

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 062**

51 Int. Cl.:

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2011 PCT/EP2011/066951**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2012 WO12045646**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2011 E 11763660 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2624811**

54 Título: **Derivados de benzodioxol como odorizantes acuosos**

30 Prioridad:

04.10.2010 EP 10186421

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

07.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HUBOUX, ALEXANDRE;
GAUDIN, JEAN-MARC;
MILLET, PASCAL y
ROBIEUX, FABRICE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 641 062 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

Derivados de benzodioxol como odorizantes acuosos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se refiere a una nueva clase de derivados de benzodioxol los cuales son particularmente útiles como ingredientes perfumantes. Por lo tanto, después de lo que se menciona en el presente documento, la presente invención también comprende los compuestos de la invención como una parte de la composición perfumante o de un producto perfumante para el consumidor.

Técnica anterior

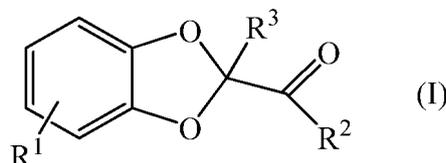
10 De acuerdo con el mejor conocimiento de los inventores, los compuestos que responden a fórmula (I) en el presente documento posteriormente son todos nuevos compuestos químicos, con la excepción de la 1-[5-(1,1-dimietil)-2-metil-1,3-benzodioxol-2-il]-etanona (véase J. A. C. S. 1994, 116, 6713, descrito como un compuesto químico simple), la 1-(4-metoxi-2-metil-1,3-benzodioxol-2-il)-etanona (véase J. A. C. S. 1991, 113, 8005, descrita como un compuesto químico simple y la 1-(5-metoxi-2-metil-1,3-benzodioxol-2-il)-etanona (véase J. A. C. S. 1994, 116, 6713, descrito como un compuesto químico simple). Sin embargo, ninguna de las descripciones del arte previo que se refieren a tales compuestos sugieren o anticipan las propiedades organolépticas, y su utilidad, de los compuestos de fórmula (I).

20 De acuerdo con el mejor conocimiento de los inventores, los análogos más cercanos conocidos en la perfumería y que pertenecen a la misma familia olfativa amplia son los derivados de la 2H,4H-1,5-benzodioxepin-3-ona (véase por ejemplo los documentos US 3584002 o 3799892 o EP 902024 u 1136841) que tiene de cualquier manera una estructura muy diferente. Una vez más, estos documentos del arte previo no reportan o sugieren ninguna propiedad organoléptica de los compuestos de fórmula (I), o cualquier uso de los compuestos en el campo de la perfumería.

25 Las sustancias químicas odorizantes de ahora que proporcionan notas del olor del tipo del ozono/acuoso son extremadamente raras y de muy alto interés para la técnica de la perfumería. Por lo tanto existe una necesidad de nuevos odorizantes acuosos que proporcionen una paleta incrementada de tonalidades del olor.

Descripción de la invención

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que un compuesto de fórmula



30 en forma de cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en la que R¹ representa un sustituyente del anillo de benceno y es un átomo de halógeno o un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, alcoxi o alqueniiloxi C₁₋₈, lineal, ramificado o cíclico;

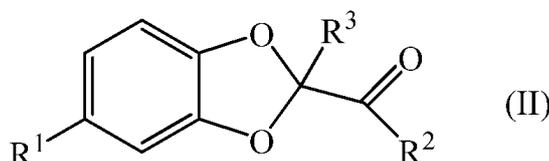
R² representa un grupo alquilo de C₁₋₃; y

R³ representa un átomo de hidrogeno o un grupo de metilo o etilo;

puede utilizarse como un ingrediente perfumante, por ejemplo para impartir notas de olor del tipo acuoso/ozono.

35 Por razones de claridad, por la expresión "R¹ representa un sustituyente del anillo de benceno", o semejantes, se entiende el significado normal entendido por una persona experta en la materia, es decir que el grupo puede estar unido al anillo de benceno en cualquiera de las posiciones disponibles, es decir en la posición orto o meta de un átomo de oxígeno o la porción de benzodioxol. Por razones de claridad, por la expresión "lineal, ramificado o cíclico" se entiende que el R¹ puede estar en la forma por ejemplo, de un grupo lineal o también puede estar en la forma de una mezcla del tipo de las topologías, por ejemplo un R¹ específico puede comprender una porción lineal y una porción cíclica, a menos que una limitación específica para solamente un tipo sea mencionada.

40 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, los compuestos (I) son de fórmula



en la que R¹, R² y R³ son como se definieron en la fórmula (I).

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) o (II) son aquellos en los que R¹ representa un sustituyente del anillo del benceno y es un átomo de bromo o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi o alqueniloxi C₁₋₆, lineal, ramificado o cíclico.

5 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) o (II) son aquellos en los que R¹ representa un sustituyente del anillo de benceno o es un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo o alcoxi de C₁₋₆, lineal o ramificado o representa un grupo alquilo, alquenilo o metilcicloalquilo de C₅₋₆ (es decir cicloalquilo-CH₂), cíclico.

10 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) o (II) son aquellos en los que R¹ representa un sustituyente del anillo del benceno y es un grupo alquilo o alquenilo de C₁₋₆, lineal o ramificado o representa un grupo de alquilo, alquenilo o metilcicloalquilo (es decir CH₂-cicloalquilo), cíclico, C₅₋₆.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) o (II) son aquellos en los que R¹ representa un sustituyente del anillo de benceno y es un grupo alquilo, alquenilo, alcoxi o alqueniloxi C₁₋₆, lineal o ramificado.

15 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) o (II) son aquellos en los que R¹ representa un sustituyente del anillo de benceno y es un grupo alquilo o alquenilo de C₁₋₆, lineal o ramificado. Alternativamente el R¹ representa un grupo alquilo o alquenilo de C₃₋₆, lineal o ramificado. Los ejemplos no limitantes de tal grupo R¹ son el propilo, iso-propilo, terc-butilo, iso-butilo, sec-butilo, n-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, terc-pentilo, o n-hexilo o prop-1-enilo o hex-2-enilo.

20 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) son aquellos en los que R² representa un grupo metilo o etilo. En particular R² representa un grupo metilo.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) son aquellos en los que R³ representa un átomo de hidrogeno o un grupo metilo.

25 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) son compuestos C₁₀-C₁₅, o incluso son compuestos C₁₂-C₁₄.

Los compuestos de fórmula (I) son todos compuestos nuevos y por lo tanto son otro objeto de la presente invención, excepto la 1-[5-(1,1-dimetiletil)-2-metil-1,3-benzodioxol-2-il]-etanona, 1-(4-metoxi-2-metil-1,3-benzodioxol-2-il)-etanona y 1-(5-metoxi-2-metil-1,3-benzodioxol-2-il)-etanona como se describió anteriormente.

30 Como un ejemplo específico de los compuestos de la invención, se puede citar, como un ejemplo no limitante la 1-(5-isopropilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona que posee un olor que tiene una nota acuosa/ozónica y una nota floral, del tipo de las lilas del valle-anísico. La combinación de las notas acuosa y floral es muy inusual en la técnica de la perfumería y vuelve al compuesto totalmente más interesante. Cuando el compuesto es comparado con su análogo más cercano en la familia de la 2H,4H-1,5-benzodioxepin-3-ona, especialmente la 7-isopropil-2H,4H-1,5-benzodioxepin-3-ona, el compuesto de la presente invención se distingue por sí mismo por la presencia de la nota floral, ausente en el compuesto del arte previo.

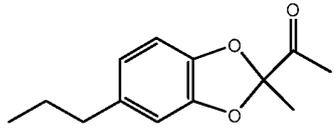
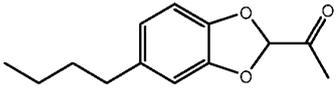
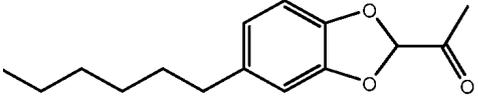
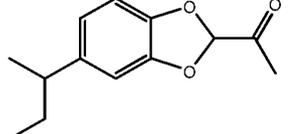
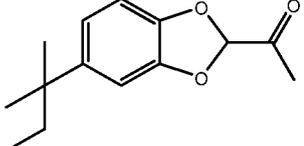
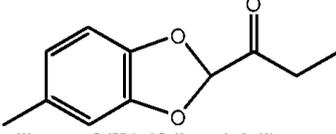
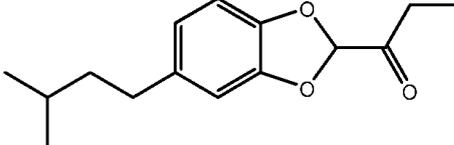
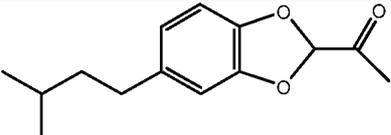
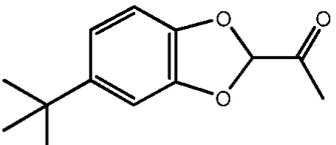
35 Como otro ejemplo, se puede citar 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona la cual, como los compuestos anteriores, también posee una mezcla de una nota acuosa/ozónica y una nota floral de hierba fresca (lila del valle). Sin embargo, el compuesto también tiene una nota aldehídica. El olor del compuesto recuerda el de una mezcla de ciclosal (Artcander N° 758, conocido como el ingrediente floral) y el 3-(3-isopropil-1-fenil)butanal (conocido como el ingrediente acuoso). Cuando el compuesto es comparado con su análogo más cercano en la familia de la 2H,4H-1,5-benzodioxepin-3-ona, especialmente la 7-propil-2H,4H-1,5-benzodioxepin-3-ona, el compuesto de la presente invención se distingue por sí mismo por la presencia de la nota floral, ausente en el compuesto del arte previo.

40 Como un ejemplo adicional, se puede citar la 1-(5-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona que posee un olor extremadamente substancioso y muy poderoso que tiene una dualidad ozónica y balsámica inusual. El olor es una mezcla de notas del tipo del pepino, ozónicas y notas cinámicas, balsámicas, también con un aspecto de aldehído. Cuando el compuesto es comparado con su análogo más cercano en la familia de 2H,4H-1,5-benzodioxepin-3-ona, especialmente la 7-pentil-2H,4H-1,5-benzodioxepin-3-ona, el compuesto de la presente invención se distingue por sí mismo por la presencia de la nota balsámica, ausente en el compuesto del arte previo.

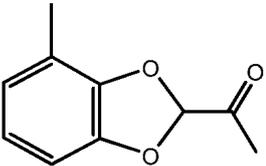
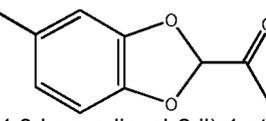
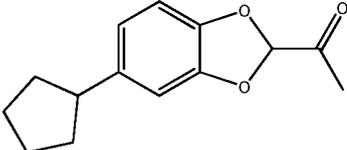
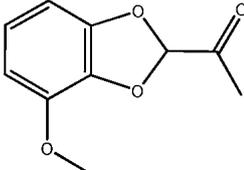
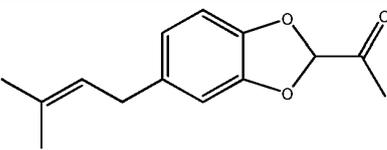
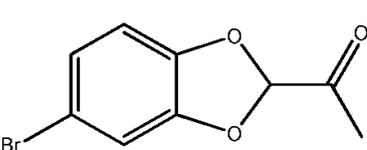
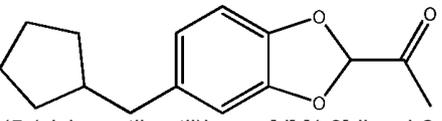
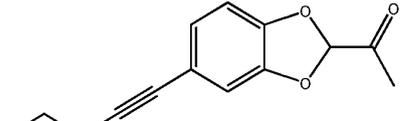
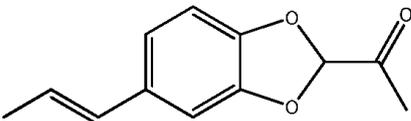
45 Como otros ejemplos específicos, pero no limitantes, de los compuestos de la invención, se pueden citar los siguientes que se mencionan en la Tabla 1:

50

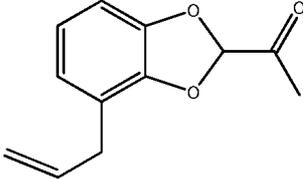
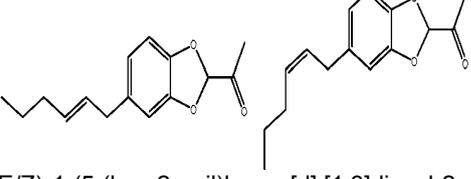
Tabla 1: Compuestos de la invención y sus propiedades del olor

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 <p>1-(2-metil-5-propilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas marina, de ozono, de ostra y aldehídica
 <p>1-(5-butilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Una nota de sandía, ozónica muy limpia, con un aspecto grasoso. Olfativamente entre la 1-(5-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona descrita anteriormente y la 1-(5-ciclopentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona descrita posteriormente.
 <p>1-(5-hexilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas de aldehídos, ozónicas, lechosas
 <p>1-(5-sec-butilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas ozónica y floral
 <p>1-(5-terc-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas acuosas, de flores dulces y ligeramente grasosas.
 <p>1-(5-metilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)propan-1-ona</p>	Notas acuosas y florales
 <p>1-(5-isopentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)propan-1-ona</p>	Notas acuosas y lechosas
 <p>1-(5-isopentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas de ozono y grasosas
 <p>1-(5-terc-butil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona</p>	Notas multiodorizantes del tipo del melón, de sal marina, ozónica, y posee también un aspecto grasoso/aldehídico limpio

(continuación)

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 <p>1-(4-metil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona</p>	Acuosa, de alga, de cangrejo, típicamente de agua marina, con una subnota floral
 <p>1-(5-metil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona</p>	Notas acuosas, lechosas
 <p>1-(5-ciclopentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas de durazno/frutales de una dualidad ozónica-lactónica. Tal dualidad es única en la paleta del fabricante de perfumes
 <p>1-(4-metoxibenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas de ozono, marinas, lactónicas
 <p>1-(5-(3-metilbut-2-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas acuosas, de ozono, florales, de aldehído
 <p>1-(5-bromobenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas de ostra, acuosas, de alga
 <p>1-(5-(ciclopentilmetil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas ozónicas, lactónicas, aldehídicas, grasosas
 <p>1-(5-(pent-1-inil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas ozónicas, de algas, acuosas
 <p>(E)-1-(5-(prop-1-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas acuosas, de pescado, ligeramente lechosas, grasosas

(continuación)

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
il)etanona	
 <p data-bbox="199 571 622 600">1-(4-ailbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas ozónicas, de alga marina
 <p data-bbox="199 795 678 837">(E/Z)-1-(5-(hex-2-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona</p>	Notas acuosas, de ostra, ozónicas, de aldehído, ligeramente grasosas

Como se puede apreciar por las descripciones del olor anteriores, los compuestos de la invención, además de las notas acuosas/del ozono, también tienen notas o aspectos de los tipos floral, balsámico y/o de grasa-aldehído.

De acuerdo con una realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (I) son la 1-(5-isopropilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona, 1-(5-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(2-metil-5-propilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-butilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-hexilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-terc-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-terc-butil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona, 1-(5-ciclopentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-(3-metilbut-2-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-(ciclopentilmetil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, (E)-1-(5-(prop-1-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, (E/Z)-1-(5-(hex-2-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona o 1-(4-metil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

En particular tales compuestos son 1-(5-isopropilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona, 1-(5-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(2-metil-5-propilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, (E)-1-(5-(prop-1-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, (E/Z)-1-(5-(hex-2-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona o 1-(5-butilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona.

Como se mencionó anteriormente, la invención se refiere al uso de un compuesto de la fórmula (I) como un ingrediente perfumante. En otras palabras, se refiere a un método para conferir, mejorar, actualizar o modificar las propiedades del olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, tal método comprende añadir a la composición o artículo una cantidad efectiva de al menos un compuesto de la fórmula (I). Por "uso de un compuesto de la fórmula (I)" se va a entender en el presente documento también el uso de cualquier composición que contenga un compuesto (I) y el cual puede ser empleado ventajosamente en la industria de la perfumería.

Dichas composiciones, las cuales pueden emplearse ventajosamente como ingredientes perfumantes, también son un objeto de la presente invención.

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

- i) como un ingrediente perfumante, al menos un compuesto de la invención como se definió anteriormente;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y
- iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

Por "vehículo de perfumería" se entiende en el presente documento un material que es prácticamente neutral desde un punto de vista de la perfumería, es decir que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes. El vehículo también puede ser un líquido o un sólido.

Como un vehículo líquido se puede citar, como un ejemplo no limitante, un sistema emulsionante, es decir un sistema de un solvente y un agente tensoactivo, o un solvente utilizado comúnmente en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza del tipo de los solventes utilizados comúnmente en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se pueden citar como ejemplos no limitantes los solventes tales como el dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, los cuales son los utilizados más comúnmente. Para las composiciones que comprenden tanto un vehículo de perfumería como una base de perfumería, otros vehículos de perfumería adecuados, que aquellos especificados previamente,

también pueden ser el etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como aquellas conocidas bajo la marca registrada Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres de los éteres de glicol tales como aquellos conocidos bajo la marca registrada Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

5 Como vehículos sólidos se pueden citar, como ejemplos no limitantes, gomas o polímeros absorbentes, o incluso materiales de encapsulación. Los ejemplos de tales materiales pueden comprender materiales plastificantes y formadores de una pared, tales como mono, di o trisacáridos, almidones, naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, proteínas o pectinas, o todavía los materiales citados en los textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungs- und Geliermittel in
10 Lebensmitteln, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburgo, 1996. La encapsulación es un proceso bien conocido para una persona experta en la materia, y puede ser efectuada, por ejemplo, utilizando las técnicas tales como secado por rociado, aglomeración o aún extrusión; o consiste en una encapsulación de recubrimiento, incluyendo la coacervación y una técnica de coacervación compleja.

15 Por "base de perfumería" se entiende en el presente documento una composición que comprende al menos un co-ingredientes perfumante.

Dicho co-ingredientes perfumante no es de la fórmula (I). Además, por "co-ingredientes perfumante" se entiende en el presente documento un compuesto que es utilizado en una preparación perfumante o una composición para impartir un efecto hedónico. En otras palabras tal co-ingredientes, que va a ser considerado que es un perfumante, debe ser reconocido por una persona experta en la materia como uno que es capaz de impartir o modificar de una manera
20 positiva o agradable el olor de una composición, y no solo como uno que tiene un olor.

La naturaleza y el tipo de los co-ingredientes perfumantes presentes en la base no garantizan una descripción más detallada en el presente documento, la cual en cualquier caso podría ser no exhaustiva, la persona experta es capaz de seleccionar entre ellos con base en su conocimiento general y de acuerdo con el uso o aplicación propuesto y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes que pertenecen a las
25 clases químicas tan variadas como los alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenosos o sulfurados y aceites esenciales, y los co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos co-ingredientes son listados en cualquier caso en los textos de referencia tales como el libro por S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, EUA, o sus versiones más recientes, o en otros trabajos de una naturaleza semejante, así como en la literatura abundante de patentes en el campo de la perfumería. También se entiende que los co-
30 ingredientes también pueden ser compuestos que se sabe que liberan de una manera controlada varios tipos de compuestos perfumantes.

Por "adyuvante de perfumería" se entiende en el presente documento un ingrediente capaz de impartir un beneficio añadido adicional tal como un color, una resistencia a la luz particular, una estabilidad química, etc. Una descripción
35 detallada de la naturaleza y el tipo del adyuvante utilizado comúnmente en las bases perfumantes no puede exhaustivo, pero tiene que ser mencionado que los ingredientes ya son bien conocidos por una persona experta en la materia.

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

Es útil mencionar en el presente documento que la posibilidad de tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de un compuesto de la fórmula (I) es importante que se haga posible que el fabricante de los perfumes prepare acordes, perfumes, que posean la tonalidad del olor de varios compuestos de la invención,
45 creando así nuevas herramientas para su trabajo.

Por razones de claridad, también se entiende que cualquier mezcla que resulte directamente de una síntesis química, por ejemplo un medio de la reacción sin una purificación adecuada, en la cual el compuesto de la invención podría estar involucrado como un producto de partida, intermedio o final, podría no ser considerada como una
50 composición perfumante de acuerdo con la invención porque la mezcla no provee el compuesto inventivo en una forma adecuada para perfumería. Así, las mezclas de reacción impurificadas generalmente son excluidas de la presente invención a menos que se especifique de otra manera.

Además, el compuesto de la invención también puede utilizarse ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, es decir, la perfumería fina o funcional, para impartir o modificar positivamente el olor de un producto para el consumidor en el cual tal compuesto (I) se añade. En consecuencia, un producto perfumante para
55 el consumidor que comprende:

- (i) como un ingrediente perfumante, al menos un compuesto de la fórmula (I), como se definió anteriormente; y
- (ii) una base de perfumería para el consumidor;

también es un objeto de la presente invención.

El compuesto de la invención puede ser añadido como tal o como una parte de la composición perfumante de la invención.

5 Por razones de claridad, se tiene que mencionar que, por "producto perfumante para el consumidor" se entiende un producto para el consumidor que se espera que suministre al menos un efecto perfumante, en otras palabras el mismo es un producto perfumado para el consumidor. Por razones de claridad, se tiene que mencionar que, por "base de perfumería para el consumidor" se entiende en el presente documento formulación funcional, así como agentes beneficiosos opcionalmente adicionales, que corresponden a un producto para el consumidor que es compatible con los ingredientes perfumantes y se espera que suministren un olor agradable a la superficie a la cual a la misma es aplicada (por ejemplo, la piel, el cabello, los textiles, o las superficies del hogar). En otras palabras, un producto perfumante para el consumidor de acuerdo con la invención comprende formulación funcional, así como agentes benéficos opcionalmente adicionales, que corresponden al producto para el consumidor, deseado, por ejemplo un detergente o un refrescante del medio ambiente, y una cantidad efectiva olfativa de al menos un compuesto de la invención.

15 La naturaleza y el tipo de los constituyentes de la base de perfumería para el consumidor no garantizan una descripción más detallada en el presente documento, la cual, en cualquier caso podría no ser exhaustiva, la persona experta es capaz de seleccionarlas con base en su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado del producto.

20 Los ejemplos no limitantes de las bases de perfumería adecuadas para el consumidor pueden ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia, o una loción para después de afeitar; un producto para el cuidado de las telas, tal como un detergente líquido o sólido, un ablandador de las telas, un agente refrescante de las telas, agua para las planchas, un papel, o un blanqueador; un producto para el cuidado del cuerpo, tal como un producto para el cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación colorante o un pulverizador del cabello), una preparación cosmética (por ejemplo una crema de día o un desodorante o antitranspirante), o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo, un jabón perfumado, una espuma para el baño o para la ducha, un aceite o un gel, o un producto higiénico); un producto para el cuidado del medio ambiente, tal como un agente refrescante del medio ambiente o un refrescante del medio ambiente pulverizado "listo para su uso"; o un producto para el cuidado del hogar, tal como una toallita, un detergente para platos o un detergente para superficies duras.

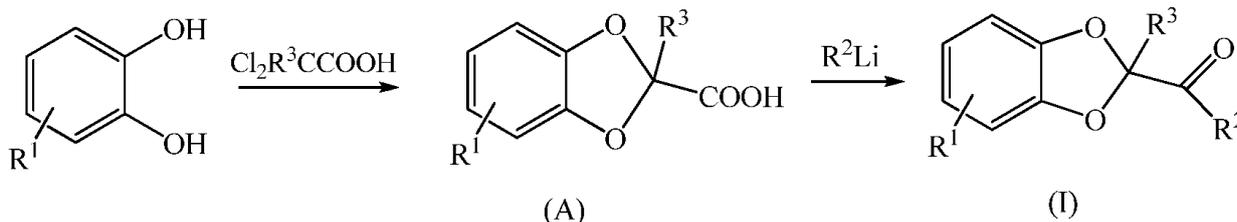
30 Algunas de las bases de los productos para el consumidor mencionadas anteriormente pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de modo que el mismo puede ser necesario proteger este último de la descomposición prematura, por ejemplo por la encapsulación o por la unión química a otra sustancia química que es adecuada para liberar el ingrediente de la invención durante un estímulo externo adecuado, tal como una enzima, la luz, el calor o un cambio de pH.

35 Las proporciones en las cuales los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser incorporados en los diversos artículos o composiciones mencionados anteriormente pueden variar dentro de una gama amplia de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo que va a ser perfumado y del efecto organoléptico deseado así como de la naturaleza de los co-ingredientes en una base dada cuando los compuestos de acuerdo con la invención son mezclados con los co-ingredientes perfumantes, los solventes o los aditivos que son utilizados comúnmente en la técnica.

40 Por ejemplo, en el caso de las composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden del 0,05 % hasta un 10 % en peso, o aún mayores, de los compuestos de la invención basado en el peso de la composición en la cual los mismos son incorporados. Las concentraciones inferiores que estas, tales como del orden del 0,01 % hasta un 5 % en peso, pueden ser utilizadas cuando estos compuestos son incorporados en los artículos perfumados, el porcentaje está relacionado con el peso del artículo.

45 Los compuestos de la invención pueden ser preparados de acuerdo con un método como se describió en los ejemplos y se resume en el Esquema de reacción 1 que se da en el presente documento posteriormente:

Esquema de reacción 1: Método sintético para los compuestos de la fórmula (I)



en el que R¹, R² y R³ tienen el mismo significado como se proporcionó en la fórmula (I).

Los compuestos intermedios del ácido carboxílico (A) también son nuevos compuestos con la excepción del ácido 4-metoxi-1,3-benzodioxol-2-carboxílico (véase el documento JP 2002068908 - compuestos agroquímicos), el ácido 5-metil-1,3-benzodioxol-2-carboxílico (véase J. Med. Chem., 1965, 8, 81) y el ácido 4-metil-1,3-benzodioxol-2-carboxílico (véase J. Agric. & Food Chem., 2002, 50, 4554), y también son otro objeto de la presente invención como un compuesto intermedio para la preparación de sustancias químicas útiles. Los ácidos carboxílicos particulares son aquellos requeridos para la preparación de las sustancias químicas de la fórmula (I) citadas anteriormente de manera específica.

Ejemplos

La invención se describirá ahora con detalle adicional por medio de los siguientes ejemplos, en donde las abreviaturas tienen el significado usual en la técnica, las temperaturas están indicadas en grados centígrados (°C); los datos espectrales de RMN fueron registrados en CDCl₃ (si no se establece de otra manera) con una máquina de 360 a 400 MHz para ¹H y ¹³C, los desplazamientos químicos δ están indicados en ppm bajo con respecto a TMS como el estándar, las constantes de unión J son expresadas en Hz.

Ejemplo 1

Síntesis de los compuestos de la fórmula (I)

1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-etanona

Primera etapa – Una suspensión de carbonato de potasio (69,1 g, 0,500 mol), 4-propilcatecol (30,44 g, 0,200 mol) e yoduro de potasio (4,98 g, 0,0300 mol) en 150 ml de isobutanol se calienta a reflujo mientras que se añade el ácido dicloroacético (25,8 g, 0,200 mol) en 5 minutos. Una cantidad adicional del ácido (2,6 g, 0,020 mol) se añade en 1 minuto después de 3 horas a reflujo y la mezcla de la reacción se enfría a temperatura ambiente después de un total de 4,5 minutos. Se añaden 100 ml de metanol y se filtra la suspensión marrón oscura. Los sólidos fueron lavados con un total de 200 ml de metanol y el producto sin refinar se concentra. El sólido marrón resultante se recibe en 200 ml de agua y se extrae con tres porciones de 100 ml de éter. Se añaden 100 ml de éter a la fase acuosa y esta mezcla se acidifica mientras que se agita hasta pH 2. Las dos capas fueron separadas y la fase acuosa se extrae con 100 ml de éter. Las dos fases etéreas fueron combinadas, se lavan con 50 ml de agua y 50 ml de salmuera y se seca sobre MgSO₄. La filtración y la concentración dieron 35,5 g de un aceite. Este aceite se purifica por destilación al vacío (115-138 °C, 0,04 kPa) a través de una columna de ruta corta para dar un sólido que fue recristalizado a partir de 110 ml de heptano para dar 16,23 g (39 %) del ácido carboxílico.

Segunda etapa – Una solución del ácido carboxílico (13,19 g, 63,35 mmol) en 350 ml de THF se enfría a 0 °C mientras se añade una solución de metil litio (97 ml de una solución 1,6 M, 155 mmol) en 5 minutos (alternativamente, la sal de litio es formada por calentamiento con 1 equivalente de la suspensión de hidróxido de litio en tolueno a reflujo y algo de THF y 1 equivalente de metil litio es añadido a la sal resultante). La mezcla de la reacción se agita abajo de 0 °C durante unos 40 minutos adicionales y luego se transfiere en aproximadamente 5 minutos, por medio de una cánula, a un recipiente que contiene una mezcla que se está agitando rápidamente de HCl (17 g, 0,17 mol) en 500 ml de agua. Se añaden 150 g de cloruro de sodio con agitación seguido por 200 ml de heptano y las dos capas fueron separadas. La fase acuosa se extrae con dos porciones de 100 ml de heptano y las fases orgánicas combinadas se lavan con 100 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturada, 100 ml de salmuera y luego se secan con K₂CO₃. La filtración y concentración dieron 12,35 g de un aceite marrón el cual se purifica por cromatografía por desorción súbita sobre gel de sílice (elución con 4-2 % de tolueno/2-4 % de acetato de etilo/heptano seguido por 6-8 % de acetato de etilo/heptano) para dar 9,53 g de un aceite incoloro. Este aceite se purifica adicionalmente por destilación al vacío (125 °C, 0,15 kPa) en un horno de Kugelrohr para dar 8,87 g (68 %) de un aceite incoloro.

¹H RMN: 0,92 (t, J = 7, 3 H); 1,53-1,66 (m, 2 H); 2,28 (s, 3 H); 2,51 (t, J = 7, 2 H); 6,00 (s, 1 H); 6,67 (dd, J = 7, 1, 1 H); 6,72 (d, J = 1, 1 H); 6,77 (d, J = 7, 1 H).
¹³C RMN: 13,7 (c), 24,1 (c), 24,7 (t), 37,7 (t), 106,6 (d), 108,3 (d), 109,2 (d), 121,8 (d), 137,4 (s), 144,7 (s), 146,7 (s), 200,6 (d).

1-(5-terc-butil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona

Se obtienen rendimientos del 54 % (1ª etapa) y del 27 % (2ª etapa) a partir del 4-terc-butilcatecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

¹H RMN: 1,28 (s, 9 H); 2,29 (s, 3 H); 6,00 (s, 1 H); 6,78 (d, J = 8, 1 H); 6,88 (dd, J = 8, 2, 1 H); 6,94 (d, J = 2, 1 H).
¹³C RMN: 24,1 (c), 31,6 (3c), 34,7 (s), 106,6 (2d), 107,9 (d), 118,6 (d), 144,3 (s), 146,1 (s), 146,7 (s), 200,4 (d).

1-(5-isopropilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

Se obtienen rendimientos del 47 % (1ª etapa) y 30 % (2ª etapa) a partir del 4-isopropilcatecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

¹H RMN: 1,21 (d, J = 6,9, 6 H); 2,28 (s, 3 H); 2,80-2,88 (m, 1 H); 5,98 (s, 1 H); 6,71 (dd, J = 8, 1,8, 1 H); 6,77 (d, J = 8, 1 H); 6,77 (d, J = 1,8, 1 H).
¹³C RMN: 24,1 (c), 24,2 (c, 2C), 33,9 (d), 106,6 (d), 107,2 (d), 108,3 (d), 119,8 (d), 143,8 (s), 144,6 (s), 146,8 (s), 200,5 (s).

5 **1-(5-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona**

Se obtienen rendimientos del 38 % (1ª etapa) y 16 % (2ª etapa) a partir del 4-pentilcatecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

10 ¹H RMN: 0,89 (t, J 7,2, 3 H); 1,25-1,36 (m, 4 H); 1,53-1,60 (m, 2 H); 2,27 (s, 3 H); 2,52 (t, J 7,7, 2 H); 6,00 (s, 1 H); 6,66 (dd, J = 8, 1, 1 H); 6,71 (d, J = 1,6, 1 H); 6,76 (d, J = 7,8, 1 H).
¹³C RMN: 14,0 (c), 22,5 (t), 24,0 (c), 31,4 (t), 31,4 (t), 35,6 (t), 106,6 (d), 108,3 (d), 109,1 (d), 121,7 (d), 137,6 (s), 144,7 (s), 146,7 (s), 200,4 (s).

1-(5-isopentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

Se obtienen rendimientos del 40 % (1ª etapa) y 36 % (2ª etapa) a partir del 4-(3-metilbutil)-catecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

15 ¹H RMN: 0,92 (d, J = 6,5, 6 H); 1,41-1,48 (m, 2 H); 1,51-1,60 (m, 1 H); 2,27 (s, 3 H); 2,48-2,55 (m, 3 H); 6,00 (s, 1 H); 6,58-6,7 (m, 2 H); 7,72 (d, J = 1,7, 1 H); 6,76 (d, J = 8,2, 1 H).
¹³C RMN: 22,5 (c), 24,0 (c), 27,5 (d), 33,5 (t), 41,0 (t), 106,5 (d), 108,3 (d), 109,1 (d), 121,6 (d), 137,7 (s), 144,6 (s), 146,7 (s), 200,4 (s).

1-(5-metilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)propan-1-ona

20 Se obtienen rendimientos del 30 % (1ª etapa) y 33 % (2ª etapa) a partir del 4-metilcatecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona, excepto por el uso del etil litio en lugar del metil litio.

25 ¹H RMN: 1,08 (t, J = 7,2, 3 H); 2,27 (s, 3 H); 2,65 (c, J = 7,2, 2 H); 6,02 (s, 1 H); 6,65 (d, J = 7,8, 1 H); 6,69 (s, 1 H); 6,73 (d, J = 7,8, 1 H).
¹³C RMN: 6,6 (c), 21,1 (c), 30,0 (t), 106,5 (d), 108,3 (d), 109,8 (d), 122,2 (d), 132,2 (s), 144,6 (s), 146,8 (s), 203,3 (s).

1-(5-isopentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)propan-1-ona

30 Se obtienen rendimientos del 40 % (1ª etapa) y 25 % (2ª etapa) a partir del 4-(3-metilbutil)-catecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona, excepto por el uso del etil litio en lugar del metil litio.

¹H RMN: 0,92 (d, J = 6,8, 6 H); 1,09 (t, J = 7,2, 3 H); 1,42-1,48 (m, 2 H); 1,51-1,60 (m, 1 H); 2,53 (m, 2 H); 2,66 (c, J = 7,2, 2 H); 6,02 (s, 1 H); 6,66 (dd, J = 8, 1,8, 1H); 6,71 (d, J = 1,8, 1 H); 6,75 (d, J = 8, 1 H).
¹³C RMN: 22,5 (c, 2C), 24,0 (c), 27,6 (d), 30,0 (t), 33,5 (t), 41,0 (t), 106,6 (d), 108,3 (d), 109,0 (d), 121,6 (d), 137,7 (s), 144,7 (s), 146,8 (s), 203,3 (s).

35 **1-(2-metil-5-propilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona**

Se obtienen rendimientos del 65 % (1ª etapa) y 12 % (2ª etapa) a partir del 4-propil-catecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para (1), excepto por el uso del ácido 2,2-dicloropropanoico en lugar del ácido dicloroacético.

40 ¹H RMN: 0,92 (t, J = 7,4, 3 H); 1,54-1,64 (m, 2 H); 1,71 (s, 3 H); 2,26 (s, 3 H); 2,5 (t, J = 7,5, 2 H); 6,64 (dd, J = 8, 1,7, 1 H); 6,67 (d, J = 1,7, 1 H); 6,72 (d, J = 8, 1 H).
¹³C RMN: 13,7 (c), 20,2 (c), 24,1 (c), 24,8 (t), 37,8 (t), 108,2 (d), 109,1 (d), 113,7 (s), 121,5 (d), 137,0 (s), 144,8 (s), 146,8 (s), 201,7 (s).

1-(5-butilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

45 Se obtienen rendimientos del 58 % (1ª etapa) y 27 % (2ª etapa) a partir del 4-butilcatecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

¹H RMN: 0,92 (t, J = 7,3, 3 H); 1,28-1,38 (m, 2 H); 1,51-1,58 (m, 2 H); 2,27 (s, 3 H); 2,53 (t, J = 7,7, 2 H); 5,99 (s, 1 H); 6,66 (dd, J = 7,9, 1,7, 1 H); 6,71 (d, J = 1,7, 1 H); 6,76 (d, J = 7,9, 1 H).
¹³C RMN: 13,9 (c), 22,2 (t), 24,0 (c), 33,8 (t), 35,4 (t), 106,6 (d), 108,3 (d), 109,1 (d), 121,7 (d), 137,6 (s), 144,7 (s), 146,7 (s), 200,4 (s).

50 **1-(5-hexilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona**

Se obtienen rendimientos del 92 % (1ª etapa) y 20 % (2ª etapa) a partir del 4-hexilcatecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

- 5 ¹H RMN: 0,87 (t, J = 6,9, 3 H); 1,26-1,33 (m, 6 H); 1,51-1,59 (m, 2 H); 2,27 (s, 3 H); 2,52 (t, J = 7,7, 2 H); 5,99 (s, 1 H); 6,66 (dd, J = 8, 1,6, 1 H); 6,71 (d, J = 1,6, 1H); 6,75 (d, J = 8, 1 H).
¹³C RMN: 14,1 (c), 22,6 (t), 24,0 (c), 28,9 (t), 31,7 (t), 31,7 (t), 35,7 (t), 106,6 (d), 108,3 (d), 109,1 (d), 121,7 (d), 137,6 (s), 144,6 (s), 146,7 (s), 200,4 (s).

1-(5-sec-butilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

Se obtienen rendimientos del 69 % (1ª etapa) y 30 % (2ª etapa) a partir del 4-sec-butilcatecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

- 10 ¹H RMN: 0,81 (t, J = 7,3, 3 H); 1,19 (d, J = 7,0, 3 H); 1,49-1,58 (m, 2 H); 2,29 (s, 3 H); 2,5-2,56 (m, 1 H); 6,00 (s, 1 H); 6,67 (dd, J = 8, 1,4, 1 H); 6,72 (d, J = 1,4, 1H); 6,77 (d, J = 8, 1 H).
¹³C RMN: 12,2 (c), 22,0 (c), 24,1 (c), 31,3 (t), 41,5 (d), 106,6 (d), 107,6 (d), 108,3 (d), 120,6 (d), 142,5 (s), 144,7 (s), 146,8 (s), 200,5 (s).

1-(5-terc-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

- 15 Se obtienen rendimientos del 70 % (1ª etapa) y 28 % (2ª etapa) a partir del 4-terc-pentilcatecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

- 20 ¹H RMN: 0,67 (t, J = 7,3, 3 H); 1,24 (s, 6 H); 1,59 (c, J = 7,3, 2 H); 2,29 (s, 3 H); 6,00 (s, 1 H); 6,78 (d, J = 8, 1, 1 H); 6,82 (dd, J = 8,1, 1,8, 1 H); 6,88 (d, J = 1,8, 1 H).
¹³C RMN: 9,1 (c), 24,1 (c), 28,7 (c), 28,7 (c), 37,0 (t), 37,9 (s), 106,6 (d), 107,1 (d), 107,9 (d), 119,4 (d), 144,3 (s), 144,5 (s), 146,7 (s), 200,5 (s), MS: 234 (6, M⁺), 191 (100), 162 (5), 134 (6), 105 (2), 77 (3), 43 (2).

1-(4-metil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona

Se obtienen rendimientos del 75 % (1ª etapa) y 30 % (2ª etapa) a partir del 3-metilcatecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

- 25 ¹H RMN: 2,25 (s, 3 H); 2,28 (s, 3 H); 6,00 (s, 1 H); 6,68-6,73 (m, 2 H); 6,76 (d, J = 7,6, 1 H).
¹³C RMN: 14,6 (c), 24,0 (c), 106,3 (d), 106,4 (d), 119,6 (s), 122,0 (d), 124,2 (d), 145,0 (s), 146,1 (s), 200,6 (s).

1-(5-Metil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona

Se obtienen rendimientos del 30 % (1ª etapa) y 55 % (2ª etapa) a partir del 4-metilcatecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

- 30 ¹H RMN: 2,27 (s, 3 H); 2,28 (s, 3 H); 5,99 (s, 1 H); 6,66 (d, J = 7,8, 1 H); 6,71 (s, 1 H); 6,75 (d, J = 7,8, 1 H).
¹³C RMN: 21,2 (c), 24,0 (c), 106,5 (d), 108,3 (d), 109,8 (d), 122,2 (d), 132,3 (s), 144,6 (s), 146,7 (s), 200,5 (d).

1-(5-ciclopentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

Se obtienen rendimientos del 54 % (1ª etapa) y 5 % (2ª etapa) a partir del 4-ciclopentil-catecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

- 35 ¹H RMN: 1,46-1,56 (m, 2 H); 1,61-1,72 (m, 2 H); 1,73-1,83 (m, 2 H); 1,98-2 (m, 2 H); 2,27 (s, 3 H); 2,87-2,96 (m, 1 H); 5,98 (s, 1 H); 6,73 (dd, J = 7,9, 1,7, 1 H); 6,76 (d, J = 7,9, 1 H); 6,78 (d, J = 1,7, 1 H).
¹³C RMN: 24,0 (c), 25,4 (t, 2C), 34,7 (t), 34,8 (t), 45,7 (d), 106,6 (d), 107,8 (d), 108,2 (d), 120,5 (d), 141,3 (s), 144,6 (s), 146,8 (s), 200,5 (s).

1-(5-(3-metilbut-2-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

- 40 Se obtienen rendimientos del 44 % (1ª etapa) y 32 % (2ª etapa) a partir del 4-(3-metilbut-2-enil)benzeno-1,2-diol (véase DE 102007055124) de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

- 45 ¹H RMN: 1,70 (s, 3 H); 1,74 (s, 3 H); 2,27 (s, 3 H); 3,26 (d, J = 7, 2 H); 5,28 (m, 1 H); 5,99 (s, 1 H); 6,67 (d, J = 7,6, 1 H); 6,71 (s, 1 H); 6,76 (d, J = 7,6, 1 H).
¹³C RMN: 17,8 (c), 24,0 (c), 25,7 (c), 34,0 (t), 106,6 (d), 108,4 (d), 109,1 (d), 121,6 (d), 123,0 (d), 132,8 (s), 136,5 (s), 144,8 (s), 146,8 (s), 200,5 (s).

1-(4-metoxibenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

Se obtienen rendimientos del 45 % (1ª etapa) y 32 % (2ª etapa) a partir del 3-metoxicatecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

^1H RMN: 2,31 (s, 3 H); 3,90 (s, 3 H); 6,04 (s, 1 H); 6,56 (d, J = 8,2, 2 H); 6,83 (t, J = 8,2, 1 H).
 ^{13}C RMN: 24,0 (c), 56,6 (c), 102,4 (d), 106,9 (d), 108,1 (d), 122,8 (d), 134,5 (s), 144,1 (s), 148,0 (s), 199,9 (s).

1-(5-bromobenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

5 Se obtienen rendimientos del 48 % (1ª etapa) y 24 % (2ª etapa) a partir del 4-bromocatecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

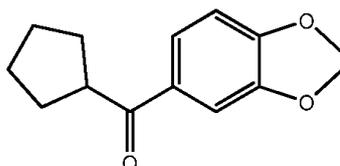
^1H RMN: 2,30 (s, 3 H); 6,07 (s, 1 H); 6,75 (d, J = 8, 1 H); 6,99-7,02 (m, 2 H).
 ^{13}C RMN: 24,1 (c), 107,2 (d), 109,9 (d), 112,6 (d), 113,9 (s), 125,1 (d), 146,2 (s), 147,7 (s), 199,5 (s), MS: 244 (11, M^+ 242 (12, M^+), 201 (99), 199 (100), 145 (10), 143 (11), 120 (10), 92 (7), 79 (3), 64 (6), 63 (21), 62 (8), 53 (6), 43 (11).

10 **1-(5-(pent-1-inil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona**

Una solución de la 1-(5-bromobenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona (4,13 g), yoduro de cobre (I) (0,16 g), pent-1-ino (2,32 g), cloruro de paladio y trifenilfosfina (1,19 g) y trietilamina (7 ml) en acetonitrilo (40 ml) se agita toda la noche a 50 °C. Luego se añadieron 100 ml de heptano y la capa orgánica se lava sucesivamente con una solución de HCl 2 M y tres veces con agua, se seca sobre MgSO_4 y se concentra. La mezcla de la reacción sin refinar se purifica por cromatografía por desorción súbita sobre gel de sílice (eluyente heptano/acetato de etilo 97/3) para dar 3,91 g (22 %) de un aceite incoloro.

15 ^1H RMN: 1,03 (t, J = 7, 3 H); 1,61 (tc, J = 7, 7, 2 H); 2,27 (s, 3 H); 2,35 (t, J = 7, 2 H); 6,02 (s, 1 H); 6,78 (d, J = 8, 1 H); 6,91 (d, J = 2, 1 H); 6,96 (dd, J = 8, 2, 1 H).
 ^{13}C RMN: 13,5 (c), 21,3 (t), 22,2 (t), 24,0 (c), 80,1 (s), 89,1 (s), 106,8 (d), 108,6 (d), 112,0 (d), 118,3 (s), 126,4 (d), 146,3 (s), 146,6 (s), 199,7 (s).

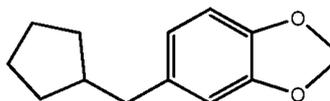
20 **1-(5-(ciclopentilmetil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona**



Etapa a): Ciclopentil(3,4-dimetoxifenil)metanona

25 Al ácido polifosfórico (76 g) se añade el 1,2-dimetoxibenceno (7,9 g, 0,057 mol) seguido por el ácido ciclopentanocarboxílico (9,8 g, 0,086 mol). La mezcla se agita a 60 °C durante 24 horas luego se enfría gradualmente hasta -5 °C y se apaga por la adición de 200 ml de hielo/agua seguido por 100 ml de éter. Después de agitación a temperatura ambiente durante 3 horas, las dos capas se separan y la fase acuosa se extrae con tres porciones de 100 ml de éter. Las dos fases etéreas se combinan, se lavan con 50 ml de NaOH y 50 ml de salmuera y se secan sobre MgSO_4 . La filtración y la concentración dieron 15,5 g de un aceite marrón oscuro. Este aceite se purifica por destilación al vacío (180-190 °C, 0,003 kPa) por medio de una columna de ruta corta para dar 11,8 g (88 %) de un sólido blanco.

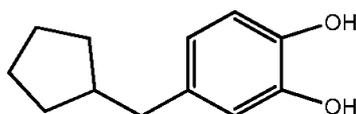
30 ^1H RMN: 1,61-1,79 (m, 4 H); 1,88-1,94 (m, 4 H); 3,69 (quint, J = 7,9, 1 H); 3,93 (s, 3 H); 3,95 (s, 3 H); 6,89 (d, J = 8,3, 1 H); 7,52-7,62 (m, 2 H).
 ^{13}C RMN: 26,4 (t), 30,3 (t), 45,9 (d), 56,0 (c), 56,1 (c), 110,0 (d), 110,7 (d), 122,9 (d), 130,2 (s), 149,0 (s), 153,0 (s), 201,5 (s).



Etapa b): 4-(ciclopentilmetil)-1,2-dimetoxibenceno

40 Una suspensión de la ciclopentil(3,4-dimetoxifenil)metanona (10,8 g, 0,046 mol), Pd/C húmedo (1 g) en 10 ml de ácido acético y 10 ml de acetato de etilo se coloca en un autoclave a 60 °C con 20 bares de hidrógeno durante 24 horas. La filtración sobre Celite® y la concentración dio 10 g de un aceite marrón claro. Este aceite se purifica por destilación al vacío (100-120 °C, 0,002 kPa) por medio de una ruta corta para dar 7,1 g (70 %) de un líquido incoloro.

45 ^1H RMN: 1,15-1,25 (m, 4 H); 1,50-1,75 (m, 4 H); 2,55 (d, J = 7,4, 2 H); 3,85 (s, 3 H); 3,87 (s, 3 H); 6,68-6,72 (m, 2 H); 6,76-6,79 (m, 1 H).
 ^{13}C RMN: 25,0 (t), 32,5 (t), 41,7 (t), 42,1 (d), 55,8 (c), 55,9 (c), 111,0 (d), 112,1 (d), 120,6 (d), 135,1 (s), 147,0 (s), 148,7 (s).

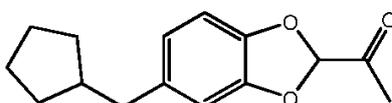


Etapa c): 4-(ciclopentilmetil)benzeno-1,2-diol

Una solución del 4-(ciclopentilmetil)-1,2-dimetoxibenceno (7,1 g, 0,032 mol) en 43 ml de ácido bromhídrico (al 48 % en agua) y 4 ml de ácido acético se calienta a 120 °C durante 24 horas. La mezcla de la reacción se enfría a temperatura ambiente y se apaga con 50 ml de una solución de NH₄Cl. La fase acuosa se extrae con tres porciones de 100 ml del éter. La fase etérea se lava con 50 ml de salmuera y se seca sobre MgSO₄. La filtración y concentración dieron 6,0 g (97 %) de un sólido color marrón.

¹H RMN: 1,10-1,18 (m, 2 H); 1,46-1,54 (m, 2 H); 1,56-1,71 (m, 4 H); 1,95-2,05 (m, 1 H); 2,47 (d, J = 7,4, 2 H); 5,54-5,71 (s am., 2 H); 6,58 (dd, J = 2,0, 8,1, 1 H); 6,69 (d, J = 2,0, 1 H); 6,75 (d, J = 8,1, 1 H).

¹³C RMN: 24,9 (t), 32,4 (t), 41,4 (t), 42,0 (d), 115,2 (d), 115,9 (d), 121,2 (d), 135,8 (s), 141,2 (s), 143,3 (s).



Etapa d): 1-(5-(ciclopentilmetil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

Se obtienen rendimientos del 40 % (1ª etapa) y 35 % (2ª etapa) a partir del 4-(ciclopentilmetil)benzeno-1,2-diol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

¹H RMN: 1,12-1,22 (m, 4 H), 1,52-1,63 (m, 4 H), 1,96-2,08 (m, 1 H), 2,29 (s, 3 H), 2,53 (d, J = 8,2, 1 H), 5,99 (s, 1 H), 6,66 (dd, J = 1,6, 7,9, 1 H); 6,71 (d, J = 1,5, 1 H); 6,76 (d, J = 7,9, 1 H).

¹³C RMN: 24,1 (c), 24,9 (t), 32,3 (t), 32,4 (t), 42,1 (d), 106,6 (d), 108,2 (d), 109,4 (d), 122,1 (d), 137,1 (s), 144,6 (s), 146,6 (s), 200,5 (s).

1-(5-(prop-1-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

3,4 g de 1-(5-alilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona y 68 mg (1 % en mol) en acetilacetato de rutenio (III) en 20 ml de o-xileno se agitan 2 días a 130 °C, luego se enfrían a temperatura ambiente. Después de la concentración del solvente in vacuo, el producto sin refinar se purifica por cromatografía por desorción súbita sobre gel de sílice para dar 1,3 g (38 %) de un aceite incoloro.

¹H RMN: 1,85 (dd, J = 7, 1,6, 3 H); 2,27 (s, 3 H); 6,01 (s, 1 H); 6,02-6,12 (dc, J = 15,8, 6,6, 1 H); 6,30 (dc, J = 15,8, 1,6, 1 H); 6,78 (m, 2 H); 6,92 (s, 1 H).

¹³C RMN: 18,3 (c), 24,0 (c), 105,6 (d), 106,7 (d), 108,5 (d), 120,6 (d), 124,6 (d), 130,3 (d), 133,2 (s), 145,7 (s), 147,2 (s), 200,1 (s).

1-(4-alilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

Se obtienen rendimientos del 51 % (1ª etapa) y 37 % (2ª etapa) a partir del 3-(alil)-catecol de acuerdo con el procedimiento típico descrito para la 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

¹H RMN: 2,27 (s, 3 H); 3,36 (d, J = 7, 2 H); 5,07 (m, 1 H); 5,10 (m, 1 H); 5,90-6,01 (s, 1 H); 6,02 (s, 1 H); 6,72 (d, J = 8, 1 H); 6,75 (dd, J = 8, 1,3, 1 H); 6,81 (dd, J = 8, 8, 1 H).

¹³C RMN: 24,0 (c), 33,5 (t), 106,4 (d), 107,0 (d), 116,2 (t), 121,8 (s), 122,2 (d), 123,2 (d), 135,4 (d), 144,7 (s), 146,4 (s), 200,4 (s).

1-(5-(hex-2-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona

Una solución de la 1-(5-alilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona (5 g), dicloruro de fenilmetilenobis(triciclohexilfosfina)rutenio (0,9 g) y pent-1-eno (5 g) en diclorometano (40 ml) se agita a temperatura ambiente. Después de 2 horas, un control por análisis de gc muestra 60 % de conversión, pero tres porciones adicionales de 5 g de pent-1-eno fueron añadidas durante el tiempo de la reacción (48 horas) hasta que se complementa la reacción. luego, la mezcla de la reacción se filtra sobre una columna corta de gel de sílice y se concentra in vacuo para remover el solvente. Finalmente, el producto sin refinar se purifica por cromatografía por desorción súbita sobre gel de sílice (eluyente heptano/acetato de etilo 95/5) para dar 0,8 g (19 %) de un aceite incoloro, identificado como una mezcla 85/15 E/Z.

Espectros de RMN para el isómero E

¹H RMN: 0,90 (t, J = 8, 3 H); 1,40 (m, 2 H); 2,00 (m, 2 H); 2,28 (s, 3 H); 3,25 (d, J = 5, 2 H); 5,50 (m, 2 H); 6,00 (s, 1 H); 6,68 (d, J = 8, 1 H); 6,73 (s, 1 H); 6,77 (d, J = 8, 1 H).

¹³C RMN: 13,7 (c), 22,6 (t), 24,1 (c), 34,6 (t), 38,7 (t), 106,6 (d), 108,4 (d), 109,2 (d), 121,8 (d), 128,7 (d), 132,2

(d), 135,8 (s), 144,9 (s), 146,8 (s), 200,4 (s).

Ejemplo 2

Preparación de una composición perfumante

Una composición perfumante para agua de colonia para mujer se prepara mezclando los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
Acetato de Isobornilo	10
Acetato de Bencilo	20
Aldehído hexilcinámico	10
Glicolato de alil amilo al 10 %*	12
Ambrox® ¹⁾ 10%*	10
Aceite esencial de bergamota	30
Citral	1
Cumarina	2
Cis-2-pentil-1-ciclopentanol	8
Dihidromircenol	40
Eugenol	24
Exaltolide® ²⁾	20
Farenal® al 10 %* ³⁾	10
(1-etoxietoxi)ciclododecano	20
Florol® ⁴⁾	10
Galaxolide® al 70%** ⁵⁾	56
Aceite esencial de Galbanum	2
Geraniol al 60%*	20
Hedione® HC ⁶⁾	24
3-(1,3-Benzodioxol-5-il)-2-metilpropanal	80
Hivernal® ⁷⁾	4
Iso E® Super ⁸⁾	40
Isobutilquinoleína al 10%*	2
Lilial® ⁹⁾	20
Linalol	25
Lylal® ¹⁰⁾	16
Aceite esencial de mandarina	8
Musgo cristalino	10
Muscetona	4
Muscenona ¹¹⁾ Delta	16
2-Noninoato de metilo al 10%*	2
Fenetilol	18
Cis-3-hexenol al 10%*	1
Para-cresol al 1%*	8
Aceite esencial de naranja	16
Salicilato de isobutilo	6
Salicilato de bencilo	240
Sandela® ¹²⁾	30
Sclareolate® ¹³⁾	50
2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído	1
Gamma undecalactona al 10%*	10
Vainillina al 10%*	4

(continuación)

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
(2,2-Dimetoxi-etil)benceno	6
Núcleo de Vertofix® ¹³⁾	54
	1000

* en dipropilenglicol
** en miristato de isopropilo

- 1) (-)-(8R)-8,12-epoxi-13,14,15,16-tetranorlabdano; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
- 2) pentadecanólido; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
- 3) 2,6,10-trimetil-9-undecenal; origen: Symrise, Alemania
- 4) tetrahidro-2-isobutil-4-metil-4(2H)-piranol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
- 5) 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-g-2-benzopirano; origen: International Flavors & Fragrances, EUA
- 6) metil cis-dihidrojasmonato; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
- 7) 3-(3,3/1,1-dimetil-5-indanil)propanal; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
- 8) 1-(octahidro-2,3,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; origen: International Flavors & Fragrances, EUA
- 9) 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza
- 10) 4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído; origen: International Flavors & Fragrances, EUA
- 11) 3-metil-(4/5)-ciclopentadecenona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
- 12) 5-(2,2,3-Trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza
- 13) (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato de propilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
- 14) metil cedril cetona; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza

La adición de 20 partes en peso del 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona a la composición descrita anteriormente impartió a esta última un aspecto acuoso, floral, agradable, mientras que la adición de la 7-propil-2H,4H-1,5-benzodioxepin-3-ona proporcionó solamente un efecto acuoso.

- 5 La adición de 20 partes en peso de la 1-(pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona a la composición descrita anteriormente impartió a esta última una connotación oriental con sus notas balsámicas, ozónicas.

La adición de 20 partes en peso de la 1-(5-isopropilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona a la composición descrita anteriormente alteró esta última hasta una connotación más anísica/pulvurenta así como a una nota acuosa.

- 10 La adición de 20 partes en peso de la 1-(5-butilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona proporcionó un efecto semejante que la adición de la 1-(5-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona.

La adición de 20 partes en peso de la 1-(5-ciclopentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona impartió una nota de durazno/ozónica y exaltó las notas cítricas de la fragancia original.

Ejemplo 3

Preparación de una composición perfumante

- 15 Una composición perfumante para un agua de colonia para hombre se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
Acetato de vetiverilo	130
Aladinate® ¹⁾	5
Aldehído C 12 al 10 %*	10
Aldehído de MNA al 10 %*	15
Ambrox® ²⁾	70
Antranilato de metilo al 10 %*	20
Aceite esencial de bergamota	450
Aceite esencial de cardamomo	5
Cashmeran® ³⁾	35
Aceite esencial de limón	100
Citronelol	50
Cumarina	60

ES 2 641 062 T3

(continuación)

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
Dihidromircenol	600
Aceite esencial de elemí	20
Aceite esencial de hinojo dulce	70
2-Metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-1-ol	25
Aceite esencial de Guayaco	20
Gamma Decalactona al 10 %*	25
Aceite esencial de geranio	10
Habanolide® ⁴⁾	250
Hedione® HC ⁵⁾	100
Helvetolide® ⁶⁾	50
Acetato de 1-fenilvinilo al 1 %* ⁷⁾	25
Iralia® ⁸⁾	100
Iso E® Super ⁹⁾	600
Isobutilquinoleína al 10 %*	30
Lilial® ¹⁰⁾	250
Aceite esencial de Nuez moscada	20
Muscenona Delta ¹¹⁾	50
Trans-1-(2,2,6-trimetil-1-ciclohexil)-3-hexanol ⁸⁾	50
Polysantol® ¹²⁾	20
Aceite esencial de rosas	10
Salicilato de amilo	40
Salicilato de cis-3-hexenol	160
Trimofix® ¹³⁾	90
2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído al 10 %*	25
Undecavertol® ¹⁴⁾	25
Vainillina	160
8,13:13,20-diepoxi-15,16-dinorlabdano al 10 %*	25
	3800

* en dipropilenglicol

** en miristato de isopropilo

1) acetato de (Z)-3-metil-2-hexenilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

2) (-)-(8R)-8,12-epoxi-13,14,15,16-tetranorlabdano; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

3) 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4-indenona; origen: International Flavors & Fragrances, EUA

4) pentadecenólido; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

5) cis-dihidrojasmonate de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

6) propanoato de (1S,1'R)-2-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxi]-2-metilpropilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

7) origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

8) mezcla de isómeros de metiliononas; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

9) 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; origen: International Flavors & Fragrances, EUA

10) 4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído; origen: International Flavors & Fragrances, EUA

11) 3-metil-(4/5)-ciclopentadecenona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

12) 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-2-ol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

13) 1-(2,6,10-Trimetil-1(2),5,9-ciclododecatrien-1-il)-1-etanona; origen: International Flavors & Fragrances, EUA

14) 4-metil-3-decen-5-ol; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza.

La adición de 50 partes en peso de 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona a la composición descrita anteriormente impartió a esta última una frescura acuosa así como un toque floral agradable haciendo a la composición más dispersable.

5 La adición de 50 partes en peso de 1-(5-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona a la composición descrita

ES 2 641 062 T3

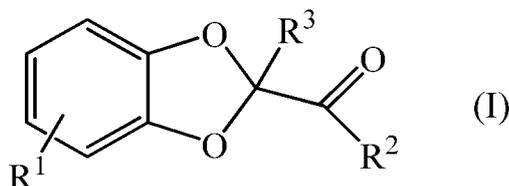
anteriormente impartió a esta última una nota acuosa y reforzó las notas de cumarina.

La adición de 50 partes en peso de 1-(5-isopropilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona a la composición descrita anteriormente impartió a esta última un aspecto floral reforzado pero muy fresco y de tipo acuoso.

5 La adición de 50 partes en peso de 1-(5-ciclopentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona impartió un giro femenino proporcionando su nota de durazno/ozónica típica.

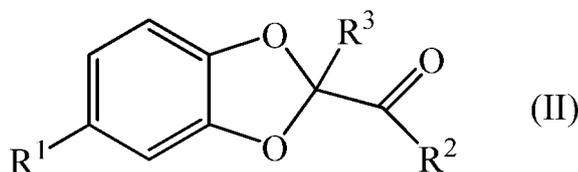
REIVINDICACIONES

1. Uso como ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula



5 en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en la que R¹ representa un sustituyente del anillo de benceno y es un átomo halógeno o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi o alqueniloxi C₁₋₈ lineal, ramificado o cíclico; R² representa un grupo alquilo C₁₋₃; y R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto (I) es de fórmula



10 en la que R¹, R² y R³ son como se definen en la reivindicación 1.

3. Uso de acuerdo con las reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** dichos compuestos (I) o (II) son aquellos en los que R¹ representa un sustituyente del anillo de benceno y es un átomo de bromo o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, o alqueniloxi C₁₋₆ lineal, ramificado o cíclico.

15 4. Uso de acuerdo con las reivindicación 1 o 2, en **caracterizado porque** R¹ representa un sustituyente del anillo de benceno y es un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo o alcoxi C₁₋₆, lineal o ramificado, o representa un grupo alquilo, alquenilo o metilcicloalquilo C₅₋₆, cíclico.

5. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** dicho R¹ representa un sustituyente del anillo de benceno y es un grupo alquilo o alquenilo C₁₋₆ lineal o ramificado.

20 6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** dicho R² representa un grupo metilo o etilo.

7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** dicho R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

25 8. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** dicho compuesto es 1-(5-isopropilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona, 1-(5-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(2-metil-5-propilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-butilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-hexilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-terc-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-terc-butil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona, 1-(5-ciclopentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-(3-metilbut-2-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-(ciclopentilmetil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, (E)-1-(5-(prop-1-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, (E/Z)-1-(5-(hex-2-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona o 1-(4-metil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona.

35 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** dicho compuesto es 1-(5-isopropilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(5-propil-1,3-benzodioxol-2-il)-1-etanona, 1-(5-pentilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, 1-(2-metil-5-propilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, (E)-1-(5-(prop-1-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona, (E/Z)-1-(5-(hex-2-enil)benzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona o 1-(5-butilbenzo[d][1,3]dioxol-2-il)etanona.

10. Un compuesto de fórmula (I), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, con la condición de que 1-[5-(1,1-dimetil-2-metil-1,3-benzodioxol-2-il)-etanona, 1-(4-metoxi-2-metil-1,3-benzodioxol-2-il)-etanona y 1-(5-metoxi-2-metil-1,3-benzodioxol-2-il)-etanona están excluidas.

11. Una composición perfumante que comprende

40 i) al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y

iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

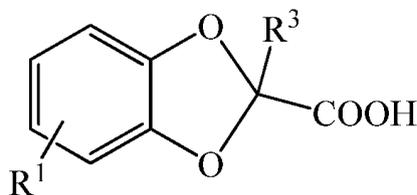
12. Un producto perfumante para el consumidor que comprende:

- i) al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; y
- ii) una base de perfumería para el consumidor.

5 13. Un producto perfumante para el consumidor de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** la base de perfumería para el consumidor es un perfume, un producto para el cuidado de las telas, un producto para el cuidado del cuerpo, un producto para el cuidado del medio ambiente o un producto para el cuidado del hogar.

10 14. Un producto perfumante para el consumidor de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** la base de perfumería para el consumidor es un perfume fino, una colonia, una loción para después de afeitarse, un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un refrescante de tejidos, un agua de planchado, un papel, un blanqueador, un champú, una preparación colorante, un pulverizador para el cabello, una crema de día, un desodorante o antitranspirante, un jabón perfumado, una espuma para la ducha o el baño, un aceite o un gel, un producto higiénico, un refrescante del aire, un refrescante del aire pulverizado "listo para su uso", una toallita, un detergente para la vajilla o un detergente para superficies duras.

15 15. Un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (I) como se define en la reivindicación 10, que comprende la etapa de alquilación de un compuesto de fórmula



(A)

20 en la que R¹ y R³ tienen el mismo significado definido en la reivindicación 1, realizándose dicha alquilación en presencia de un organolitio de fórmula R² Li en la que R² tiene el mismo significado definido en la reivindicación 1.