo fotolábiles mencionadas se preparan como sustancias acumuladoras de fragancias en un procedimiento de síntesis multietápico complejo con empleo de operaciones de grupos protectores, teniendo que adaptarse la síntesis individualmente a cada sustancia activa individual. En el documento WO 2009/118219 A1 se describen sustancias fotoactivables como sustancias acumuladoras de fragancias que permiten la liberación retardada de alquenos cíclicos con un denominado doble enlace semicíclico. El objetivo de la presente invención era facilitar sustancias fotoactivables como sustancias acumuladoras de fragancias que permitiesen la liberación retardada de compuestos cíclicos con al menos un doble enlace cíclico, en particular terpenos cíclicos o terpenoides cíclicos con al menos un doble enlace cíclico. Otro objetivo de la invención era facilitar un procedimiento de síntesis sencillo y económico para preparar las sustancias acumuladoras de fragancias mencionadas.

55 Sorprendentemente, se ha encontrado que las cetonas de fenilo cíclicas de la presente reivindicación 1 como sustancias fotoactivables acumuladoras de fragancias permiten la liberación retardada de compuestos cíclicos con al menos un doble enlace cíclico. Por tanto, el objeto de la presente invención es una cetona de fórmula general (I)

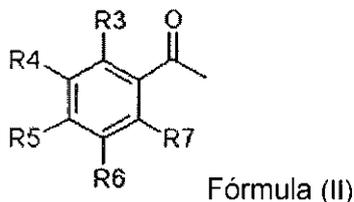


Fórmula (I)

siendo $i = 1$ o 2 ,

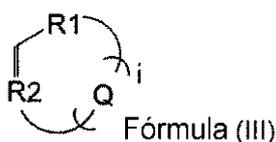
R3, R4, R5, R6 y R7 se refieren, independientemente entre sí, a hidrógeno, un átomo de halógeno, NO₂, un grupo alcoxi lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C y estando seleccionados Q, R1 y R2 de tal manera que mediante escisión de un enlace de carbono se forma una cetona de fórmula general (II)

5



y una sustancia olorosa de la clase de los terpenos cíclicos o terpenoides cíclicos con al menos un doble enlace cíclico de fórmula general (III)

10



estando seleccionada la sustancia olorosa del grupo compuesto por α -pineno, α -terpineno, limoneno, β -bisaboleno, humuleno, terpinoleno, felandreno, tricodieno así como a partir de sus enantiómeros y/o diastereómeros.

15

Por la expresión átomo de C secundario se ha de entender, en el sentido de la invención, un átomo de carbono que está unido covalentemente a otros dos átomos de carbono. Por la expresión átomo de C terciario o átomo de C cuaternario se ha de entender, en el sentido de la invención, un átomo de C que está unido covalentemente a tres o cuatro átomos de carbono adicionales.

20

Las sustancias acumuladoras de fragancias de acuerdo con la invención permiten la liberación retardada de compuestos cíclicos con al menos un doble enlace cíclico, en cuyo caso se trata, por ejemplo, de la clase olfativamente importante de los terpenos cíclicos con doble enlace cíclico. Los mismos representan una clase importante de sustancias olorosas. Los mismos pueden contribuir, por ejemplo, a otorgar a agentes de lavado o de limpieza o agentes cosméticos un olor agradable y fresco. Por norma general se caracterizan por su elevada presión de vapor y, a causa de su bajo grado de funcionalización, solo se pueden unir con dificultad químicamente a medios de soporte convencionales. Las sustancias acumuladoras de fragancias de acuerdo con la invención son capaces de liberar los compuestos cíclicos mencionados a lo largo de un periodo de tiempo más prolongado. La aplicación de las sustancias acumuladoras de fragancias de acuerdo con la invención en agentes de lavado, de limpieza o de higiene ha dado como resultado un efecto de fragancia de larga duración mejorado durante su aplicación, especialmente junto con el tratamiento de productos textiles. Por ejemplo, durante la aplicación de sustancias acumuladoras de fragancias de acuerdo con la invención en un agente de tratamiento de colada tal como, por ejemplo, agente de lavado así como suavizante, ha podido descubrirse un efecto de fragancia de larga duración mejorado de la colada tratada. Aparte de eso, los productos correspondientes presentan una estabilidad en almacenamiento especialmente buena. Los agentes de acuerdo con la invención posibilitan además reducir la cantidad total de perfume que está contenido en el agente y, no obstante, lograr beneficios olfativos en los productos textiles lavados, especialmente con vistas a la sensación de frescor. La liberación lenta de la sustancia aromática almacenada se produce después de la exposición a luz que comprende las longitudes de onda de 200 a 400 nm. En una forma de realización particularmente preferente de la invención, R1 y R2 se refieren independientemente entre sí a un átomo de carbono secundario o terciario. En una forma de realización muy particularmente preferente de la invención, uno de los dos restos R1 y R2 se refiere a un átomo de carbono secundario, mientras que el respectivamente otro resto se refiere a un átomo de carbono terciario.

25

30

35

40

45

50

Otro objeto de la presente invención es un agente de lavado o de limpieza (tal como preferentemente agente de tratamiento de productos textiles o superficies, agente de lavado de productos textiles, suavizante), que contiene al menos una cetona de fórmula general (I), tal como se ha definido anteriormente, estando contenida la cetona mencionada preferentemente en cantidades entre el 0,0001 y el 5 % en peso, ventajosamente entre el 0,001 y el 4 % en peso, más ventajosamente entre el 0,01 y el 3 % en peso, en particular entre el 0,5 y el 2 % en peso, en cada caso en relación con todo el agente.

Agentes de limpieza adecuados son, por ejemplo, agentes de limpieza para superficies duras tales como, preferentemente, agentes lavavajillas. Del mismo modo, puede tratarse de agentes de limpieza tales como, por

ejemplo, productos de limpieza para el hogar, productos de limpieza universales, limpiacristales, friegasuelos, etc. Preferentemente, puede tratarse de un producto para la limpieza de tazas de inodoro y urinarios, ventajosamente de un limpiador de enjuague para colgar en la taza del inodoro, especialmente de un denominado limpiador de inodoro en bloque.

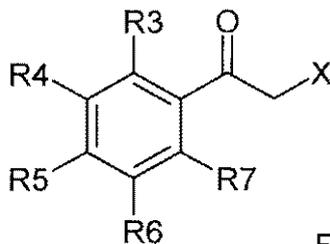
Un agente cosmético puede contener al menos una cetona de fórmula general (I) tal como se ha definido anteriormente, estando contenida la cetona mencionada preferentemente en cantidades entre el 0,0001 y el 5 % en peso, ventajosamente entre el 0,001 y el 4 % en peso, más ventajosamente entre el 0,01 y el 3 % en peso, especialmente entre el 0,5 y el 2 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente.

Un agente de tratamiento del aire (por ejemplo, ambientador, desodorante ambiental, aerosol ambiental, etc.) puede contener al menos una cetona de fórmula general (I) tal como se ha definido anteriormente, estando contenida la cetona mencionada preferentemente en cantidades entre el 0,0001 y el 50 % en peso, ventajosamente entre el 0,01 y el 5 % en peso, más ventajosamente entre el 0,1 y el 3 % en peso, especialmente entre el 0,5 y el 2 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la aromatización de larga duración de superficies (tales como, por ejemplo, productos textiles o superficies duras, piel, cabello), aplicándose una cetona de acuerdo con la invención de fórmula general (I) o un agente de acuerdo con la invención (tal como, por ejemplo, un agente de lavado o de limpieza, un agente cosmético), que contiene una cetona de acuerdo con la invención, sobre la superficie que va a aromatizarse (tal como, por ejemplo, producto textil, superficie dura, piel, cabello) y exponiéndose la superficie mencionada a continuación a una radiación electromagnética que comprende las longitudes de onda de 200 a 400 nm. Como radiación electromagnética en el sentido de la presente invención se puede considerar preferentemente la luz natural del sol.

Así mismo es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de una cetona de acuerdo con la invención de fórmula general (I) que comprende las siguientes etapas:

- a) hidrobioración de una sustancia olorosa de la clase de los terpenos cíclicos o terpenoides cíclicos con al menos un doble enlace cíclico, estando seleccionada la sustancia olorosa del grupo compuesto por α -pineno, α -terpineno, limoneno, β -bisaboleno, humuleno, terpinoleno, felandreno, tricodieno así como a partir de sus enantiómeros y/o diastereómeros.
- b) reacción del producto de adición de organoboro generado en la etapa a) con un compuesto de fórmula general (IV)



Fórmula (IV)

siendo X un átomo de halógeno y refiriéndose R3, R4, R5, R6 y R7 independientemente entre sí a hidrógeno, un átomo de halógeno, NO₂, un grupo alcoxi lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C.

Una cetona de fórmula general (I) se puede usar como sustancia acumuladora de fragancia y usarse una cetona de acuerdo con la invención en agentes de lavado o de limpieza (tal como en particular agentes de lavado líquidos o sólidos, suavizantes, agentes de lavado suavizantes, coadyuvantes de lavado) o en agentes cosméticos o en agentes de tratamiento del aire.

Así mismo se puede usar una cetona de acuerdo con la invención, contenida en particular en agentes de acuerdo con la invención tales como, por ejemplo, agentes de lavado o de limpieza o agentes cosméticos, para mejorar el rendimiento de fragancia, en particular sobre productos textiles, por ejemplo, en el contexto de la colada a máquina de productos textiles.

En el sentido de la invención es preferente una cetona de acuerdo con la invención de fórmula general (I), en la que i = 2 y al menos uno de los grupos Q divalentes que enlazan R1 y R2 comprende de 2 a 6 átomos de C.

Es particularmente preferente una cetona de acuerdo con la invención de fórmula general (I), en la que $i = 2$ y uno de los grupos Q divalentes que enlazan R1 y R2 no está ramificado y comprende 2, 3 o 4 átomos de carbono, en particular 3 o 4 átomos de carbono.

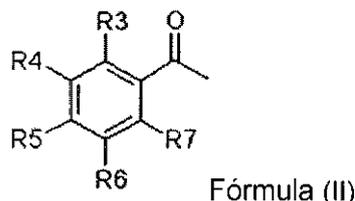
5 Así mismo preferente es una cetona de acuerdo con la invención de fórmula general (I), en la que $i = 2$ y uno de los grupos Q divalentes que enlazan R1 y R2 está ramificado y la unión directa más corta entre R1 y R2 se forma a partir de 2, 3 o 4 átomos de carbono enlazados en cada caso covalentemente entre sí. En el sentido de la invención es muy particularmente preferente una cetona de acuerdo con la invención de fórmula general (I), en la que $i = 2$ y uno de los grupos Q divalentes que enlazan R1 y R2 no está ramificado y comprende 2, 3 o 4 átomos de carbono, en particular 3 o 4 átomos de carbono, mientras que el otro grupo Q divalente que enlaza R1 y R2 está ramificado y la unión directa más corta entre R1 y R2 está formada a partir de 2, 3 o 4 átomos de carbono enlazados en cada caso covalentemente entre sí.

15 Además se prefiere una cetona de acuerdo con la invención de fórmula general (I), en la que cuatro de los cinco sustituyentes arilo R3, R4, R5, R6 y R7 se refieren a hidrógeno. Preferentemente, R3, R4, R6 y R7 se refieren a hidrógeno, mientras que el sustituyente en posición para R5 se refiere a un átomo de halógeno, en particular -F, -Cl o -Br, NO₂, un grupo alcoxi lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C o grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C. En una forma de realización extremadamente preferente de la invención, R5 se refiere a -Cl, -Br, -NO₂ o un grupo alquilo o alcoxi que comprende de 1 a 4 átomos de C. Preferentemente, en el caso del grupo alquilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado se trata de un grupo metilo o etilo o en el caso del grupo alcoxi lineal o ramificado, de un grupo metoxi, etoxi, isopropoxi o *tert*-butoxi.

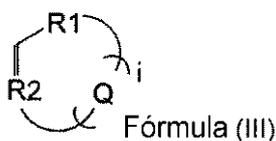
20 Se prefiere en particular una sustitución en posición para (R5), ya que se puede modificar la estructura electrónica del anillo aromático en este caso de la forma más eficaz, por lo que el máximo de absorción de cetonas de fórmula general (I) se puede adaptar fácilmente a una determinada longitud de onda.

Así mismo se prefiere una cetona de acuerdo con la invención de fórmula general (I) en la que R3, R4, R5, R6 y R7 se refieren a hidrógeno.

30 Además está en el sentido de la invención una cetona de acuerdo con la invención de fórmula general (I), a partir de la cual mediante escisión de un enlace de carbono se forma una cetona de fórmula general (II)



35 y un compuesto de fórmula general (III)



40 estando seleccionada la sustancia olorosa del grupo compuesto por α -pineno, α -terpineno, limoneno, β -bisaboleno, humuleno, terpinoleno, felandreno, tricodieno así como a partir de sus enantiómeros y/o diastereómeros.

45 En una forma de realización particularmente preferente de la invención, R1 y R2 en la fórmula (III) se refieren independientemente entre sí a un átomo de carbono secundario o terciario. En una forma de realización muy particularmente preferente de la invención, uno de los dos restos R1 y R2 se refiere a un átomo de carbono secundario, mientras que el respectivamente otro resto se refiere a un átomo de carbono terciario.

50 Es preferente un compuesto de acuerdo con la invención de fórmula (II), en la que cuatro de los cinco sustituyentes arilo R3, R4, R5, R6 y R7 se refieren a hidrógeno. Preferentemente, R3, R4, R6 y R7 se refieren a hidrógeno, mientras que el sustituyente en posición para R5 se refiere a un átomo de halógeno, NO₂, un grupo alcoxi lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C. En una forma de realización extremadamente preferente de la invención, R5 se refiere a -Cl, -Br, -NO₂ o un grupo alquilo o alcoxi que comprende de 1 a 4 átomos de C.

Preferentemente, en el caso del grupo alquilo lineal o ramificado se trata de un grupo metilo o etilo y/o en el caso de un grupo alcoxi lineal o ramificado, de un grupo metoxi, etoxi, isopropoxi o *terc*-butoxi.

5 En el sentido de la invención es preferente una cetona de acuerdo con la invención de fórmula general (I), a partir de la cual mediante escisión de un enlace de carbono surge un compuesto de fórmula general (III), en la que $i = 2$ y al menos uno de los grupos Q sustituidos o no sustituidos, divalentes, que enlazan R1 y R2, comprende de 2 a 6 átomos de C.

10 A este respecto es particularmente preferente un compuesto de fórmula general (III), en la que $i = 2$ y uno de los grupos Q divalentes que enlazan R1 y R2 no está ramificado y comprende 2, 3 o 4 átomos de carbono, en particular 3 o 4 átomos de carbono.

15 Así mismo es preferente un compuesto de fórmula general (III), en la que $i = 2$ y uno de los grupos Q divalentes que enlazan R1 y R2 está ramificado y la unión directa más corta entre R1 y R2 se forma a partir de 2, 3 o 4 átomos de carbono enlazados en cada caso covalentemente entre sí.

20 En el sentido de la invención es muy particularmente preferente una cetona de acuerdo con la invención de fórmula general (I), a partir de la cual mediante escisión de un enlace de carbono surge un compuesto de fórmula general (III), en la que $i = 2$ y uno de los grupos Q divalentes que enlazan R1 y R2 no está ramificado y comprende 2, 3 o 4 átomos de carbono, en particular 3 o 4 átomos de carbono, mientras que el otro grupo Q bivalente que enlaza R1 y R2 está ramificado y la unión más corta entre R1 y R2 está formada a partir de 2, 3 o 4 átomos de carbono enlazados en cada caso covalentemente entre sí.

25 Un compuesto de fórmula general (III) es un terpeno cíclico o terpenoide cíclico con al menos un doble enlace cíclico.

Por terpenos se ha de entender de acuerdo con la invención todas las sustancias naturales estructuradas a partir de unidades básicas de isopreno y derivados.

30 Por terpenoides se ha de entender de acuerdo con la invención todas las sustancias naturales estructuradas a partir de unidades básicas de isopreno y derivados que presentan una elevada relación estructural con los terpenos, pero que se diferencian de los mismos, por ejemplo, por la pérdida o la transposición de un fragmento, preferentemente de un grupo metilo.

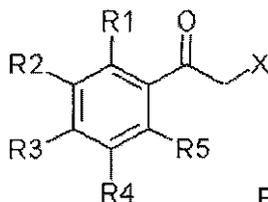
35 En función de la cantidad de las unidades básicas se clasifican los terpenos en monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos, sesterpenos, triterpenos y tetraterpenos.

40 De acuerdo con una forma de realización preferente se prefieren en particular monoterpenos monocíclicos, monoterpenos bicíclicos y sesquiterpenos cíclicos. A este respecto, todos los terpenos de acuerdo con la invención comprenden al menos un doble enlace cíclico.

45 Los terpenos cíclicos o terpenoides cíclicos con doble enlace cíclico se seleccionan del grupo compuesto por α -pineno, α -terpineno, limoneno, β -bisaboleno, humuleno, terpinoleno, felandreno, tricodieno así como a partir de sus enantiómeros y/o diastereómeros.

50 Los terpenos cíclicos o terpenoides cíclicos mencionados se caracterizan por norma general por una elevada tendencia a la isomerización. Con una larga exposición a la luz solar se pueden producir transposiciones de armazón (por ejemplo, debido a transposiciones de Wagner-Meerwein) o la formación de isómeros de doble enlace. Esto es indeseado, ya que los isómeros mencionados se diferencian con frecuencia claramente en cuanto su impresión de olor de los terpenos cíclicos o terpenoides cíclicos presentes originalmente. En ciertas circunstancias se puede modificar decisivamente así la impresión fragante de una mezcla multicomponente de aceites perfumados. Por tanto, una ventaja de la presente invención es el hecho de que los terpenos o terpenoides de acuerdo con la invención solo se liberan directamente durante la aplicación mediante exposición a la luz solar, por lo que prácticamente se puede descartar un cambio del olor debido a reacciones precedentes de isomerización.

55 Así mismo es objeto de la presente invención un agente (tal como en particular un agente de lavado o de limpieza) que contiene al menos un compuesto de fórmula general (Ia)



Fórmula (Ia)

refiriéndose R1, R2, R3, R4 y R5 independientemente entre sí a hidrógeno, un átomo de halógeno, NO₂, un grupo alcoxi lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C y refiriéndose X después de la escisión del enlace C-X a un compuesto cíclico que contiene al menos un doble enlace cíclico.

En el caso del resto X se trata, después de la escisión del enlace C-X, de un terpeno cíclico con doble enlace cíclico, seleccionado del grupo compuesto por α -pineno, α -terpineno, limoneno, β -bisaboleno, humuleno, terpinoleno, felandreno, tricodieno así como a partir de sus enantiómeros y/o diastereómeros .

Se prefiere un compuesto de acuerdo con la invención de fórmula general (Ia) en la que cuatro de los cinco sustituyentes arilo R3, R4, R5, R6 y R7 se refieren a hidrógeno. Preferentemente, R3, R4, R6 y R7 se refieren a hidrógeno, mientras que el sustituyente en posición para R5 se refiere a un átomo de halógeno, NO₂, un grupo alcoxi lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C. En una forma de realización extremadamente preferente de la invención, R5 se refiere a -Cl, -Br, -NO₂ o un grupo alquilo o alcoxi que comprende de 1 a 4 átomos de C. Preferentemente, en el caso del grupo alquilo lineal o ramificado se trata de un grupo metilo o etilo y/o en el caso de un grupo alcoxi lineal o ramificado, de un grupo metoxi, etoxi, isopropoxi o *tert*-butoxi.

En una forma de realización preferente de la invención, un agente de acuerdo con la invención tal como, por ejemplo, un agente de lavado o de limpieza contiene al menos una fragancia adicional. Las fragancias o aceites perfumados empleados preferentemente no están sometidos a ningún tipo de limitación. Así se pueden usar preferentemente como fragancias compuestos de sustancia aromática sintéticos o naturales del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos (aldehídos de olor), cetonas (cetonas de olor), alcoholes, hidrocarburos, ácidos, ésteres de ácidos carbónicos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos saturados y/o insaturados y mezclas los mismos.

A este respecto, como aldehídos de olor o cetonas de olor se pueden emplear todos los aldehídos de olor y cetonas de olor habituales que se emplean típicamente para provocar una sensación de olor agradable. El experto en la materia conoce por lo general los aldehídos de olor y cetonas de olor adecuados. Las cetonas de olor pueden comprender todas las cetonas que puedan causar un olor deseado o una sensación de frescor. Se pueden emplear también mezclas de diferentes cetonas. Son cetonas que se pueden emplear, por ejemplo, alfa damascona, delta damascona, iso damascona, carvona, gamma-metilionona, Iso-E-Super, 2,4,4,7-tetrametil-oct-6-en-3-ona, bencilacetona, beta damascona, damascenona, metildihidrojasmonato, metilcedrilona, hediona y mezclas de las mismas. Los aldehídos de olor adecuados pueden ser aldehídos discretos que transmiten, correspondientemente a las cetonas de olor, un olor deseado o una sensación de frescor. A su vez se puede tratar de aldehídos individuales o de mezclas de aldehídos. Son aldehídos adecuados, por ejemplo melonal, triplal, ligustral, adoxal, lialil etc. Los aldehídos de olor y las cetonas de olor pueden presentar una estructura etilénicamente insaturada alifática, cicloalifática, aromática o una combinación de estas estructuras. Pueden estar presentes además otros heteroátomos o estructuras policíclicas. Las estructuras pueden presentar sustituyentes adecuados tales como grupos hidroxilo o amino. Para fragancias adecuadas adicionales, seleccionadas de aldehídos y cetonas, se hace referencia a Steffen Arctander publicado 1960 y 1969 respectivamente, reimpreso 2000 ISBN: Aroma Chemicals Vol. 1: 0-931710-37-5, Aroma Chemicals Vol. 2: 0-931710-38-3. Son fragancias adecuadas del tipo de los ésteres, por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de *p-tert*-butilciclohexilo, etc. Son compuestos de sustancia aromática del tipo de los hidrocarburos, por ejemplo, terpenos tales como limoneno y pineno. Son fragancias adecuadas del tipo de los éteres por ejemplo benciletiléter y ambroxano. Son alcoholes de fragancia adecuados, por ejemplo, 10-undecen-1-ol, 2,6-dimetilheptan-2-ol, 2-metil-butanol, 2-metilpentanol, 2-fenoxietanol, 2-fenilpropanol, etc. Las fragancias o los aceites perfumados pueden ser también mezclas de sustancias aromáticas naturales, como se pueden obtener a partir de fuentes naturales. En el caso de las fragancias o aceites perfumados se puede tratar también de aceites esenciales tales como, por ejemplo, aceite de raíz de Angélica, aceite de anís, aceite de flor de árnica, etc. La cantidad total de la al menos una fragancia adicional en el agente de acuerdo con la invención tal como, por ejemplo, agente de lavado o de limpieza o agente cosmético, preferentemente asciende a entre el 0,001 y el 5 % en peso, ventajosamente entre el 0,01 y el 4 % en peso, más ventajosamente entre el 0,1 y el 3 % en peso así como de forma muy particularmente preferente entre el 0,5 y el 2 % en peso en relación con todo el agente. Preferentemente se usan mezclas de distintas fragancias (a partir de las distintas clases de fragancias que se han mencionado anteriormente) que generan conjuntamente una nota de olor agradable.

En una forma de realización preferente de la invención, los agentes de acuerdo con la invención (tales como, por ejemplo, agentes de lavado o de limpieza) contienen al menos un tensioactivo seleccionado preferentemente del grupo compuesto por tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos, anfóteros o sus mezclas.

5 Un agente de acuerdo con la invención puede ser preferentemente sólido o líquido, prefiriéndose agentes líquidos, en particular agentes de lavado. En particular en el caso de que el agente de acuerdo con la invención sea un agente de lavado, se prefiere que contenga al menos un tensioactivo seleccionado del grupo compuesto por tensioactivos aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos y anfóteros. En particular en el caso de que el agente de acuerdo con la invención sea un agente de lavado suavizante ("2 en 1"), se prefiere que contenga un componente suavizante
10 así como al menos un tensioactivo seleccionado del grupo compuesto por tensioactivos aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos y anfóteros. Los coadyuvantes de lavado se emplean para el pretratamiento específico de la colada antes del lavado en manchas o intensa suciedad. A los coadyuvantes de lavado pertenecen, por ejemplo, agentes de pretratamiento, agentes de puesta en remojo, decolorantes y sal quitamanchas.

15 En particular en el caso de que el agente de acuerdo con la invención sea un suavizante, se prefiere que contenga un componente suavizante. Se prefieren suavizantes como agentes de acuerdo con la invención, ya que no se ponen en contacto con los productos textiles hasta la última etapa de un proceso convencional de lavado de productos textiles, el ciclo de lavado, y, por tanto, la mayor cantidad posible de las fragancias se puede aplicar sobre el producto textil sin que exista el peligro de que se eliminen de nuevo las fragancias en las posteriores etapas. Se
20 prefiere muy en particular que el componente suavizante sea un compuesto de amonio cuaternario alquilado, estando interrumpida al menos una cadena de alquilo por un grupo éster o amida. El componente suavizante comprende por ejemplo compuestos de amonio cuaternario tales como compuestos de monoalq(en)iltrimetilamonio, compuestos de dialq(en)ildimetilamonio, mono-, di- o triésteres de ácidos grasos con alcanolaminas. Los hidrolizados proteicos cuaternizados o aminas protonadas representan otros componentes suavizantes que se
25 pueden usar de acuerdo con la invención. Además, también los polímeros catiónicos son un componente suavizante adecuado. Así mismo se pueden emplear polímeros policuaternizados (por ejemplo Luviquat® Care de BASF) y también biopolímeros catiónicos a base de quitina y sus derivados, por ejemplo, el polímero disponible con la denominación comercial Chitosan® (fabricante: Cognis). Otros componentes suavizantes adecuados comprenden poliamidas protonadas o cuaternizadas. Son componentes suavizantes particularmente preferentes los compuestos
30 de amonio cuaternario alquilados, de los cuales al menos una cadena de alquilo está interrumpida por un grupo éster y/o grupo amido. Son muy particularmente preferentes metosulfato de N-metil-N-(2-hidroxi-etil)-N,N-(diseboaciloxietil)amonio o metosulfato de bis(palmitoiloxi-etil)-hidroxietil-metil-amonio.

El agente de acuerdo con la invención, en particular en forma de suavizantes, puede contener también componentes suavizantes no iónicos, tales como, sobre todo, polioxialquilenglicerolalcanoatos, polibutilenos, ácidos grasos de
35 cadena larga, amidas de etanol de ácido graso etoxiladas, alquilpoliglucósidos, en particular mono-, di- y triésteres de sorbitano y ésteres de ácidos grasos de ácidos policarboxílicos. En el suavizante de acuerdo con la invención como agente de acuerdo con la invención, el componente suavizante está contenido ventajosamente en cantidades del 0,1 al 80 % en peso, habitualmente del 1 al 40 % en peso, preferentemente del 2 al 20 % en peso y en particular
40 del 3 al 15 % en peso y la al menos una fragancia o la mezcla de distintas fragancias está contenida en cantidades de ventajosamente del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 13 % en peso y en particular del 2 al 8 % en peso, en cada caso en relación con la cantidad total del agente de acuerdo con la invención.

45 Como otro componente, el agente de acuerdo con la invención, en particular en forma de un suavizante, dado el caso puede contener uno o varios tensioactivos no iónicos, pudiendo emplearse aquellos que se usan habitualmente también en agentes de lavado.

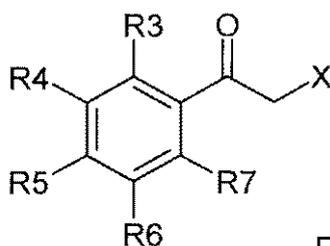
Se prefiere además que el agente de acuerdo con la invención, en particular en forma de un agente de lavado o de limpieza, contenga adicionalmente otros ingredientes ventajosos que el experto en la materia conoce. Así, el agente
50 de acuerdo con la invención, tal como en particular agente de lavado o de limpieza, adicionalmente a los tensioactivos y/o compuestos suavizantes puede contener otros ingredientes que mejoran las propiedades en cuanto a la técnica de aplicación y/o estéticas del agente. En el marco de la presente invención, los agentes preferentes contienen adicionalmente una o varias sustancias del grupo de los ayudantes, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, agentes de ajuste de pH, perfumes, vehículos de
55 perfume, agentes fluorescentes, colorantes, hidrótrofos, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes antiirredeposición, blanqueadores ópticos, inhibidores del agrisado, agentes que evitan el encogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores de la transferencia del color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, conservantes, inhibidores de la corrosión, antiestáticos, amargantes, coadyuvantes de planchado, agentes repelentes e impregnantes, agentes resistentes al hinchamiento y antideslizantes, sales de carga neutras
60 así como absorbedores UV. Como ayudantes que pueden estar contenidos en los agentes de acuerdo con la invención cabe mencionar en particular silicatos, silicatos de aluminio (en particular zeolitas), carbonatos, sales de ácidos di- y policarboxílicos orgánicos así como mezclas de estas sustancias.

65 Como agente de limpieza, el agente de acuerdo con la invención se puede emplear por ejemplo para limpiar superficies duras. A este respecto se puede tratar, por ejemplo, de agentes de limpieza de la vajilla que se emplean para la limpieza a mano o a máquina de la vajilla. También se puede tratar de detergentes habituales de la industria

o el hogar con los que se limpian superficies duras, tales como superficies de muebles, baldosas, azulejos, revestimientos de pared y pavimentos. Aparte de la vajilla, como superficies duras se consideran también todas las demás superficies duras, en particular de vidrio, cerámica, plástico o metal en el hogar y en la industria. A este respecto se puede tratar, al igual que en el caso de todos los demás agentes de acuerdo con la invención, de formulaciones sólidas o líquidas, pudiendo estar presentes las formulaciones sólidas en forma de polvo, granulado, extruido, en forma de tableta, como pastilla o como cuerpo conformado prensado y/o fundido. En el caso de las formulaciones líquidas se puede tratar de soluciones, emulsiones, dispersiones, suspensiones, microemulsiones, geles o pastas.

La producción de agentes sólidos de acuerdo con la invención (es decir, especialmente agentes de lavado o de limpieza) no plantea ninguna dificultad y puede realizarse en principio de manera conocida, por ejemplo, por secado por pulverización o granulación, añadiéndose dado el caso posteriormente el compuesto peroxigenado opcional y el catalizador de blanqueo opcional. Para producir los agentes de acuerdo con la invención con una densidad aparente elevada, especialmente en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, resulta preferente un procedimiento que presente una etapa de extrusión. La producción de agentes de acuerdo con la invención líquidos tampoco plantea ninguna dificultad y puede realizarse así mismo de manera conocida. La incorporación de las sustancias acumuladoras de fragancias de acuerdo con la invención se puede realizar en particular junto con otras sustancias aromáticas.

Anteriormente ya se ha mencionado, como otro objeto de la invención, el procedimiento para la preparación de una cetona de acuerdo con la invención de fórmula general (I) que comprende como etapa a) la hidrobioración y como etapa b) la reacción del producto de adición de organoboro generado en la etapa a) con un compuesto de fórmula general (IV)



Fórmula (IV)

siendo X es un átomo de halógeno y refiriéndose R3, R4, R5, R6 y R7 independientemente entre sí a hidrógeno, un átomo de halógeno, NO₂, un grupo alcoxi lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C.

En una forma de realización particularmente preferente del procedimiento mencionado, X se refiere en un compuesto de fórmula general (IV) a -Cl o -Br, en particular a -Br. En una forma de realización así mismo preferente del procedimiento mencionado se prefiere un compuesto de fórmula general (IV) en la que cuatro de los cinco sustituyentes arilo R3, R4, R5, R6 y R7 se refieren a hidrógeno. Preferentemente, R3, R4, R6 y R7 se refieren a hidrógeno, mientras que el sustituyente en posición para R5 se refiere a un átomo de halógeno, NO₂, un grupo alcoxi lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C. En una forma de realización extremadamente preferente de la invención, R5 se refiere a -Cl, -Br, -NO₂ o un grupo alquilo o alcoxi que comprende de 1 a 4 átomos de C. Preferentemente, en el caso del grupo alquilo lineal o ramificado se trata de un grupo metilo o etilo y/o en el caso del grupo alcoxi lineal o ramificado se trata de un grupo metoxi, etoxi, isopropoxi o *tert*-butoxi. Por el término hidrobioración en el sentido de la invención se ha de entender una adición 1,2 de un reactivo de organoborano a al menos un doble enlace cíclico del compuesto de fórmula general (III), por lo que se forma un enlace carbono-boro covalente y, por tanto, un producto de adición de organoboro. Están descritos procedimientos adecuados para la hidrobioración en J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4^a ed., pág. 783-789, a lo que se hace referencia en este punto.

Preferentemente se lleva a cabo la hidrobioración en un disolvente. Son disolventes adecuados para la hidrobioración por ejemplo éteres acíclicos tales como dietiléter, metil-*tert*-butiléter, dimetoxietano, dietilenglicoldimetiléter, trietilenglicoldimetiléter, éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano o dioxano así como hidrocarburos tales como hexano o tolueno o mezclas de los mismos. Por norma general se determina la temperatura de reacción por la reactividad del agente de hidrobioración y preferentemente se encuentra entre el punto de fusión y de ebullición de la mezcla de reacción. En particular se puede llevar a cabo la reacción en THF y/o dietiléter a temperaturas entre -100 °C y 40 °C, preferentemente entre -40 °C y 30 °C y en particular entre 0 °C y 20 °C. Son reactivos de organoborano no adecuados preferentemente reactivos de organoborano estéricamente exigentes, pudiendo seleccionarse los mismos, por ejemplo, del grupo compuesto por 9-borabicyclo[3.3.1]nonano (9-BBN), 1,1,2-trimetilpropilborano (textilborano), catecolborano o diisopinocaneftilborano (Ipc2BH). Preferentemente se emplea el reactivo de organoborano de forma equimolar o en exceso en relación con el al menos un doble enlace cíclico del compuesto de fórmula general (III).

Una ventaja del procedimiento mencionado radica en el hecho de que los productos de adición de organoboro formados preferentemente no se tienen que aislar, sino que se pueden hacer reaccionar, sin una purificación precedente, directamente con un compuesto de fórmula general (IV). La reacción mencionada del producto de adición de organoborano con el compuesto de fórmula general (IV) se realiza preferentemente en un disolvente adecuado, por ejemplo, en éteres acíclicos tales como dietiléter, metil-*terc*-butiléter, dimetoxietano, dietilenglicoldimetiléter, trietilenglicoldimetiléter, en éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano o dioxano así como en hidrocarburos tales como hexano o tolueno o en mezclas de los mismos, llevándose a cabo la reacción descrita de forma extremadamente preferente en presencia de un alcoholato de metal alcalino. Por norma general, la temperatura de reacción se determina por la reactividad del compuesto de fórmula general (IV) y/o por la reactividad del producto de adición de organoboro y se encuentra preferentemente entre el punto de fusión y de ebullición de la mezcla de reacción. En particular se puede llevar a cabo la reacción en THF y/o dietiléter a temperaturas entre -100 °C y 40 °C, preferentemente entre -90 °C y 0 °C y en particular entre -78 °C y -40 °C.

En una forma de realización extremadamente preferente se selecciona el alcoholato de metal alcalino mencionado de metanolato de potasio, metanolato de sodio, etanolato de potasio, etanolato de sodio, propilato de potasio, propilato de sodio, *terc*-butanolato de potasio, *terc*-butanolato de sodio, 2,6-di-*terc*-butil-fenolato de potasio, 2,6-di-*terc*-butilfenolato de sodio y a partir de sus mezclas discrecionales. Preferentemente se emplea el alcoholato de metal alcalino de forma equimolar o en un ligero exceso (de 1,05 a 1,30 equiv.) con respecto al producto de adición de organoborano formado.

La purificación de la cetona formada de fórmula general (I) se realiza preferentemente mediante cristalización, destilación y/o cromatografía en columna. Una ventaja del procedimiento descrito de preparación radica en el hecho de que se pueden preparar las cetonas de fórmula general (I) por norma general en una síntesis convergente monoetápica sin operaciones complejas de grupos protectores directa y económicamente. Así se produce una sustancia acumuladora de fragancia AB que está compuesta esencialmente de un fotorreceptor (A) y un compuesto cíclico con doble enlace cíclico (B). Entonces, gracias a irradiación, la sustancia acumuladora de fragancia AB mencionada se vuelve a descomponer sin problemas en sus constituyentes A y B individuales.

Un agente de lavado sólido, especialmente en forma de polvo, preferente de acuerdo con la invención puede contener, además de la cetona de acuerdo con la invención (de acuerdo con la fórmula (I)), también particularmente componentes que están seleccionados, por ejemplo, entre los siguientes:

- tensioactivos aniónicos, tales como preferentemente alquilbencenosulfonato, alquilsulfato, por ejemplo, en cantidades preferentemente del 5-30 % en peso
 - tensioactivos no iónicos, tales como preferentemente poliglicoléteres de alcoholes grasos, alquilpoliglucósidos, glucamida de ácidos grasos, por ejemplo, en cantidades preferentemente del 0,5-15 % en peso
 - sustancias ayudantes tales como, por ejemplo, zeolita, policarboxilato, citrato sódico, en cantidades, por ejemplo, del 0-70 % en peso, ventajosamente del 5-60 % en peso, preferentemente del 10-55 % en peso, especialmente del 15-40 % en peso,
 - álcalis tales como, por ejemplo, carbonato sódico, en cantidades, por ejemplo, del 0-35 % en peso, ventajosamente del 1-30 % en peso, preferentemente del 2-25 % en peso, especialmente del 5-20 % en peso,
 - agentes de blanqueo tales como, por ejemplo, perborato sódico, percarbonato sódico, en cantidades, por ejemplo, del 0-30 % en peso, ventajosamente del 5-25 % en peso, preferentemente del 10-20 % en peso,
 - inhibidores de la corrosión, por ejemplo, silicato sódico, en cantidades, por ejemplo, del 0-10 % en peso, ventajosamente del 1-6 % en peso, preferentemente del 2-5 % en peso, especialmente del 3-4 % en peso,
 - estabilizadores, por ejemplo, fosfonatos, ventajosamente del 0-1 % en peso,
 - inhibidor de espuma, por ejemplo, jabones, aceites de silicona, parafinas, ventajosamente del 0-4 % en peso, preferentemente del 0,1-3 % en peso, especialmente del 0,2-1 % en peso,
 - enzimas, por ejemplo, proteasas, amilasas, celulasas, lipasas, ventajosamente del 0-2 % en peso, preferentemente del 0,2-1 % en peso, especialmente del 0,3-0,8 % en peso,
 - inhibidor del agrisado, por ejemplo, carboximetilcelulosa, ventajosamente del 0-1 % en peso,
 - inhibidor de la decoloración, por ejemplo, derivados de polivinilpirrolidona, preferentemente del 0-2 % en peso,
 - agentes reguladores, por ejemplo, sulfato sódico, ventajosamente del 0-20 % en peso,
 - blanqueadores ópticos, por ejemplo, derivado de estilbena, derivado de bifenilo, ventajosamente del 0-0,4 % en peso, especialmente del 0,1-0,3 % en peso,
 - dado el caso, fragancias adicionales
 - dado el caso, agua
 - dado el caso, jabón
 - dado el caso, activadores de blanqueo
 - dado el caso, derivados de celulosa
 - dado el caso, repelentes de suciedad,
- el % en peso se refiere en cada caso a todo el agente.

En otra forma de realización preferente de la invención, el agente está presente en forma líquida, preferentemente en forma de gel. Los agentes líquidos preferentes, tales como particularmente agentes de lavado o de limpieza así como los productos cosméticos tienen contenidos de agua, por ejemplo, del 10-95 % en peso, preferentemente del

20-80 % en peso y especialmente del 30-70 % en peso, con respecto a todo el agente. En el caso de concentrados líquidos, el contenido de agua también puede ser especialmente bajo, por ejemplo, < 30 % en peso, preferentemente < 20 % en peso, especialmente < 15 % en peso, el % en peso referido en cada caso a todo el agente. Los agentes líquidos también pueden contener disolventes no acuosos.

5 Un agente de lavado líquido, especialmente en forma de gel, preferente de acuerdo con la invención puede contener, además de la cetona de acuerdo con la invención (de acuerdo con la fórmula (I)), también particularmente componentes que están seleccionados, por ejemplo, entre los siguientes:

- 10
- tensioactivos aniónicos, tales como preferentemente alquilbencenosulfonato, alquilsulfato, por ejemplo, en cantidades preferentemente del 5 al 40 % en peso
 - tensioactivos no iónicos, tales como preferentemente poliglicoléteres de alcoholes grasos, alquilpoliglucósido, glucamida de ácidos grasos, por ejemplo, en cantidades preferentemente del 0,5-25 % en peso
 - sustancias ayudantes tales como, por ejemplo, zeolita, policarboxilato, citrato sódico, ventajosamente del 0-15 % en peso, preferentemente del 0,01-10 % en peso, especialmente del 0,1-5 % en peso,
 - 15 - inhibidor de espuma, por ejemplo, jabón, aceites de silicona, parafinas, en cantidades, por ejemplo, del 0-10 % en peso, ventajosamente del 0,1-4 % en peso, preferentemente del 0,2-2 % en peso, especialmente del 1-3 % en peso,
 - enzimas, por ejemplo, proteasas, amilasas, celulasas, lipasas, en cantidades, por ejemplo, del 0-3 % en peso, ventajosamente del 0,1-2 % en peso, preferentemente del 0,2-1 % en peso, especialmente del 0,3-0,8 % en peso,
 - 20 - blanqueadores ópticos, por ejemplo, derivado de estilbeno, derivado de bifenilo, en cantidades, por ejemplo, del 0-1 % en peso, ventajosamente del 0,1-0,3 % en peso, especialmente del 0,1-0,4 % en peso,
 - dado el caso, fragancias adicionales
 - dado el caso, estabilizadores,
 - 25 - agua,
 - dado el caso, jabón, en cantidades, por ejemplo, del 0-25 % en peso, ventajosamente del 1-20 % en peso, preferentemente del 2-15 % en peso, especialmente del 5-10 % en peso,
 - dado el caso, disolventes (preferentemente alcoholes), ventajosamente del 0-25 % en peso, preferentemente del 1-20 % en peso, especialmente del 2-15 % en peso, el % en peso se refiere en cada caso a todo el agente.

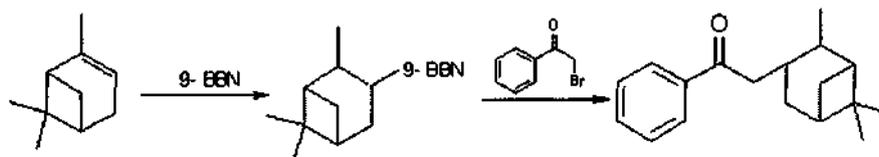
30 Un suavizante líquido de acuerdo con la invención preferente puede contener, además de la cetona de acuerdo con la invención (de acuerdo con la fórmula (I)), también particularmente componentes que están seleccionados entre los siguientes:

- 35
- tensioactivos catiónicos, tales como especialmente esterquats, por ejemplo, en cantidades del 5-30 % en peso,
 - cotensioactivos tales como, por ejemplo, monoestearato de glicerol, ácido esteárico, alcoholes grasos, etoxilatos de alcoholes grasos, por ejemplo, en cantidades del 0-5 % en peso, preferentemente del 0,1-4 % en peso,
 - emulsionantes tales como, por ejemplo, etoxilatos de aminas grasas, por ejemplo, en cantidades del 0-4 % en peso, preferentemente del 0,1-3 % en peso,
 - 40 - dado el caso, fragancias adicionales
 - colorantes, preferentemente en el intervalo de ppm
 - estabilizadores, preferentemente en el intervalo de ppm
 - disolventes tales como, en particular, agua, en cantidades preferentemente del 60-90 % en peso,
 - el % en peso se refiere en cada caso a todo el agente.

45 Ejemplos

Ejemplo 1: preparación de una cetona de fórmula general (I)

50 Síntesis de 3-(6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-yl)-1-fenilpropan-1-ona



55 Se disolvieron 1,36 g de (-)- α -pineno (10 mmol) en 5 ml de THF. A esta solución se añadieron 21 ml de una solución 0,5 molar de 9-BBN (9-borabicyclo[3.3.1]nonano) en THF (10,5 mmol) a 0 °C. La mezcla de reacción se llevó lentamente a temperatura ambiente y se continuó agitando durante 3 horas. La solución producida se enfrió a -78 °C y a continuación se añadió una solución de 1,12 g de *tert*-butanolato de potasio (10 mmol) en 10 ml de THF a la solución de reacción enfriada. Después de poco tiempo se añadieron 2 g de α -bromoacetofenona (10 mmol) por porciones con agitación constante. La mezcla de reacción se llevó lentamente a temperatura ambiente y se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. La mezcla de producto producida se mezcló con 50 ml de n-pentano, se

60

lavó 3 veces con en cada caso 10 ml de una solución de hidróxido sódico 3 N y con 10 ml de agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio. El filtrado se liberó de disolvente a presión reducida. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna. Se obtuvieron 140 mg (10 %) del producto que se ha mencionado anteriormente.

5 Ejemplo 2: exposición del producto de reacción del Ejemplo 1

10 Se disolvieron 20 mg del producto de reacción del Ejemplo 1 en 8 ml de metanol. Se expuso la solución de reacción en un fotorreactor Multilamp (lámparas de 8 W (4x), empresa Luxchem) con máximo de emisión $\lambda = 350$ nm durante una hora. Se siguió la reacción con ayuda de la espectrometría CG/EM. Después de como mucho 60 minutos de exposición se observó la conversión esencialmente completa del producto de reacción mencionado en acetofenona y α -pineno.

15 Ejemplo 3: ensayo de olor

Para el ensayo de olor descrito a continuación se disolvieron 0,2 mmol del producto de reacción del Ejemplo 1 en 1 ml de acetona. En la solución se sumergió con una profundidad de 2 cm una tira para oler que se secó a continuación con exclusión de luz a 20 °C.

20 Para la comparación se prepararon soluciones de 0,1 mmol de alfa-pineno y 0,1 mmol de acetofenona, en cada caso, en 1 ml de acetona y una mezcla de 0,1 mmol de alfa-pineno y 0,1 mmol de acetofenona en 1 ml de acetona. A continuación se sumergió en cada solución con una profundidad de 2 cm una tira para oler, secándose a continuación cada tira para oler con exclusión de luz a 20 °C. Después del secado exitoso se irradió cada tira para oler a lo largo de todo el periodo de ensayo con un tubo fluorescente disponible en el mercado (de acuerdo con la norma DIN 5035 blanco neutro (bn); temperatura de color de 3300 a 5500 K) y se determinó la intensidad del olor en los momentos respectivamente indicados.

25 La intensidad del olor se valoró por 3 participantes en el ensayo entrenados en una escala de 0 a 6, siendo 6 la máxima nota y refiriéndose 0 a ninguna percepción de olor.

30 Definición de la escala:

- 6 desagradablemente fuerte
- 5 muy fuerte
- 4 fuerte
- 3 intenso
- 2 agradable
- 1 perceptible
- 0 ya no perceptible

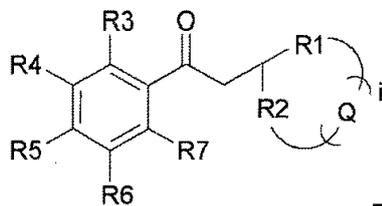
35 Los resultados del ensayo de olor están representados en la siguiente tabla, reflejando los valores indicados el intervalo de la percepción del olor del grupo de participantes en el ensayo.

	Después de 1 minuto	Después de 20 minutos	Después de 45 minutos	Después de 1,5 horas	Después de 24 horas
Fotojaula Pineno	Fuerte olor químico a acetofenona 1	0-1	0-1	0 se puede oler de nuevo mediante lámpara de luz de diurna 1	0 se puede oler de nuevo mediante lámpara de luz de diurna 1
Acetofenona	3	3	2-3	2	0
alfa-pineno	0-1	0	0	0	0
Acetofenona/ alfa-pineno	solo perceptible acetofenona 2-3	2-3	2	2	0

40 Se mostró que la irradiación de aproximadamente 1 minuto con una lámpara de luz diurna de 20 vatios (LifeLite Full Spectrum Daylight Lamp) todavía causa, incluso después de 24 horas, la liberación fotoinducida de la sustancia olorosa alfa-pineno.

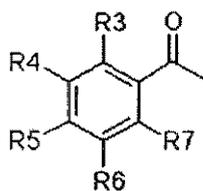
REIVINDICACIONES

1. Cetona de fórmula general (I)



Fórmula (I)

5 siendo $i = 1$ o 2 ,
 R3, R4, R5, R6 y R7 se refieren, independientemente entre sí, a hidrógeno, un átomo de halógeno, NO₂, un grupo alcoxi lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C y
 10 estando seleccionados Q, R1 y R2 de tal manera que mediante escisión de un enlace de carbono se forma una cetona de fórmula general (II)



Fórmula (II)

15 y una sustancia olorosa de la clase de los terpenos cíclicos o terpenoides cíclicos con al menos un doble enlace cíclico de fórmula general (III)



Fórmula (III)

20 estando seleccionada la sustancia olorosa del grupo compuesto por α -pineno, α -terpineno, limoneno, β -bisaboleno, humuleno, terpinoleno, felandreno, tricodieno así como a partir de sus enantiómeros y/o diastereómeros.

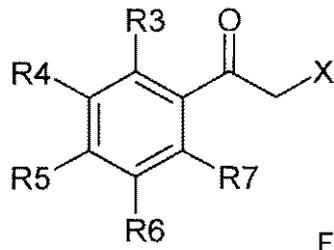
25 2. Agente de lavado o de limpieza que contiene al menos una cetona de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la cetona mencionada está contenida preferentemente en cantidades entre el 0,0001 y el 5 % en peso, ventajosamente entre el 0,001 y el 4 % en peso, más ventajosamente entre el 0,01 y el 3 % en peso, especialmente entre el 0,5 y el 2 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente.

30 3. Procedimiento para la aromatización de larga duración de superficies, caracterizado por que se aplica una cetona de acuerdo con la reivindicación 1 o un agente de acuerdo con la reivindicación 2 sobre la superficie que va a aromatizarse y la superficie mencionada se expone a continuación a una radiación electromagnética que comprende las longitudes de onda de 200 a 400 nm.

35 4. Procedimiento para la preparación de una cetona de fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende las siguientes etapas:

40 a) hidroboración de una sustancia olorosa de la clase de los terpenos cíclicos o terpenoides cíclicos con al menos un doble enlace cíclico, seleccionándose la sustancia olorosa del grupo compuesto por α -pineno, α -terpineno, limoneno, β -bisaboleno, humuleno, terpinoleno, felandreno, tricodieno así como a partir de sus enantiómeros y/o diastereómeros,

b) reacción del producto de adición de organoboro generado en la etapa a) con un compuesto de fórmula general (IV)



Fórmula (IV)

siendo X un átomo de halógeno y refiriéndose R3, R4, R5, R6 y R7 independientemente entre sí a hidrógeno, un átomo de halógeno, NO₂, un grupo alcoxi lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de C.

5