

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 787**

51 Int. Cl.:

C07C 47/263	(2006.01) C11D 3/50	(2006.01)
C07C 45/51	(2006.01) C11D 3/20	(2006.01)
C07C 45/82	(2006.01) A61Q 5/02	(2006.01)
C07C 29/17	(2006.01) A61Q 19/10	(2006.01)
C07C 29/04	(2006.01)	
C07C 33/044	(2006.01)	
C07C 33/035	(2006.01)	
C11B 9/00	(2006.01)	
A61K 8/33	(2006.01)	
A61K 8/34	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2014** **PCT/EP2014/062002**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014** **WO14198709**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2014** **E 14732841 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017** **EP 2920139**

54 Título: **Mejoras en compuestos orgánicos o relacionadas con ellos**

30 Prioridad:

10.06.2013 EP 13290129

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

12.07.2017

73 Titular/es:

GIVAUDAN SA (100.0%)
Chemin de la Parfumerie 5
1214 Vernier, CH

72 Inventor/es:

ALCHENBERGER, ALAIN;
BERBEZ, CHLOE;
FINN, CLARE;
LELIEVRE, DOMINIQUE;
LOVCHIK, MARTIN ALAN;
POIGNON-MARTEL, ROSELINE y
ROMEY, GILLES

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 623 787 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

Mejoras en compuestos orgánicos o relacionadas con ellos

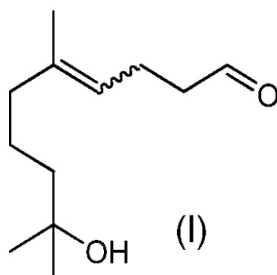
La presente invención se refiere a un nuevo compuesto, a un procedimiento de preparación del compuesto y a su utilización como ingrediente de fragancia, en particular su utilización como ingrediente de fragancia para proporcionar una característica de olor de muguet a una composición de perfume. La presente invención se refiere también a composiciones de perfume y a artículos, tales como fragancias finas o composiciones de productos de consumo perfumadas por el compuesto, o a las composiciones de perfume que contienen dicho compuesto.

Los compuestos que tienen características de olor de muguet (o lirio de los valles) son muy buscados como ingredientes de perfume. Estos compuestos son ingredientes importantes en bases florales y pueden actuar como armonizadores en muchos tipos de creaciones de fragancia. Los compuestos de este tipo se utilizan ampliamente en productos para el cuidado personal e higiene de consumo, así como en perfumería fina, para generar olores agradables o para enmascarar olores desagradables.

Un ingrediente excelente de perfume ampliamente valorado por su nota de olor de muguet es 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno carboxaldehído, conocido también como ciclohexal (Lyrall®). Este compuesto ha encontrado una utilización amplia en perfumería fina, así como en productos para el cuidado personal y doméstico. Sin embargo, según las conclusiones del Comité Científico Europeo para la Seguridad del Consumidor (SCCS) existe la preocupación de que sea alergénico y en la actualidad puede estar sujeto a medidas reglamentarias en la UE. En la opinión SCCNFP/0743/03 estos asuntos y etapas adicionales son discutidos.

El problema abordado por la presente invención es dar a conocer nuevos ingredientes y nuevas preparaciones de perfume, en particular, cuyas características de olor sean percibidas y reconocidas por los perfumistas como sustancialmente iguales al ciclohexal, así como que tengan un rendimiento de perfume similar o incluso mejorado comparado con el ciclohexal.

Por consiguiente, la presente invención da a conocer en un primer aspecto el compuesto 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al, que tiene la fórmula (I)



El solicitante de la presente solicitud descubrió que el compuesto, según la presente invención, tenía una nota de olor de muguet, floral clásica, verde, que recuerda al ciclohexal. Por consiguiente, el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al podría ser un sustituto eminentemente adecuado para el ciclohexal.

Se describe en el documento GB 981.702 un procedimiento para preparar aldehídos y cetonas γ,δ -insaturados. Esta patente describe, en general, la reacción de alcoholes alílicos con éteres de enol, seguida por una reacción de transposición a temperatura elevada. En un intento de demostrar el alcance del procedimiento sintético, se dan a conocer ejemplos con una variedad de alcoholes alílicos que tienen diferentes funcionalidades. Los ejemplos incluyen alcoholes alílicos que tienen grupos alquilo saturados e insaturados, cicloalcanos, dobles enlaces, anillos aromáticos, así como funcionalidades que contienen oxígeno, tales como grupos hidroxilo.

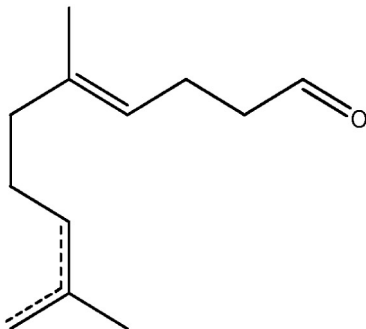
En el ejemplo 27 del documento GB 981.702, se pretende describir un procedimiento de preparación del compuesto 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al, partiendo del sustrato de alcohol alílico sustituido con hidroxilo, hidroxilinalol.

La reacción se lleva a cabo mezclando hidroxilinalol con etil vinil éter en ácido fosfórico. Esta mezcla orgánica se procesa con una base y se destila, antes de añadir el destilado a una solución acuosa de bisulfito sódico y desechar la fase orgánica. La fase acuosa se trata a continuación con hidróxido sódico al 30% antes de ser extraída con éter. La fase acuosa se desecha y la fase etérea se trata con bicarbonato. Después de la evaporación del éter, el producto crudo se destila para aislar el producto final. El producto final se caracterizó por sus características de olor, así como por su punto de ebullición y su índice de refracción.

Se describió que el producto final aislado tenía un "olor agradablemente afrutado y graso-ahumado". Este descubrimiento fue curioso en vista de la propia constatación, por el solicitante de la presente solicitud, de que el

compuesto diana 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al muestra realmente un olor clásico de muguet, que no tiene relación con el olor descrito en el documento GB 981.702. Además, las mediciones del punto de ebullición y del índice de refracción del compuesto 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al, según lo medido por el solicitante de la presente solicitud, difieren notablemente del producto obtenido según el procedimiento de este ejemplo 27. Específicamente, el producto obtenido en el ejemplo 27 tenía un punto de ebullición indicado de 83-85°C/0,03 mm y un índice de refracción n_D^{20} de 1,4698. De hecho, el solicitante descubrió que los valores verdaderos para el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al eran de 106-109°C/0,05 mm y n_D^{20} de 1,4659.

Cuando el solicitante de la presente solicitud reprodujo las condiciones sintéticas descritas en el ejemplo 27, no fue posible recuperar nada de 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al. De hecho, lo que se recuperó después de eliminar una gran cantidad de residuo polimérico fue una mezcla isomérica del compuesto:



Al analizarlo, se descubrió que este compuesto tenía un punto de ebullición de 85°C a 0,03 mm y un n_D^{20} de 1,4682. Además, las características de olor fueron descritas por los perfumistas como frutales, cítricas, grasas, ligeramente a hierro caliente y metálicas. De forma notoria, estos parámetros mostraron una conformidad notable con los datos a conocer para el producto final aislado del documento GB 981.702, ejemplo 27.

A partir de lo anterior, es evidente que el documento GB 981.702 no constituye una divulgación habilitadora con respecto al compuesto 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al, o a su preparación. De hecho, lo que los autores del documento GB 981.702 no apreciaron, y lo que el solicitante de la presente solicitud ha descubierto después de un considerable esfuerzo de investigación en esta reacción, es que la introducción de un sustituyente hidroxilo en el material de partida del alcohol alílico (como en el caso del hidroxilinalol del ejemplo 27, que es el único ejemplo de la utilización de un material de partida de alcohol alílico sustituido con hidroxilo), cambia en gran medida la estabilidad y las propiedades químicas del producto. La utilización de aductos de sulfito como medio para separar aldehídos de mezclas complejas es una técnica conocida utilizada por los autores del documento GB 981.702, sin embargo, la liberación del producto final del aducto se logra mediante hidrólisis en base fuerte (hidróxido sódico al 30%), así como el tratamiento posterior con ácido fuerte y esto provoca reacciones secundarias indeseables.

El solicitante de la presente solicitud descubrió que, sorprendentemente, el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al es tanto térmicamente inestable como inestable en medios alcalinos, por lo que se requieren condiciones de reacción y aislamiento suaves si se va a preparar con éxito.

Por consiguiente, en otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un procedimiento para preparar 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I) a partir de una mezcla de reacción, que comprende la etapa de obtener la mezcla de reacción en una forma sustancialmente libre de cualquier ácido o base, y destilar la mezcla de 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al de la mezcla de reacción.

En una realización particular de la presente invención, la mezcla de reacción se puede obtener en una forma sustancialmente libre de ácido o base si se neutraliza con una solución acuosa de lavado, que puede ser una o más de agua, que opcionalmente contiene una sal, tal como cloruro sódico, una solución acuosa de un ácido o una solución acuosa de una base.

El ácido se puede seleccionar entre el grupo que comprende ácidos carboxílicos C1 a C4, tales como ácido acético, ácidos policarboxílicos tales como ácido cítrico y ácidos minerales débiles.

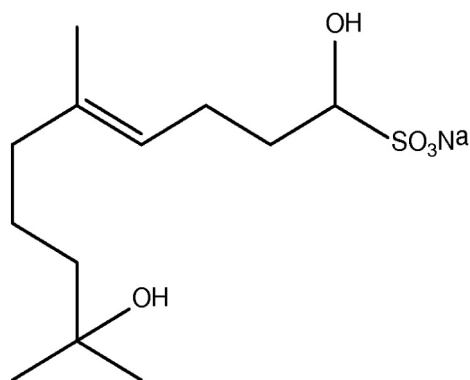
La base se puede seleccionar entre el grupo que comprende una base débil, tal como (hidrógeno)carbonato sódico o potásico.

Se considera que la mezcla de reacción está sustancialmente libre de ácido o de base, cuando después del lavado, el líquido de lavado tiene un pH de 6,5 a 7,5.

El solicitante de la presente solicitud descubrió que, en condiciones alcalinas por encima de pH 10 o en condiciones ácidas por debajo de, aproximadamente, pH 4, el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al se degrada rápidamente a temperatura ambiente y la degradación procede aún más rápidamente a temperaturas elevadas. Por consiguiente, si se desea lograr el objetivo de preparar y aislar el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al, no debe estar sometido a condiciones alcalinas, si se encuentran condiciones alcalinas, no deben estar por encima 10, más particularmente por encima de 9,5, y aún más particularmente por encima de 9. Preferentemente, se deben evitar bases fuertes, tales como hidróxido sódico, aunque si se utilizan, se debe tener cuidado de que el pH no aumente a los valores mencionados anteriormente. Además, cuando se destila el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al para obtenerlo en forma olfativamente pura, en primer lugar se debe asegurar que la mezcla de reacción que lo contiene está sustancialmente libre de ácido o base, tal como se ha mencionado anteriormente en el presente documento.

La destilación se puede llevar a cabo a una temperatura de 95°C a 200°C y a una presión de 1,333 Pa a 1,333,22 Pa (0,01 mm a 10 mm), más particularmente de 1,333 Pa a 666,61 Pa (0,01 mm a 5 mm).

Debido a la sensibilidad térmica del 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al, puede ser deseable que la etapa de destilación se acorte en duración tanto como sea posible. Con el fin de simplificar el proceso de destilación y acortar la duración, en primer lugar, se puede separar el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al de subproductos orgánicos de la mezcla de reacción, tratando el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al con metabisulfito sódico acuoso para formar el sulfonato de 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al, que es soluble en la fase acuosa. Otro aspecto de la presente invención, lo forma el sulfonato de la fórmula siguiente.

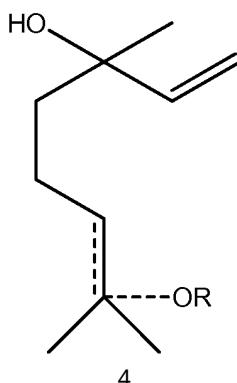


Posteriormente, se puede añadir un disolvente orgánico a la fase acuosa y se puede regenerar el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al mediante el tratamiento del sulfonato con una solución diluida de una base débil, por ejemplo, carbonato sódico. Una vez regenerado, el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al se reparte en la fase orgánica, y esta fase se lava con ácido débil diluido para eliminar trazas de base, antes de que se lleve a cabo la destilación.

El 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al se pueden preparar a partir de un precursor de alcohol alílico. Este precursor puede ser linalol, o un alcohol alílico sustituido con hidroxilo, tal como hidroxilinalol. Aún adicionalmente, este podría ser un alcohol alílico sustituido con hidroxilo, en el que el sustituyente hidroxilo no alílico está en una forma protegida o enmascarada, tal como su acetato.

El precursor de alcohol alílico se convierte en 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al realizando una reacción de transposición de Claisen en presencia de un ácido, que es una técnica bien conocida por un experto en la materia. El ácido se utiliza para efectuar en primer lugar una transesterificación en el grupo hidroxilo alílico, y es el éter que se forma el que experimenta la reacción de transposición, tal como es bien conocido en la técnica.

El precursor de alcohol alílico tiene la siguiente fórmula:



en la que,

----- es un enlace doble o un enlace sencillo, y

- 5 ----OR es un grupo hidroxilo o un grupo hidroxilo protegido, tal como un acetato, éter silílico o acetal mixto, siempre que ----OR esté presente sólo cuando ----- sea un enlace sencillo.

En una realización preferente de la presente invención, el precursor es hidroxilinalol, sin embargo, una forma protegida de hidroxilinalol, por ejemplo, el acetato, también podría utilizarse.

- 10 Si el precursor contiene el grupo ----- como un doble enlace, una vez que se lleva a cabo la transposición de Claisen, el doble enlace se puede hidrolizar para añadir un grupo hidroxilo y liberar el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al deseado, según técnicas conocidas por un experto en la materia. A continuación, se toman medidas para asegurar que la mezcla de reacción no contenga sustancialmente ácido o base antes de ser sometida a destilación, tal como
- 15 se ha descrito anteriormente en el presente documento.

Los precursores de alcohol alílico están disponibles en el mercado, o pueden prepararse a partir de materiales de partida disponibles de forma habitual utilizando técnicas conocidas por el experto en la materia.

- 20 La reacción de transposición de Claisen se produce fácilmente cuando se hace reaccionar un éter vinílico con un precursor de alcohol alílico, en presencia de un catalizador de ácido o metal, a una temperatura en un intervalo que abarca desde temperatura ambiente hasta 200°C. De manera habitual, la reacción se lleva a cabo a presión elevada en un autoclave. Se puede utilizar cualquier presión deseada por encima de la presión atmosférica en un autoclave, por ejemplo, hasta 100 bar, y más particularmente, de 5 a 20 bar.

- 25 El solicitante de la presente solicitud ha descubierto, sin embargo, que la reacción puede llevarse a cabo a presión atmosférica, en un recipiente de reacción no presurizado, cuando se utiliza dietilenglicol diviniléter o trietilenglicol diviniléter, como el éter vinílico.

- 30 Opcionalmente, la reacción se lleva a cabo en una atmósfera inerte, por ejemplo, en una atmósfera de nitrógeno.

Una vez completada la reacción de transposición, la mezcla de reacción se puede tratar con ácido para hidrolizar cualquier acetal que se forme durante el transcurso de la reacción.

- 35 En una realización particular de la presente invención, se da a conocer un procedimiento para preparar 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I), que comprende las etapas de hacer reaccionar un precursor de alcohol alílico, preferentemente hidroxilinalol, con dietilenglicol diviniléter en presencia de un ácido en una atmósfera de gas inerte, a presión atmosférica y a una temperatura de 125 a 200°C; tratar la mezcla de reacción que contiene 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al con ácido diluido para hidrolizar sustancialmente todos los acetales; y eliminar sustancialmente todos los ácidos y bases, antes de
- 40 someter la mezcla de reacción neutralizada a destilación, de una manera que se ha descrito anteriormente.

En otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un procedimiento para preparar 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I), comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

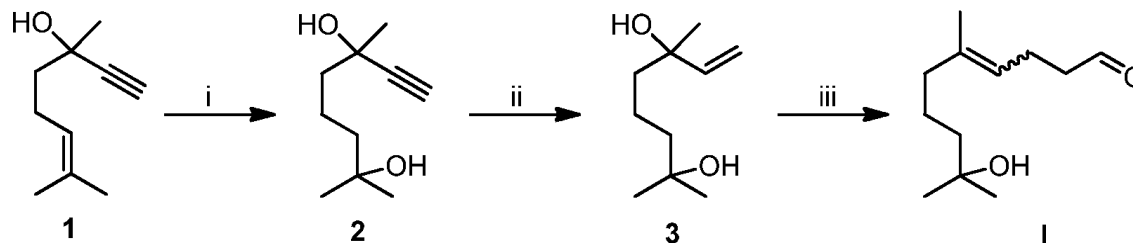
- 45 I) hacer reaccionar hidroxilinalol (3) con etil vinil éter en ácido en una atmósfera de gas inerte de 1 a 100 bares, más específicamente a 5-20 bar y a una temperatura de (-)10-200 grados centígrados, más específicamente a 140-190 grados centígrados para formar una mezcla de reacción que comprende acetales;
- 50 II) acidificar la mezcla de reacción enfriada a de (-)20 a 40 grados centígrados y a presión atmosférica para hidrolizar dichos acetales;
- III) neutralizar la mezcla de reacción en una base antes de ajustar el pH de la mezcla de reacción a un pH ligeramente ácido de 4 a 6, para producir el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I); y
- 55 IV) destilar la mezcla de reacción para aislar el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I) puro.

- La reacción de transposición descrita anteriormente, por ejemplo, la reacción de hidroxilinalol (3) con el etil vinil éter descrito anteriormente, procede en condiciones ácidas. Entre los ácidos particulares útiles en la presente invención se incluyen ácido fenilfosfónico, ácido sulfosalicílico, ácido fosfórico tamponado con diversas cantidades de aminas, ácido fosfórico, sales de amonio, ácidos alquilcarboxílicos y ácidos arilcarboxílicos.
- 60

- Aunque el hidroxilinalol (3) es un material de partida disponible de forma habitual, puede formarse de forma sencilla a partir de 3,7-dimetiloct-6-en-1-in-3-ol (1) e hidratando este compuesto en ácido sulfúrico acuoso para proporcionar el compuesto (2). La hidrogenación selectiva del triple enlace con un catalizador adecuado, tal como un catalizador de paladio, conduce a hidroxilinalol (3), que puede convertirse adicionalmente en el compuesto diana 5,9-dimetil-9-
- 65

hidroxi-decen-4-al (I), según el procedimiento de preparación de la presente invención. Se describe en el esquema 1 un esquema de reacción general.

Esquema 1:



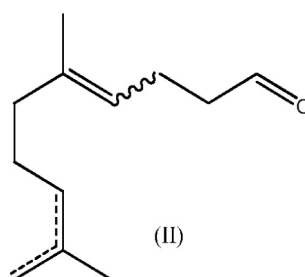
El 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I) se puede proporcionar en forma pura o enriquecida con respecto a sus isómeros E o Z. La intensidad (es decir, el umbral de detección) así como el carácter olfativo o la calidad de este odorante pueden verse afectados por las proporciones relativas de isómeros geométricos contenidos en mezclas isoméricas. Si se desean formas puras de los isómeros, se pueden obtener utilizando procedimientos sintéticos o por separación física, tal como es conocido de forma general en la técnica.

En una realización particular de la presente invención, la proporción E/Z del 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I) está dentro del intervalo de 8:2 a 2:8, o más particularmente en una proporción de 6:4.

En una realización particular de la presente invención, se obtiene una impresión olfativa particularmente deseable cuando del 50 al 70% en peso del 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al está presente en la forma E y del 30 al 50% en peso está en la forma Z.

El compuesto de fórmula (I) puede purificarse para dar su forma olfativamente pura, es decir, una forma en la que no hay trazas de impurezas presentes a niveles que puedan afectar sustancialmente al carácter o calidad del olor. El solicitante de la presente solicitud ha descubierto, sin embargo, que ciertos subproductos de la mezcla de reacción a partir de la que se aísla el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al pueden complementar la calidad del olor o, como mínimo, no afectar negativamente a la calidad del olor.

Por consiguiente, en otro aspecto de la presente invención se da a conocer una mezcla de perfume que comprende 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I) y un compuesto según la fórmula (II)



En una realización particular de la presente invención se da a conocer una mezcla de perfume que comprende 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I) y un compuesto según la fórmula (II), en una proporción (peso/peso) que es de 95 a 5 partes; más particularmente de 99 a 1 parte, más particularmente de 99,1 a 0,9 partes; de 99,2 a 0,8 partes; de 99,3 a 0,7 partes; de 99,4 a 0,6 partes; de 99,5 a 0,5 partes; de 99,6 a 0,4 partes; de 99,7 a 0,3 partes; de 99,8 a 0,2 partes; de 99,9 a 0,1 partes; de 99,95 a 0,05 partes o de 99,99 a 0,01 partes. El experto en la materia apreciará que el compuesto de fórmula (II) puede existir en forma pura o puede existir como una mezcla de isómeros. Las proporciones mencionadas anteriormente se refieren tanto al compuesto (II) en forma isoméricamente pura como en cualquier mezcla isomérica del mismo.

Se descubrió que el compuesto de fórmula (I) y las mezclas de perfume a las que se hace referencia anteriormente en el presente documento, exhiben características de olor que son similares a ciclohexal, y como tales pueden utilizarse en composiciones de perfume como sustituto del ciclohexal.

Por consiguiente, en otro aspecto de la presente invención, se da a conocer la utilización de un compuesto de fórmula (I), solo o en mezcla con un compuesto (II), como sustituto del ciclohexal.

En otro aspecto adicional de la presente invención, se da a conocer una composición de perfume que comprende un compuesto de fórmula (I) solo o en mezcla con un compuesto de fórmula (II), y que está libre de ciclohexal.

5 En otro aspecto adicional de la presente invención, se da a conocer un artículo perfumado, tal como una fragancia fina o un producto para el cuidado personal o doméstico, perfumado con un compuesto de fórmula (I), opcionalmente en mezcla con un compuesto de fórmula (II).

10 Aunque el compuesto de fórmula (I) o las mezclas a las que se ha hecho referencia anteriormente tienen características de olor muy similares a las del ciclohexal, un perfumista sin embargo puede encontrar deseable utilizar ingredientes de perfume adicionales en combinación con el compuesto de fórmula (I) o las mezclas de perfume, con el fin de equilibrar o afinar las características de olor, por ejemplo, para llevar el compuesto o mezclas a las que se hace referencia anteriormente a una conformidad aún más estrecha con las características de olor del ciclohexal.

15 Por consiguiente, en otro aspecto de la presente invención, se da a conocer una composición de perfume que comprende un compuesto, según la fórmula (I), opcionalmente en mezcla con un compuesto de fórmula (II) tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento, junto con uno o más de los siguientes ingredientes: 2-ciclohexilideno-2-fenilacetanitrilo, por ejemplo, PEONILE[®]; 4-(octahidro-4,7-metano-5H-inden-5-ilideno)butanal, por ejemplo, DUPICAL[®]; y 4-metil-2-(2-metilpropil)tetrahydro-2H-piran-4-ol, por ejemplo, FLOROSA[®]; 2-(2-hexil-3-oxociclopentil)acetato de metilo, por ejemplo HEDIONE[®].

En una realización particular de la presente invención, una composición de perfume comprende 2-ciclohexilideno-2-fenilacetanitrilo.

25 En otra realización particular de la presente invención, una composición de perfume comprende 2-ciclohexilideno-2-fenilacetanitrilo y 4-metil-2-(2-metilpropil)tetrahydro-2H-piran-4-ol.

30 En otra realización particular de la presente invención, una composición de perfume comprende 2-ciclohexilideno-2-fenilacetanitrilo y 4-metil-2-(2-metilpropil)tetrahydro-2H-piran-4-ol y 4-(octahidro-4,7-metano-5H-inden-5-ilideno)butanal.

En una composición de perfume, según la presente invención, 2-ciclohexilideno-2-fenilacetanitrilo, por ejemplo, PEONILE[®] puede utilizarse de 0,001 a 10 partes en peso por 1 parte en peso de 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al.

35 En una composición de perfume, según la presente invención, 4-metil-2-(2-metilpropil)tetrahydro-2H-piran-4-ol, por ejemplo, FLOROSA[®] puede utilizarse de 0,01 a 20 partes en peso por 1 parte en peso de 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al.

40 En una composición de perfume, según la presente invención, 4-(octahidro-4,7-metano-5H-inden-5-ilideno)butanal, por ejemplo, DUPICAL[®] puede utilizarse de 0,0001 a 0,5 partes en peso por 1 parte en peso de 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al.

45 En una composición de perfume, según la presente invención, 2-(2-hexil-3-oxociclopentil)acetato de metilo, por ejemplo, HEDIONE[®] puede utilizarse de 0,001 a 10 partes en peso por 1 parte en peso de 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al.

50 En una composición de perfume, el compuesto de fórmula (I), opcionalmente en combinación con un compuesto (II), se puede utilizar en una cantidad, aproximadamente, del 1 al 30%, más particularmente, del 5-20% en peso basado en el peso total de dicha composición de perfume.

Las composiciones de perfume descritas anteriormente presentan las características de olor del ciclohexal, sin embargo, las composiciones de perfume no necesitan limitarse solamente a estos ingredientes. Las composiciones de perfume pueden contener uno o más ingredientes de fragancia adicionales.

55 Entre los ingredientes de perfume particulares que pueden utilizarse armónicamente con el compuesto de la fórmula (I) se incluyen:-

Ingredientes naturales, tales como los seleccionados entre lirio, mimosa, ylang, bergamota, jazmín y rosa;

60 Ingredientes de fragancia de muguet sintéticos, tales como ciclamen aldehído (103-95-7), hidroxicitronelal (107-75-5), hidroxicitronelal dietilacetal (7779-94-4), lilial (80-54-6), ciclohexal (31906-04-4), silvial (6658-48-6), bourgeonal (18127-01-0), florhidral (125109-85-5) y cyclemax (7775-00-0);

65 Ingredientes florales armónicos del tipo rosa, tales como alcohol feniletílico (60-12-8), dimetilfenil etilcarbinol (103-05-9), citronelol (106-22-9), rodinol (106-22-9), acetato de dimetilbencilcarbinilo (151-05-3), geraniol (106-24-1), nerol

(106-25-2), nerolidol (7212-44-4), mefrosol (55066-48-3), peomosa (19819-98-8), isobutirato de citronelilo (97-89-2) y majantol (103694-68-4);

Ingredientes armónicos forales del tipo fresia, tales como linalol (78-70-6), rositol (215231-33-7) y coranol (83926-73-2);

Ingredientes florales armónicos del tipo lila, tales como alcohol cinámico (104-54-1), alcohol propilfenílico (122-97-4) y terpineol (8000-41-7);

Ingredientes florales armónicos del tipo jazmín, tales como acetato de bencilo (140-11-4), Hedione (24851-98-7), aldehído hexilcinámico (101-86-0) y aldehído amilcinámico (122-40-7);

Ingredientes armónicos florales del tipo muguet, tales como Super Muguet (26330-65-4), hidroxicitronelal acetato de dimetilo (141-92-4), magnol (92046-49-6), mugetanol (63767-86-2), Mugesia (56836-93-2), indol (120-72-9) e indoleno (67860-00-8);

Ingredientes armónicos verdes, tales como cis-3-hexenol (928-96-1), aldehído fenilacético (122-78-1), maceal (67845-30-1), acetato de cis-3-hexenilo (3681-71-8), acetal CD (29895-73-6), precarona (74499-58-4), mefranal (55066-49-4), elintaal (40910-49-4), glicolierral (68901-32-6) y coranol (83926-73 -2);

Ingredientes armónicos frescos, tales como aldehído undecelénico C11 (112-45-8), aldehído undecílico C11 (112-44-7), aldehído C10 (112-31-2), aldehído MNA C12 (110-41-8), tropional (1205-17-0), citral (5392-40-5), óxido de limette (73018-51-6), florhidral (125109-85-5), floralozona (67634-15-5), dihidrofarnesal (51513-58-7), dihidrofarnesol (51411-24-6), adoxal (141-13-9), citronelilo oxiacetaldehído (7492-67-3), Floral super (71077-31-1) y dodecenal (4826-62-4);

Ingredientes amaderados armónicos, tales como irisona (8013-90-9) y metil ionona (1335-46-2);

Ingredientes pulverulentos armónicos, tales como fixólido (21145-77-7), tibetólido (106-02-5), heliotropina (120-57-0) y vanillina (121-33-5); y

Diversos ingredientes florales armónicos, tales como fixia (107-75-5), farnesal (19317-11-4), acetato de farnesilo (29548-30-9), acetato de rodinilo (141-11-7), ciclotilencitronelol (15760-18-6), mayol (5502-75-0), acetato de miraldilo (72403-67-9) y melonia (3613-30-7), en los que los números CAS de las moléculas se proporcionan entre paréntesis.

Además de los ingredientes de perfume mencionados anteriormente que se pueden utilizar como particularmente complementarios a las características de olor del compuesto de fórmula (I), pueden utilizarse otros ingredientes de fragancia utilizados de forma habitual en perfumería, por ejemplo cualquiera de los ingredientes descritos en "Perfume and Flavor Chemicals", S. Arctander, Allured Publishing Corporation, 1994, Illinois, EE.UU., que se incorpora en el presente documento como referencia, incluyendo aceites esenciales, extractos de plantas, absolutos, resinoides, odorantes obtenidos a partir de productos naturales y similares. Sin embargo, es preferente que las composiciones de perfume no contengan ciclohexal, o sustancialmente no lo contengan.

Además, las composiciones de perfume pueden comprender adyuvantes que se utilizan de forma habitual en perfumería. El término "adyuvante" se refiere a ingredientes, que se utilizan en composiciones de perfume por razones distintas o no específicamente relacionadas con las características de olor de una composición. Por ejemplo, un adyuvante puede ser un ingrediente que actúa como una ayuda para procesar un ingrediente o ingredientes de perfume o una composición que contiene dicho ingrediente o ingredientes, o puede mejorar la manipulación o el almacenamiento de un ingrediente de perfume o una composición que lo contiene. También puede ser un ingrediente que proporcione beneficios adicionales, tales como proporcionar color o textura. También puede ser un ingrediente que proporcione resistencia a la luz o estabilidad química a uno o más ingredientes contenidos en un ingrediente de perfume o mezcla o composición que los contenga. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de adyuvantes que pueden utilizarse en mezclas de perfumes o composiciones que las contienen no puede ser exhaustiva, pero hay que mencionar que dichos ingredientes son bien conocidos por un experto en la materia. Entre los ejemplos de adyuvantes se incluyen disolventes y codisolventes; surfactantes y emulsionantes; modificadores de viscosidad y reología; agentes espesantes y gelificantes; conservantes; pigmentos, colorantes y materiales de coloración; extendedores, cargas y agentes de refuerzo; estabilizantes contra los efectos perjudiciales del calor y la luz, agentes de carga, acidulantes, agentes tampón y antioxidantes.

En una realización particular de la presente invención, una composición que comprende un compuesto de fórmula (I), opcionalmente en combinación con un compuesto de fórmula (II) o composición de perfume que lo contiene, tal como se ha definido en el presente documento, contiene un adyuvante antioxidante. Dicho antioxidante se puede seleccionar entre Tinogard® TT (BASF), Tinogard® Q (BASF), tocoferol (incluyendo sus isómeros, CAS 59-02-9; 364-49-8; 18920-62-2, 121854-78-2), 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (BHT, CAS 128-37-0) y fenoles relacionados,

hidroquinonas (CAS 121-31-9). Más específicamente, se puede utilizar preferentemente Tinogard Q en citrato de trietilo (TEC) como antioxidante del 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al. Los antioxidantes se pueden aplicar en niveles del 0,5 al 3% en el compuesto 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al puro.

5 Tal como se ha indicado anteriormente en el presente documento, se pueden utilizar ciertos niveles del compuesto (II) para complementar las características de olor del 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I). Sin embargo, por razones relacionadas con la calidad olfativa, los niveles de compuesto (II) no deben ser demasiado elevados y, preferentemente, no deben extenderse más allá de los niveles mencionados anteriormente en el presente documento. El solicitante de la presente solicitud descubrió que, a menos que se tomen precauciones para evitar la oxidación excesiva de 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I), se pueden producir niveles indeseables de compuesto (II). Por consiguiente, se debe utilizar un antioxidante en combinación con el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I).

Si se desea, se podrían formular uno o varios de los ingredientes de perfume o adyuvantes utilizados en la presente invención en un vehículo de administración para proporcionar un efecto deseado. Los vehículos de administración pueden incluir encapsulados. Alternativamente, un vehículo de administración puede estar en forma de un soporte sólido, por ejemplo, un material de soporte polimérico sobre el que pueden estar unidos químicamente o físicamente uno o más ingredientes de perfume o adyuvantes. Aún adicionalmente, uno o más ingredientes de perfume o adyuvantes se pueden disolver o dispersar en un material de matriz, que sirve para controlar la velocidad a la cual dicho ingrediente o ingredientes emanan de él. En una realización aún alternativa, uno o más ingredientes o adyuvantes pueden estar soportados sobre un sustrato poroso, tal como una ciclodextrina o una zeolita u otro material inorgánico. En una realización aún adicional, se pueden proporcionar uno o más ingredientes de perfume en forma de un perfume, que reaccionará en un entorno adecuado para liberar el ingrediente de perfume de una manera controlada.

25 Teniendo en cuenta lo anterior, se apreciará que una mezcla de perfume o una composición de perfume puede ser fragancia, como mínimo, parcialmente en forma sólida, en forma de gel, en forma de espuma y/o en forma líquida. Si está presente en forma sólida, entonces puede asumir la forma de gránulos, polvos o comprimidos.

30 El compuesto de fórmula (I), las mezclas de perfume o las composiciones de perfume dadas a conocer en el presente documento se pueden utilizar para añadir un olor característico a todo tipo de artículos, tales como a fragancias finas y composiciones para el cuidado personal y para el cuidado del hogar.

Según otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un procedimiento para proporcionar un olor de muguet a una composición, que comprende la etapa de añadir a dicha composición un compuesto, según la fórmula (I), una mezcla de perfumes o una composición de perfume, que contienen dicho compuesto.

Entre las composiciones para el cuidado personal y doméstico se incluyen, sin que constituyan limitación, un producto de tratamiento textil, una ayuda de planchado, un paño de limpieza, un detergente para la colada, un producto de limpieza, en particular para superficies duras y/o blandas, Un producto para el cuidado del lavado, un producto para el cuidado de la colada, una fragancia para estancias y un ambientador, un acondicionador, un colorante, un acondicionador de tejidos, un sustrato de acondicionamiento, un producto farmacéutico, un producto de protección de cosechas, un abrillantador, un alimento, un cosmético, un producto fertilizante, un material de construcción, un adhesivo, un blanqueante, un descalcificador, un producto para el cuidado de automóviles, un producto para el cuidado de suelos, un producto para el cuidado de la encimera, un producto para el cuidado del cuero o para el cuidado de los muebles, un estropajo, un desinfectante, un dispositivo de fragancia, un eliminador de moho y/o un precursor de los productos mencionados anteriormente.

El experto en la materia es plenamente consciente de la aplicabilidad de los ingredientes, mezclas y composiciones de perfume a las composiciones para el cuidado personal y doméstico, y no se justifica en el presente documento una descripción muy detallada de estas composiciones. Sin embargo, entre las composiciones específicas que se pueden mencionar se incluyen composiciones de limpieza; composiciones para el cuidado de automóviles; composiciones cosméticas; composiciones de tratamiento textil y ambientadores y composiciones para el cuidado del aire.

55 Entre los productos de limpieza se incluyen: -

Limpiadores de inodoros o limpiadores de lavabos, es decir, productos para la limpieza de picas de lavabo y urinarios, siendo suministrados estos productos preferentemente en forma de polvos, bloques, pastillas o líquidos, preferentemente geles. Además de otros ingredientes típicos tales como surfactantes, generalmente incluyen ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido cítrico y/o ácido láctico) o hidrógeno sulfato sódico, ácido amidosulfúrico o ácido fosfórico para eliminar la incrustación de cal o la incrustación de orina;

Productos de limpieza de tuberías o limpiadores de desagües. Estos son típicamente productos fuertemente alcalinos que sirven, en general, para eliminar los bloqueos de las tuberías que comprenden materiales orgánicos tales como cabello, grasa, residuos alimenticios, depósitos de jabón y similares. Las adiciones de polvo de Al o polvo

de Zn pueden servir para la formación de H₂ gaseoso con un efecto de efervescencia. Los ingredientes posibles son habitualmente álcalis, sales alcalinas, agentes oxidantes y sales neutras. Las formas de suministro en forma de polvo también incluyen preferentemente nitrato sódico y cloruro sódico. Los productos de limpieza de tuberías en forma líquida pueden incluir preferentemente también hipoclorito. También hay a su vez limpiadores de drenaje a base de enzimas. Son posibles también productos ácidos;

Limpiadores universales o multiuso o de utilización general. Estos son limpiadores que se pueden utilizar universalmente para todas las superficies duras en el hogar y en el comercio que se pueden limpiar en húmedo o en mojado. En términos generales, son productos neutros o ligeramente alcalinos o ligeramente ácidos, especialmente productos líquidos. Los limpiadores multiuso o de utilización general, contienen generalmente surfactantes, mejoradores de detergencia, disolventes e hidrótrofos, colorantes, conservantes y similares;

Limpiadores multiuso con propiedades desinfectantes especiales. Estos incluyen además ingredientes activos antimicrobianos (por ejemplo, aldehídos, alcoholes, compuestos de amonio cuaternario, surfactantes anfóteros, triclosán);

Limpiadores sanitarios. Estos son productos para la limpieza en el baño y el aseo. Los limpiadores sanitarios alcalinos se utilizan, preferentemente, para eliminar la suciedad grasa, mientras que los limpiadores sanitarios ácidos se utilizan en particular, para eliminar la cal. Los limpiadores sanitarios tienen también de manera ventajosa una acción desinfectante considerable, particularmente los limpiadores sanitarios fuertemente alcalinos que contienen cloro;

Limpiadores de hornos o limpiadores de parrillas que pueden suministrarse en forma de geles o pulverizadores de espuma. Por lo general, sirven para eliminar residuos quemados o carbonizados. Los limpiadores de horno proporcionan, preferentemente, una formulación fuertemente alcalina utilizando, por ejemplo, hidróxido sódico, metasilicato sódico, 2-aminoetanol. Además, contienen generalmente surfactantes aniónicos y/o no iónicos, disolventes solubles en agua y, en algunos casos, espesantes tales como policarboxilatos y carboximetilcelulosa;

Abrillantadores de metales. Estos son limpiadores para tipos particulares de metal, tales como acero inoxidable o plata. Los agentes limpiadores de acero inoxidable contienen preferentemente, además de ácidos (preferentemente hasta el 3% en peso, por ejemplo, de ácido cítrico, ácido láctico), surfactantes (en particular hasta el 5% en peso, preferentemente surfactantes no iónicos y/o aniónicos), agua, también disolventes (preferentemente hasta el 15% en peso) para eliminar la suciedad grasa, y también otros compuestos tales como espesantes y conservantes. Se incluyen, además, estructuras de abrillantado muy finas, en productos para superficies de acero inoxidable preferentemente brillantes. Los abrillantadores de plata, a su vez, pueden proporcionarse en una formulación ácida. En particular, para eliminar depósitos negros de sulfuro de plata contienen, preferentemente, agentes complejantes (por ejemplo, tiourea, tiosulfato sódico). Formas típicas de suministro son paños de pulir, baños de inmersión, pastas y líquidos. Las decoloraciones oscuras (capas de óxido) se eliminan utilizando limpiadores de cobre y limpiadores de metales no ferrosos (por ejemplo, para latón y bronce). Tienen generalmente una formulación débilmente alcalina (preferentemente con amoniaco) y contienen en general agentes de abrillantado y también, preferentemente, jabones de amonio y/o agentes complejantes;

Limpiadores de cristales y limpiadores de ventanas. Estos productos sirven, preferentemente, para eliminar la suciedad, especialmente la suciedad grasa, de las superficies de vidrio. Contienen, preferentemente, compuestos tales como surfactantes aniónicos y/o no iónicos (en particular hasta el 5% en peso), amoníaco y/o etanolamina (en particular, hasta el 1% en peso), etanol y/o 2-propanol, éteres de glicol (en particular, el 10-30% en peso), agua, conservantes, colorantes, agentes antivaho y similares; y

Productos de limpieza de utilización especial, tales como por ejemplo los de vitrocerámica, y también productos de limpieza para alfombras y quitamanchas.

Entre los productos para el cuidado del automóvil se incluyen: -

Protectores de pintura, abrillantadores de pintura, limpiadores de pinturas, conservadores de lavado, champús de autolavado, productos y ceras de autolavado, abrillantadores para metales de recorte, películas protectoras para recorte de metales, limpiadores de plástico, eliminadores de alquitrán, limpiadores de telas, limpiadores de motores y similares.

Entre los productos cosméticos se incluyen: -

(a) productos cosméticos para el cuidado de la piel, especialmente productos para el baño, productos para el lavado y limpieza de la piel, productos para el cuidado de la piel, maquillaje para los ojos, productos para el cuidado de los labios, productos para el cuidado de las uñas, productos para el cuidado íntimo, productos para el cuidado de los pies;

(b) productos cosméticos con efectos específicos, especialmente protectores solares, productos de bronceado, productos de despigmentación, desodorantes, antitranspirantes, productos de depilación, productos para el afeitado, perfumes;

(c) productos cosméticos para el cuidado dental, en especial productos para el cuidado dental y bucal, productos para el cuidado de los dientes, productos de limpieza para prótesis dentales, adhesivos para prótesis dentales; y

(d) productos cosméticos para el cuidado del cabello, especialmente champús para el cabello, productos para el cuidado del cabello, productos para la fijación del cabello, productos para el peinado del cabello y productos para teñir el cabello.

Entre los productos de tratamiento de textiles se incluyen: -

Detergentes o acondicionadores de tejidos, por ejemplo, en forma líquida o sólida.

Entre los ambientadores de estancias y fragancias de espacios se incluyen: -

Los productos que contienen preferentemente compuestos volátiles y habitualmente olores agradables que, de manera ventajosa, pueden, incluso en cantidades muy pequeñas, ocultar olores desagradables. Los ambientadores para zonas de estar contienen, en particular, aceites esenciales naturales y sintéticos tales como aceite de agujas de pino, aceite cítrico, aceite de eucalipto, aceite de lavanda y similares, en cantidades, por ejemplo, de hasta el 50% en peso. Como aerosoles, tienden a contener cantidades menores de dichos aceites esenciales, a modo de ejemplo, menos del 5% o menos del 2% en peso, pero adicionalmente incluyen compuestos tales como acetaldehído (en particular, <0,5% en peso), alcohol isopropílico (en particular, <5% en peso), aceite mineral (en particular, <5% en peso) y propelentes. Otras formas de presentación incluyen barritas y bloques. Se producen habitualmente utilizando un gel concentrado que comprende aceites esenciales. También es posible añadir formaldehído (para conservación) y clorofila (preferentemente <5% en peso) y también otros ingredientes. Los ambientadores no se limitan a los espacios habitables, sino que también pueden estar destinados a automóviles, armarios, lavavajillas, refrigeradores o zapatos, e incluso es una posibilidad su utilización en aspiradores. En el hogar (por ejemplo, en los armarios), por ejemplo, además de los mejoradores del olor, se utilizan también desinfectantes, que contienen, preferentemente, compuestos tales como fosfato cálcico, talco, estearina y aceites esenciales, asumiendo estos productos la forma, por ejemplo, de bolsitas. A continuación, sigue una serie de ejemplos que sirven para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Ejemplo 1

(E/Z)-5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I)

a) (2)-2,6-dimetiloct-7-ino-2,6-diol (2)

Se cargó el reactor con agua (1.593 ml) y se añadió ácido sulfúrico (875 g, 8,7 moles). La solución se enfrió a 20°C. Se añadió 3,7-dimetiloct-6-en-1-in-3-ol (1, 2,45 kg, 16,1 moles) y la mezcla se agitó a 25°C durante 48 horas.

Se añadió agua (1,5 l) y metil terc-butil éter (1,6 l) y la mezcla se agitó durante 10 minutos. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con metil terc-butil éter (1,6 l). Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con NaOH 2M (250 ml, pH 0), con solución saturada de KHCO_3 (700 ml, pH 8-9) y solución saturada de cloruro sódico (800 ml). La solución se secó sobre MgSO_4 y se concentró al vacío. Se eliminaron por destilación el 3,7-dimetiloct-6-en-1-in-3-ol residual y los productos secundarios volátiles en una columna Vigreux de 20 cm (p.eb. 35-104°C a 0,4 mbar). El producto crudo se destiló por evaporación en película (150°C a 0,06 mbar) para proporcionar (2) (1.642 g, 69% de rendimiento) como un líquido amarillo claro. El producto cristalizará tras quedar en reposo. Una muestra se cristalizó en hexano para proporcionar cristales blancos, p.f. 48-49°C.

RMN de ^1H : 3,36 (s, 1H); 2,40 (s, 1H); 2,20 (s, 1H); 1,67-1,39 (m, 6H); 1,43 (s, 3H); 1,16 (s, 6H). RMN de ^{13}C : 88,5 (s), 71,7 (d), 71,6, 68,1 (2s), 44,2, 44,0 (2t), 30,2, 29,6, 29,5 (3c), 19,8 (t).

MS: 137 (10, M^+-CH_3 , H_2O), 109 (29), 79 (40), 77 (15), 71 (15), 69 (42), 66 (59), 59 (100), 56 (28), 43 (91), 41 (21).

b) 2,6-dimetiloct-7-eno-2,6-diol (3)

Se cargó un reactor equipado con un agitador de aireación con 2,6-dimetiloct-7-ino-2,6-diol (2, 2,4 Kg, 14,1 moles) y tolueno (1,8 l). Se añadió paladio sobre carbón activado envenenado con plomo (catalizador Lindlar, 25 g) y el reactor se purgó en primer lugar con gas inerte y posteriormente con hidrógeno. La mezcla se hidrogenó a 0,1-0,2 bar durante 7,5 horas hasta que se consumió la cantidad teórica de hidrógeno. A lo largo de la reacción, la temperatura se mantuvo a 34-40°C por medio de un baño de agua. Al final de la reacción, el análisis por GC mostró un 6% del producto secundario sobrehidrogenado. El catalizador se separó por filtración y se utilizó la solución de tolueno de (3) para la siguiente etapa sintética sin tratamiento adicional. Una muestra de (3) se recrystalizó en hexano para análisis espectroscópico, p.f. 46-47°C.

RMN de ^1H : 5,83 (dd, $J = 17,4, 10,8, 1\text{H}$); 5,12 (dd, $J = 17,4, 1,5, 1\text{H}$); 4,95 (dd, $J = 10,8, 1,5, 1\text{H}$); 2,29 (sa, 2H); 1,49-1,25 (m, 6H); 1,2 (s, 3H); 1,12 (s, 6H). RMN de ^{13}C : 145,6 (d), 111,9 (t), 73,6, 71,3 (2s), 44,5, 43,1 (2t), 29,6, 28,0 (3c), 19,0 (t).

MS: 154 (1, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 121 (16), 81 (35), 71 (100), 69 (25), 68 (45), 59 (36), 56 (36), 55 (18), 43 (53), 41 (17).

c) (E/Z)-5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I)

Se añadió una mezcla de 2,6-dimetiloct-7-eno-2,6-diol en tolueno (3, 2,25 l, 7 mol) a partir de la reacción de hidrogenación anterior, etil vinil éter (1,26 kg, 17 mol) y ácido fenilfosfónico (13 g, 82 mmol) en un recipiente a presión con un agitador (Büchi, 5.000 ml). El autoclave se purgó y se presurizó a 2 bar con nitrógeno y se calentó a 150°C (presión 4-6 bar) durante 30 minutos. La temperatura se elevó posteriormente a 175°C (presión 8-10 bar) y se mantuvo durante 50 minutos. La mezcla de reacción se enfrió y se transfirió a un reactor con camisa de 10 l. Se añadió agua (3 l) y HCl (2M, 300 ml) y la mezcla se agitó a 50°C hasta que el análisis por GC mostró en la mezcla la hidrólisis completa de los acetales de (I). La mezcla se neutralizó con solución acuosa saturada de KHCO_3 y las fases se separaron. La fase acuosa se extrajo con MtBE, las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con ácido acético (10%, 500 ml), se secaron sobre MgSO_4 y se concentraron al vacío. El producto crudo se destiló por evaporación en película (150°C , 0,06 mbar) para proporcionar (I) (1,077 g, 78% de rendimiento) como un líquido naranja claro.

El material crudo se destiló a lo largo de una columna de 50 cm, 2,54 cm (una pulgada) de diámetro con relleno de Sulzer (p.eb. 109°C , 0,05 mbar) para proporcionar (I) olfativamente puro (514 g, 37% de rendimiento). Índice de refracción

RMN de ^1H ; mezcla de isómeros E/Z: 9,73 (t, $J = 1,77, 1\text{H}$); 9,72 (t, $J = 1,77, 1\text{H}$); 5,07 (t, $J = 7,07, 2\text{H}$); 2,46-2,40 (m, 4H); 2,34-2,25 (m, 4H); 2,01 (m, 2H); 1,94 (m, 2H); 1,65 (c, $J = 1,27, 3\text{H}$); 1,61 (s ancho, 2H (OH)); 1,59 (s ancho, 3H); 1,48-1,32 (m, 8H); 1,18 (s, 6H); 1,17 (s, 6H). RMN de ^{13}C ; Mezcla de isómeros E/Z: 203,0, 202,9 (2d), 137,3, 137,2 (2s), 123,2, 122,5 (2d), 71,2, 71,1 (2s), 44,5, 44,3, 44,0, 43,7, 40,3, 32,4 (6t) 29,6 (4c), 23,6 (c), 23,0, 22,9, 21,2, 21,0 (4t), 16,3 (c).

MS; suma de los isómeros E/Z: 180 (1, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 96 (33), 93 (27), 81 (82), 69 (44), 68 (55), 67 (39), 59 (100), 55 (55), 43 (64), 41 (59).

Olor: floral, verde, muguet, aspecto de hidroxicitronelal

Los espectros de RMN notificados se midieron en CDCl_3 a 400 MHz si no se indica de otro modo; Los desplazamientos químicos se notifican en ppm campo abajo del TMS; las constantes de acoplamiento J en Hz. Los análisis de GC/MS se realizaron utilizando una columna ZB-5, si no se indica lo contrario. Todos los productos purificados se cristalizaron y aislaron como sólidos blancos o se purificaron por destilación al vacío y se aislaron como aceites incoloros, confirmandose la pureza mediante GC/MS. Las muestras para la evaluación olfativa se purificaron por rectificación sobre una columna de destilación con rellenos de Sulzer.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se siguió la metodología del ejemplo 27 del documento GB 981.702 y se aisló y caracterizó el producto.

Se disolvió hidroxilinalol cristalino (171 g, 0,993 moles, p.f. $46-47^\circ\text{C}$) en etil vinil éter (240 g, 3,325 mol) y se colocó en un autoclave PARR. Se añadió ácido fosfórico (0,6 g) y la mezcla se calentó a 180°C durante 30 minutos. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se neutralizó con trietilamina (2,4 ml) y se concentró al vacío (100°C , 14 mm). Se añadió el residuo (205,6 g) a una mezcla de sulfito sódico (500 g) y agua (2.000 ml) y se agitó durante 1 hora. El pH se ajustó a 7 añadiendo ácido acético (2 g) y, posteriormente, la mezcla se extrajo tres veces con MtBE. Los extractos de éter combinados se concentraron al vacío para proporcionar los constituyentes no aldehídicos (90,6 g). En la patente, los inventores informaron sobre 44 g de material no aldehídico. La fase acuosa se trató con NaOH al 30% (1.000 ml) a la vez que se enfriaba la mezcla con un baño de hielo/agua. A continuación, la mezcla (pH 14) se extrajo tres veces con MtBE, las fases orgánicas se combinaron, se lavaron con solución de bicarbonato sódico y se concentraron. El residuo viscoso oscuro (91,3 g), en la patente, los inventores informaron sobre 182 g, se disolvió en acetona (500 ml) y se añadió ácido sulfúrico al 10% (200 ml). La mezcla se dejó reposar durante una noche. A continuación, la mezcla se diluyó con agua (2.000 ml) y se extrajo cinco veces con MtBE. Los extractos de éter combinados se lavaron con bicarbonato sódico y se concentraron al vacío. El material crudo se purificó por destilación (p.eb. 85°C , 0,5 mbar) para proporcionar una mezcla igualmente distribuida de (E/Z)-5,9-dimetildeca-4,8-dienal y (E/Z)-5,9-dimetildeca-4,9-dienal (5,66 g, 3,16% de rendimiento). Índice de refracción: $n_D^{20} 1,4682$

Olor: Frutal, manzana, cítrico, graso, aldehídico, metálico, hierro ligeramente caliente, de larga duración

RMN de ^1H ; mezcla de isómeros: 9,76 (c, $J = 1,77, 4\text{H}$); 5,14-5,04 (m, 6H); 4,69 (m, 4H); 2,45 (m, 8H); 2,33 (m, 8H); 2,11-1,93 (m, 16H); 1,74-1,66 (m, 18H); 1,64-1,59 (m, 12H); 1,57-1,47 (m, 4H). RMN de ^{13}C ; Mezcla de isómeros: 202,92, 202,85, 202,83, 202,79 (4d), 146,23, 146,07 (2s), 137,41, 137,29, 137,21 (4s), 132,11, 131,83 (2s), 124,47, 124,42, 123,21, 123,18, 122,48, 122,40 (6d), 110,27, 110,20 (2t), 44,55, 44,35, 44,32, 39,99, 39,54, 37,98, 37,69, 32,29, 31,75, 26,95, 26,80, 26,23, 26,19 (14t), 26,07, 26,03, 23,70, 23,69, 22,76 (6c), 21,24, 21,21, 21,07, 21,03 (4t), 18,04, 18,00, 16,40, 16,31 (4c).

MS 5,9-dimetildeca-4,9-dienal; suma de los isómeros E/Z: 180 (1, M⁺ - H₂O), 96 (55), 81 (100), 79 (34), 69 (41), 68 (97), 67 (66), 55 (95), 53 (35), 41 (95), 39 (37).

MS 5,9-dimetildeca-4,8-dienal; suma de los isómeros E/Z: 180 (1, M⁺ - H₂O), 137 (1), 136 (1), 93 (14), 69 (100), 67 (11), 55 (24), 53 (11), 43 (1), 41 (66), 39 (11).

Ejemplo 3

Se carga una solución de 180 g de hidroxilinalol en 180 g de tolueno; 0,9 g de ácido fosfórico (85%) y 0,3 g de trietanolamina en un matraz de múltiples bocas de 1.000 ml equipado con agitador, condensador y embudo de goteo. El matraz se calienta a 125°C con agitación y se añaden 150 g de dietilenglicol diviniléter durante 2 horas y la mezcla se agita mientras se mantiene esta temperatura. Después de la adición, se añaden 10 g de tolueno al matraz y la mezcla se agita durante otras 2,5 horas a la misma temperatura. A continuación, la mezcla de reacción se lava 3 veces a 70°C con una solución de 10 g de cloruro sódico en 120 g de agua. Después de lavar con una solución acuosa al 10% de bicarbonato sódico y agua, el tolueno se separa por destilación y el residuo se fracciona al vacío para dar (E/Z)-9-hidroxi-5,9-dimetildec-4-enal como un aceite de incoloro a amarillo pálido.

Ejemplo 4

Se disolvió metabisulfito sódico (9,59 g) en agua y se añadió al mismo 9-hidroxi-5,9-dimetildec-4-enal (10 g). Se añadió etanol (10 ml) a la solución y la mezcla se volvió turbia. La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. El análisis por GC del material orgánico mostró que casi todo el aldehído estaba en la fase acuosa en forma de su aducto de sulfonato. La mezcla se agitó durante 30 minutos más antes de añadir 50 ml de MtBE. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo otras 2 veces con 10 ml de MtBE. El pH de la fase acuosa fue de 4,4. Se tomó una parte, se liofilizó y se sometió a análisis:

RMN de ¹H (MeOD); mezcla de isómeros E/Z: 5,19 (t, J = 7,09, 2H); 4,25 (m, 2H); 2,32-1,94 (m, 10H); 1,77 (m, 2H); 1,71 (s, 3H); 1,65 (s, 3H); 1,46 (m, 8H); 1,18 (s, 12H). RMN de ¹³C (MeOD); mezcla de isómeros E/Z: 136,0, 135,8 (2s), 124,0, 123,3 (2d), 83,4 (2d), 70,1 (2s), 43,1, 43,0, 39,9, 31,7, 31,4 (6t), 27,8 (4c), 23,7, 22,4, 22,3 (4t), 22,2, 14,66 (2c). P.f. > 84°C de descomposición.

A continuación, a la muestra restante, se le añadió carbonato sódico al 15% en agua en porciones. Un desarrollo de gas indicó que el sulfonato se había descompuesto. El pH fue de 7,1. Se añadió más carbonato sódico en porciones hasta que la mezcla alcanzó un pH de 9,45, antes de que la mezcla se calentara a 40°C durante 30 minutos. La solución acuosa ligeramente básica se trató por extracción con MtBE y las fases orgánicas se combinaron, se lavaron con ácido acético al 10%, se secaron y se concentraron para dar nuevamente 9-hidroxi-5,9-dimetildec-4-enal.

Ejemplo 5

	INGREDIENTE/ %			
	Compuesto (I)	FLOROSA [®]	DUPICAL [®]	PEONILE [®]
COMPOSICIÓN DE PERFUME 1	80	20		
COMPOSICIÓN DE PERFUME 2	80	19,99	0,01	
COMPOSICIÓN DE PERFUME 3	80	19,90		0,1

Aplicación en fragancia fina

Se utilizaron como formulaciones comparativas dos fragancias finas, una de tipo masculino y otra de tipo femenino que contenían ciclohexal.

Tanto las fragancias de tipo masculino como de tipo femenino se modificaron eliminando el ciclohexal y reemplazándolo con cantidades iguales de las composiciones de perfume expuestas en la tabla anterior para proporcionar tres fragancias de tipo masculino modificadas y tres fragancias de tipo femenino modificadas.

Las fragancias modificadas y las formulaciones comparativas se colocaron, cada una, en un papel secante. Las características de olor de las fragancias modificadas y las formulaciones comparativas se evaluaron por un panel de perfumistas entrenados, inmediatamente y después de 4 horas de evaporación.

Se evaluó que todas las fragancias modificadas tenían características de olor notablemente similares a las formulaciones comparativas, lo que demuestra que las fórmulas de perfume expuestas en la tabla, son adecuadas como sustituyentes para ciclohexal en un sistema de perfumería fina.

Aplicación en suavizante de tejidos

5 Una base de suavizante de tejidos sin perfume se perfumó con ciclohexal para formar una formulación comparativa y con cantidades similares de cada una de las composiciones de perfumes expuestas en la tabla anterior para producir formulaciones de ensayo. Las composiciones de suavizantes de tejidos perfumadas se diluyeron en agua y las características de olor de estas composiciones diluidas se evaluaron por un panel de perfumistas entrenados.

10 De la evaluación del panel, se descubrió que las formulaciones de los ensayos mostraban características de olor notablemente similares a la formulación comparativa, demostrando que las fórmulas de perfume expuestas en la tabla son adecuadas como sustituyentes para el ciclohexal en un sistema de suavizante de tejidos.

Aplicación en gel de ducha

15 Una base de gel de ducha sin perfume se perfumó con ciclohexal para formar una formulación comparativa y con cantidades similares de cada una de las composiciones de perfume expuestas en la tabla anterior para producir formulaciones de ensayo. Las composiciones de gel de ducha perfumadas se diluyeron en agua y las características de olor de estas composiciones diluidas se evaluaron por un panel de perfumistas entrenados.

20 De la evaluación del panel, se descubrió que las formulaciones de los ensayos mostraban características de olor notablemente similares a la formulación comparativa, demostrando que las fórmulas de perfume expuestas en la tabla son adecuadas como sustituyentes para el ciclohexal en un sistema de gel de ducha.

Aplicación en champú

25 Un champú sin perfume se perfumó con ciclohexal para formar una formulación comparativa y con cantidades similares de cada una de las composiciones de perfume expuestas en la tabla anterior para producir formulaciones de ensayo. Las composiciones de champú perfumadas de este modo se diluyeron en agua y las características de olor de estas composiciones diluidas se evaluaron por un panel de perfumistas entrenados.

30 De la evaluación del panel, se descubrió que las formulaciones de los ensayos mostraban características de olor notablemente similares a la formulación comparativa, demostrando que las fórmulas de perfume expuestas en la tabla son adecuadas como sustituyentes para el ciclohexal en un sistema de champú.

Ejemplo 6

35 En la siguiente formulación de perfume 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al o la mezcla descrita en el ejemplo 5, y el ciclohexal (Lyrall®) son ingredientes intercambiables. El 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al añade, como ciclohexal, al cuerpo, difusividad y radiancia de la composición de fragancia.

40	NIRVANÓLIDO	329925-33-9	15,00
	DIPROPILENGLICOL	25265-71-8 1	3,96
	CEPIONATO	24851-98-7	13,00
	SALICILATO DE BENCILO	118-58-1	10,00
	SERENÓLIDO	477218-42-1	9,00
	FLORYMOSS	681433-04-5	9,00
	GEORGYWOOD	185429-83-8	7,50
	ALFA ISORALDEÍNA CETONA	1335-46-2	4,50
	TROPIONAL	1205-17-0	3,50
	FLORHIDRAL	125109-85-5	1,00
	ISOEUGENOL ACETATO CRISTAL	93-29-8	0,90
	CASHMERAN	33704-61-9	0,90
	GAMMA DECALACTONA	706-14-9	0,35
	MELOCOTÓN PURO	104-67-6	0,30
	NEOCASPIRENO EXTRA	89079-92-5	0,25
	INDOLENO 50%/ACEITE DE RICINO		0,20
	AMBROFIX	6790-58-5	0,20
	ETIL VANILLINA	121-32-4	0,15
	CICLAL C	68039-49-6	0,14
	ALFA DAMASCONA	24720-09-0	0,09
	FILBERTONA 10%/TEC		0,04
	OXANO 50%/TEC		0,02
	5,9-Dimethyl-9-hydroxy-decen-4-al	--	10,00
			100,00

Ejemplo 7

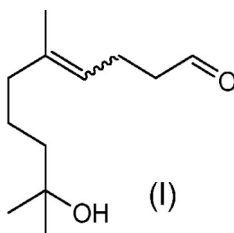
En la siguiente formulación de perfume, el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al o la mezcla descrita en el ejemplo 5, y el ciclohexal (Lyrat®) son ingredientes intercambiables. El 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al añade, como el ciclohexal, al cuerpo, difusividad y radiancia de la composición de fragancia.

5

AMBROFIX	6790-58-5	0,20
SALICILATO DE BENCILO	118-58-1	10,00
CASHMERAN	33704-61-9	0,90
CEPIONATO	24851-98-7	13,00
CICLAL C	68039-49-6	0,14
ALFA DAMASCONA	24720-09-0	0,09
GAMMA DECALACTONA	706-14-9	0,35
DIPROPILENGLICOL	25265-71-8	13,96
ETIL VAINILLINA	121-32-4	0,15
FILBERTONA 10%/TEC		0,04
FLORHIDRAL	125109-85-5	1,00
FLORYMOSS	681433-04-5	9,00
GEORGYWOOD	185429-83-8	7,50
INDOLENO 50%/ACEITE DE RICINO		0,20
ISOEUGENOL ACETATO CRISTAL	93-29-8	0,90
ALFA ISORALDEÍNA CETONA	1335-46-2	4,50
NEOCASPIRENO EXTRA	89079-92-5	0,25
NIRVANÓLIDO	329925-33-9	15,00
OXANO 50%/TEC		0,02
MELOCOTÓN PURO	104-67-6	0,30
SERENÓLIDO	477218-42-1	9,00
5, 9-Dimetil-9-hidroxi-decen-4-al		10,00
TROPIONAL	1205-17-0	3,50
		100,00

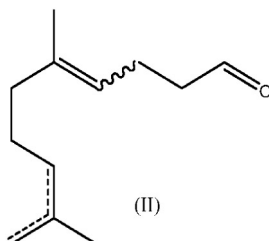
REIVINDICACIONES

1. Compuesto 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al, que tiene la fórmula (I)



2. Compuesto, según la reivindicación 1, en el que del 50 al 70% en peso está en la forma E y del 30 al 50% en peso está en la forma Z.

3. Composición de perfume que comprende un compuesto de fórmula (I), según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y un compuesto de fórmula (II)



- que comprende una mezcla isomérica de (E/Z)-5,9-dimetildeca-4,8-dienal y (E/Z)-5,9-dimetildeca-4,9-dienal.

4. Mezcla de perfume, según la reivindicación 3, en la que la proporción (peso/peso) de compuesto (I) a compuesto (II) es de 99:1, más particularmente de 99,1 a 0,9; de 99,2 a 0,8; de 99,3 a 0,7; de 99,4 a 0,6; de 99,5 a 0,5; de 99,6 a 0,4; de 99,7 a 0,3; de 99,8 a 0,2; de 99,9 a 0,1; de 99,95 a 0,05 o de 99,99 a 0,01.

5. Composición de perfume que comprende un compuesto, según la reivindicación 1 o 2.

6. Composición de perfume que comprende un compuesto, según la reivindicación 1 o 2, o una mezcla de perfume, según la reivindicación 3 o 4, y uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que comprende 2-ciclohexiliden-2-fenilacetnitrilo; 4-(octahidro-4,7-metano-5H-inden-5-ilideno)butanal; 4-metil-2-(2-metilpropil)tetrahidro-2H-piran-4-ol y 2-(2-hexil-3-oxociclopentil)acetato de metilo.

7. Composición de perfume, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en la que el compuesto o la mezcla de perfumes está presente en dicha composición en una cantidad del 1 al 30% en peso basado en el peso total de dicha composición de perfume.

8. Composición de perfume de muguet, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7.

9. Composición de perfume, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, que comprende, como mínimo, un ingrediente de perfume adicional.

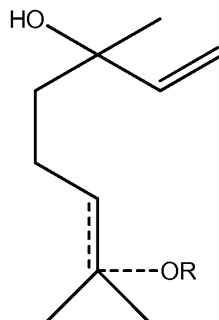
10. Composición para el cuidado personal o para el cuidado del hogar o una composición de fragancia fina que comprende un compuesto, según las reivindicaciones 1 o 2, una mezcla de perfume, según la reivindicación 3 o 4, o una composición de perfume, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9.

11. Compuesto, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2; una mezcla de perfume, según la reivindicación 3 o 4; una composición de perfume, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, o un producto para el cuidado personal o doméstico o una fragancia fina, según la reivindicación 10, que comprende un antioxidante.

12. Procedimiento para proporcionar una nota de olor muguet a una composición de perfume o un producto para el cuidado personal o doméstico o una fragancia fina, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de añadir a la misma un compuesto, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, o una mezcla de perfume, según la reivindicación 3 o 4.

13. Procedimiento para preparar 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I) a partir de una mezcla de reacción, que comprende la etapa de proporcionar la mezcla de reacción en una forma sustancialmente libre de cualquier ácido o base y destilar la mezcla 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al a partir de una mezcla de reacción.

- 5 14. Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que la mezcla de reacción se prepara haciendo reaccionar un alcohol alílico de la fórmula



- 10 dietilenglicol diviniléter o trietilenglicol diviniléter en presencia de un catalizador de ácido o metálico, a presión atmosférica y una temperatura en un intervalo que abarca desde la temperatura ambiente hasta 200°C, en la que,

----- es un enlace doble o un enlace sencillo, y

- 15 ----OR es un grupo hidroxilo o un grupo hidroxilo protegido, tal como un acetato, éter silílico o acetal mixto, siempre que ----OR esté presente sólo cuando ----- sea un enlace sencillo.

15. Procedimiento para formar 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I), comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 20 I) hacer reaccionar hidroxilinalol (3) con etil vinil éter en ácido en una atmósfera de gas inerte de 1 a 100 bar, y a una temperatura de (-)10-200 grados centígrados, para formar una mezcla de reacción que comprende acetales;
 II) acidificar la mezcla de reacción enfriada desde (-)20 a 40 grados centígrados y a presión atmosférica para hidrolizar dichos acetales;
 25 III) neutralizar la mezcla de reacción en una base antes de ajustar el pH de la mezcla de reacción a un pH ligeramente ácido de 2 a 7, para producir el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I); y opcionalmente
 IV) destilar la mezcla de reacción para aislar el 5,9-dimetil-9-hidroxi-decen-4-al (I) puro.

- 30 16. Utilización de un compuesto de fórmula (I), según la reivindicación 1 o 2, o una mezcla de perfume, según la reivindicación 3 o 4, como sustituto de ciclohexal.

17. Composición de perfume que comprende un compuesto de fórmula (I), según la reivindicación 1 o 2, o una mezcla de perfume, según la reivindicación 3 o 4, en la que la composición está libre de ciclohexal.

- 35 18. Artículo perfumado, perfumado con un compuesto de fórmula (I), según la reivindicación 1 o 2, o con una mezcla de perfume, según la reivindicación 3 o 4.

19. Artículo perfumado, según la reivindicación 18, seleccionado entre el grupo que comprende una fragancia fina o un producto para el cuidado personal o doméstico.