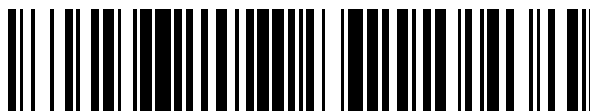


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 696**

51 Int. Cl.:

C07C 43/196 (2006.01)

A61K 8/34 (2006.01)

A61Q 5/00 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2015 E 15177640 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2977365**

54 Título: **Ciclohexanoles novedosos y su uso en composiciones de perfume**

30 Prioridad:

21.07.2014 US 201414336036

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

05.01.2018

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES
INC. (100.0%)
521 West 57th Street
New York, NY 10019, US**

72 Inventor/es:

**JONES, PAUL D.;
WEISS, RICHARD A.;
BELKO, ROBERT P.;
BODEN, RICHARD M. y
MONTELEONE, MICHAEL G.**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 648 696 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

Ciclohexanoles novedosos y su uso en composiciones de perfume

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevas entidades químicas y a la incorporación y al uso de las nuevas entidades químicas como materiales de fragancia.

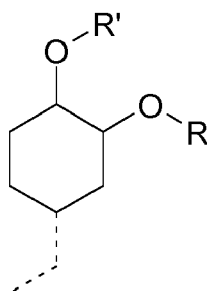
10 Antecedentes de la invención

Existe una necesidad continua en la industria de las fragancias de proporcionar nuevos productos químicos para dar a los perfumistas y a otras personas la capacidad de crear nuevas fragancias para perfumes, colonias y productos para el cuidado personal. Los expertos en la técnica aprecian cómo pequeñas diferencias en las estructuras químicas pueden dar como resultado diferencias inesperadas y significativas en el olor, notas y características de moléculas. Estas variaciones permiten a los perfumistas y a otras personas aplicar nuevos compuestos en la creación de nuevas fragancias. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 4.904.465 da a conocer composiciones perfumantes que contienen 2-metoxi-4-propil-1-ciclohexanol.

20 Sumario de la invención

La presente invención proporciona productos químicos novedosos y su uso ventajoso inesperado en la mejora, potenciación o modificación de la fragancia de perfumes, colonias, aguas de colonia, productos cosméticos, productos para el cuidado personal, productos para el cuidado de los tejidos, productos de limpieza, ambientadores y similares.

Una realización de la presente invención se refiere a compuestos de ciclohexanol novedosos representados por la siguiente fórmula:



Fórmula I

30 isómeros o mezclas de isómeros de los mismos,

en la que uno de R y R' representa hidrógeno representando el otro un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo o aromático lineal, ramificado o cíclico C₁-C₆; y

35 una de las líneas discontinuas representa un enlace sencillo carbono-carbono representando la otra un doble enlace carbono-carbono.

40 Otra realización de la presente invención se refiere al uso de los compuestos proporcionados anteriormente como materiales de fragancia en perfumes, colonias, aguas de colonia, productos personales, productos para el cuidado de los tejidos y similares.

45 Otra realización de la presente invención se refiere a una composición de fragancia que comprende los compuestos proporcionados anteriormente.

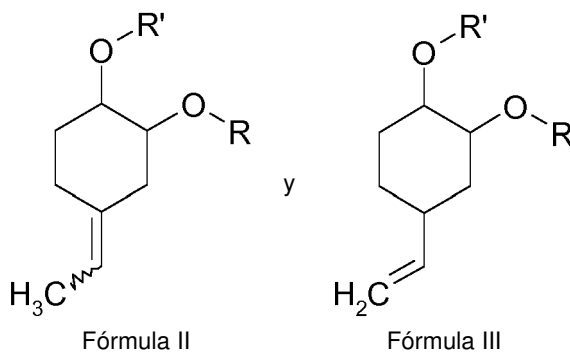
Otra realización de la presente invención se refiere a un producto de fragancia que comprende los compuestos proporcionados anteriormente.

50 Otra realización de la presente invención se refiere a un método de mejora, potenciación o modificación de una formulación de fragancia incorporando una cantidad olfativa aceptable de los compuestos proporcionados anteriormente.

Estas y otras realizaciones de la presente invención resultarán evidentes tras la lectura de la siguiente memoria descriptiva.

Descripción detallada de la invención

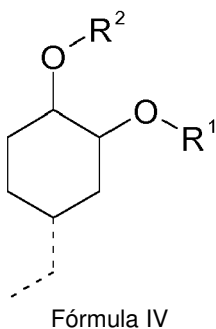
5 Los compuestos de la presente invención también pueden representarse por ciclohexanoles sustituidos con etilideno de fórmula II y ciclohexanoles sustituidos con vinilo de fórmula III a continuación:



isómeros o mezclas de isómeros de los mismos,

10 en las que R y R se definen como anteriormente.

Los compuestos de la presente invención pueden representarse además por ciclohexanoles de fórmula IV a continuación:

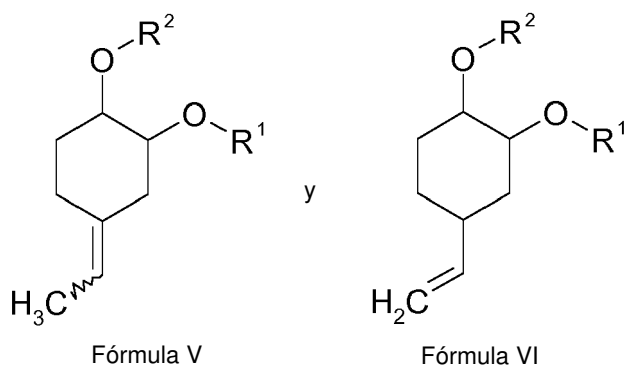


15 isómeros o mezclas de isómeros de los mismos,

en la que uno de R¹ y R² representa hidrógeno representando el otro un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico C₁-C₆; y

20 una de las líneas discontinuas representa un enlace sencillo carbono-carbono representando la otra un doble enlace carbono-carbono.

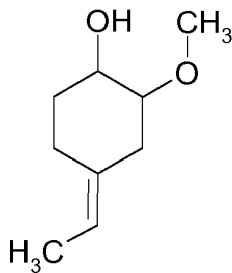
25 Los compuestos de ciclohexanol de fórmula II, III y IV pueden representarse además por la fórmula V y la fórmula VI a continuación:



isómeros o mezclas de isómeros de los mismos,
 en las que uno de R^1 y R^2 se definen como anteriormente.

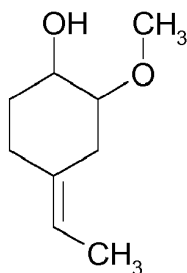
5 Los ciclohexanoles novedosos de la presente invención se ilustran, por ejemplo, mediante los siguientes ejemplos.

(E)-4-Etiliden-2-metoxi-ciclohexanol:



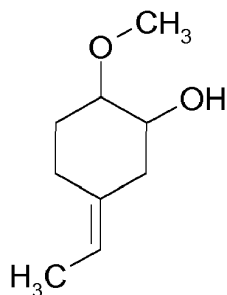
Estructura 1

10 (Z)-4-Etiliden-2-metoxi-ciclohexanol:



Estructura 2

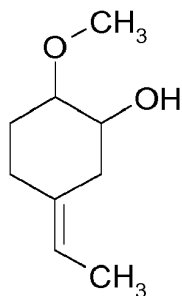
(E)-5-Etiliden-2-metoxi-ciclohexanol:



Estructura 3

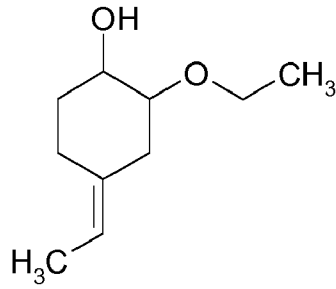
15

(Z)-5-Etiliden-2-metoxi-ciclohexanol:



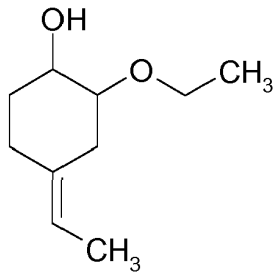
Estructura 4

(E)-4-Etiliden-2-etoxi-ciclohexanol:



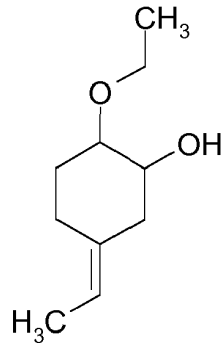
Estructura 5

5 (Z)-4-Etiliden-2-etoxi-ciclohexanol:



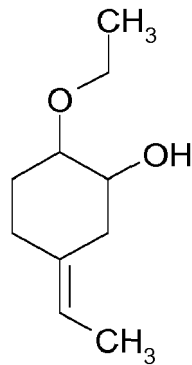
Estructura 6

(E)-5-Etiliden-2-etoxi-ciclohexanol:



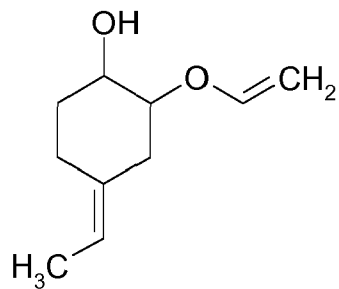
Estructura 7

10 (Z)-5-Etiliden-2-etoxi-ciclohexanol:



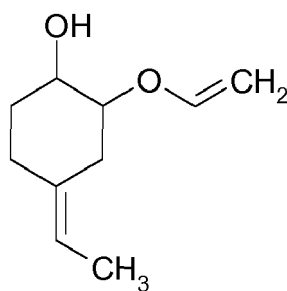
Estructura 8

(E)-4-Etiliden-2-viniloxi-ciclohexanol:



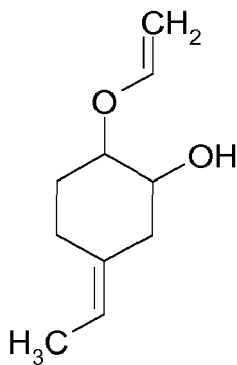
Estructura 9

5 (Z)-4-Etiliden-2-viniloxi-ciclohexanol:



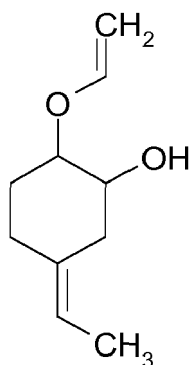
Estructura 10

(E)-5-Etiliden-2-viniloxi-ciclohexanol:



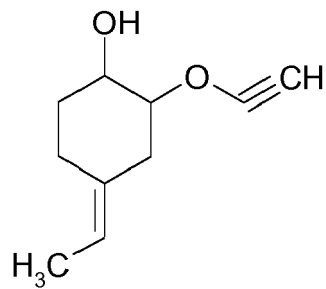
Estructura 11

10 (Z)-5-Etiliden-2-viniloxi-ciclohexanol:



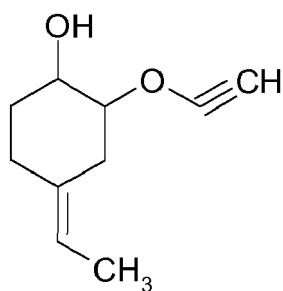
Estructura 12

(E)-4-Etiliden-2-etiniloxi-ciclohexanol:



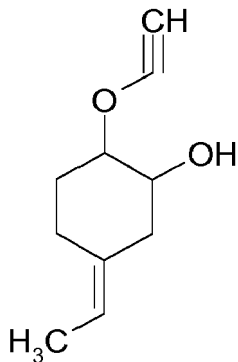
Estructura 13

5 (Z)-4-Etiliden-2-etiniloxi-ciclohexanol:



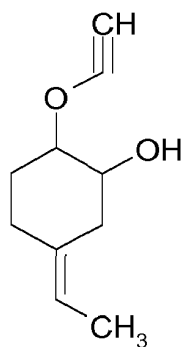
Estructura 14

(E)-5-Etiliden-2-etiniloxi-ciclohexanol:



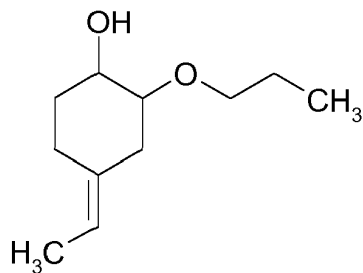
Estructura 15

10 (Z)-5-Etiliden-2-etiniloxi-ciclohexanol:



Estructura 16

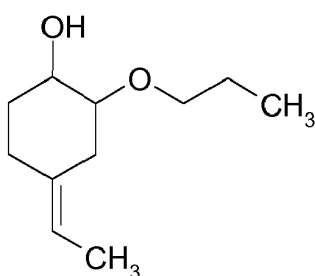
(E)-4-Etiliden-2-propoxi-ciclohexanol:



Estructura 17

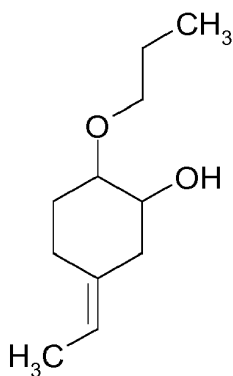
5

(Z)-4-Etiliden-2-propoxi-ciclohexanol:



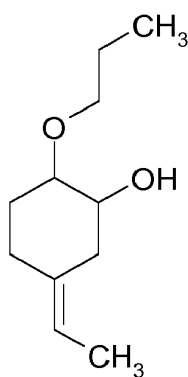
Estructura 18

(E)-5-Etiliden-2-propoxi-ciclohexanol:



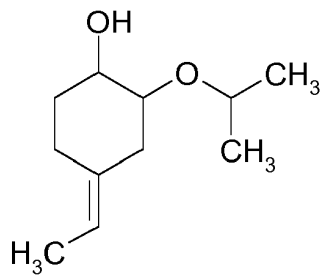
Estructura 19

10 (Z)-5-Etiliden-2-propoxi-ciclohexanol:



Estructura 20

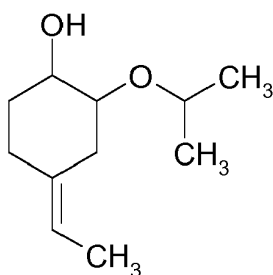
(E)-4-Etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol:



Estructura 21

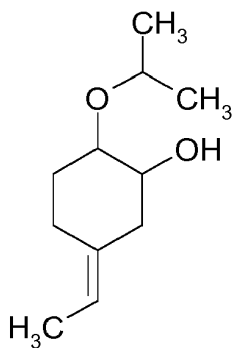
5

(Z)-4-Etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol:



Estructura 22

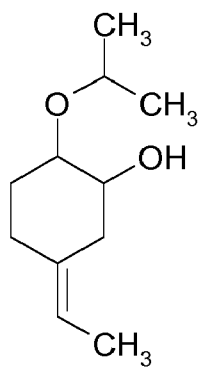
(E)-5-Etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol:



Estructura 23

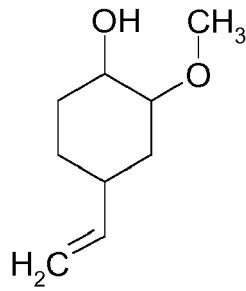
10

(Z)-5-Etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol:



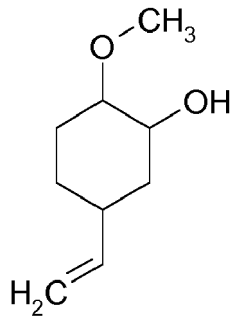
Estructura 24

2-Metoxi-4-vinil-ciclohexanol:



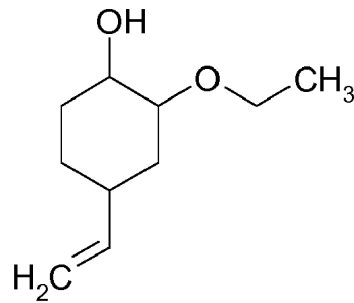
Estructura 25

5 2-Metoxi-5-vinil-ciclohexanol:



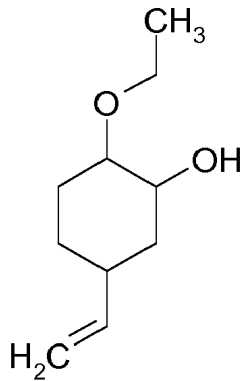
Estructura 26

2-Etoxi-4-vinil-ciclohexanol:



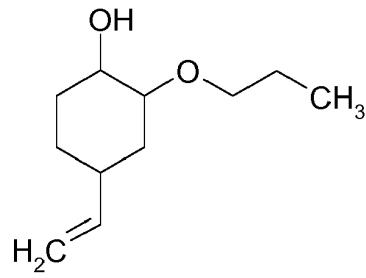
Estructura 27

10 2-Etoxi-5-vinil-ciclohexanol:



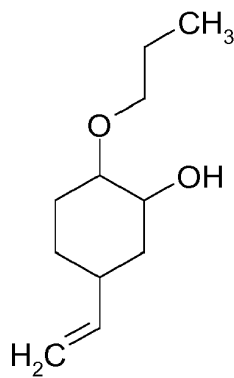
Estructura 28

2-Propoxi-4-vinil-ciclohexanol:



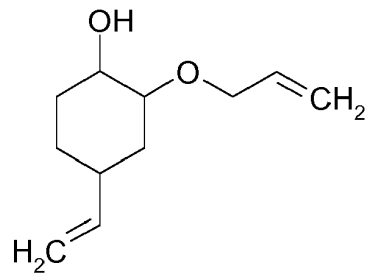
Estructura 29

5 2-Propoxi-5-vinil-ciclohexanol:



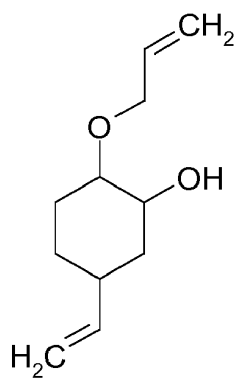
Estructura 30

2-Aliloxi-4-vinil-ciclohexanol:



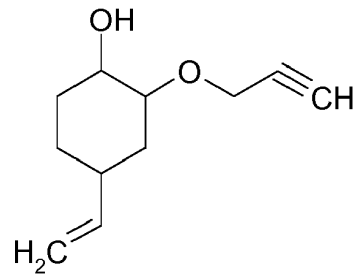
Estructura 31

10 2-Aliloxi-5-vinil-ciclohexanol:



Estructura 32

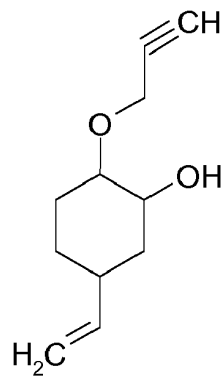
2-Prop-2-iniloxi-4-vinil-ciclohexanol:



Estructura 33

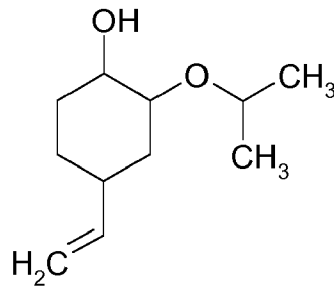
5

2-Prop-2-iniloxi-5-vinil-ciclohexanol:



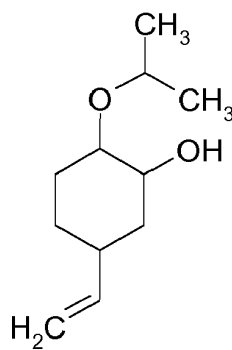
Estructura 34

2-Isopropoxi-4-vinil-ciclohexanol:



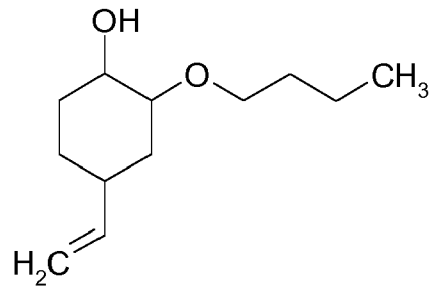
Estructura 35

10 2-Isopropoxi-5-vinil-ciclohexanol:



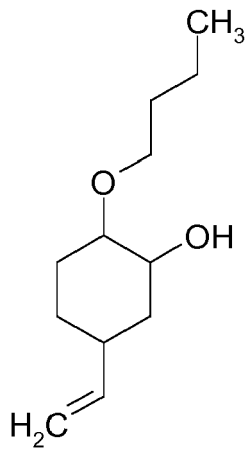
Estructura 36

2-Butoxi-4-vinil-ciclohexanol:



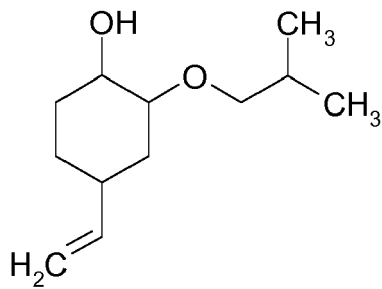
Estructura 37

5 2-Butoxi-5-vinil-ciclohexanol:



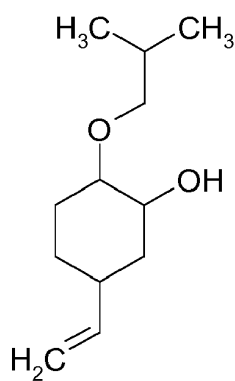
Estructura 38

2-Isobutoxi-4-vinil-ciclohexanol:



Estructura 39

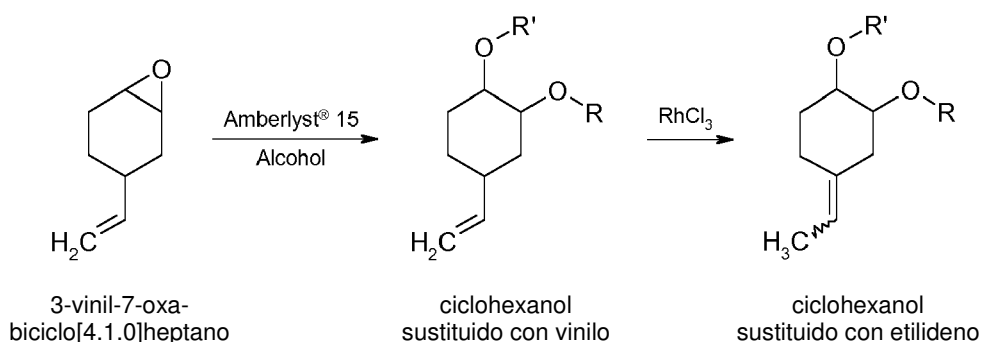
10 2-Isobutoxi-5-vinil-ciclohexanol:



Estructura 40

Se prepararon los compuestos de la presente invención con 3-vinil-7-oxa-biciclo[4.1.0]heptano según el siguiente esquema de reacción, cuyos detalles se especifican en los ejemplos. Los materiales y catalizadores se adquirieron de Aldrich Chemical Company a menos que se indique lo contrario.

5



en el que RhCl_3 representa cloruro de rodio (III); y

R y R' se definen como anteriormente.

10

Los expertos en la técnica reconocerán que algunos de los compuestos de la presente invención tienen varios centros quirales, proporcionando de ese modo numerosos isómeros de los compuestos reivindicados. En el presente documento se pretende que los compuestos descritos en el presente documento incluyan mezclas isoméricas de tales compuestos, así como los isómeros que pueden separarse usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Las técnicas adecuadas incluyen cromatografía tal como cromatografía de líquidos de alto rendimiento, denominada HPLC, particularmente cromatografía en gel de sílice, y trampa de cromatografía de gases conocida como trampa de CG. Sin embargo, las versiones comerciales de tales productos se ofrecen principalmente como mezclas.

15

Los compuestos de la presente invención, por ejemplo, presentan notas dulces, especiadas, de madera y de vainilla fuertes y complejas.

20

El uso de los compuestos de la presente invención puede aplicarse ampliamente en productos de perfumería actuales, incluyendo la preparación de perfumes y colonias, el perfumado de productos para el cuidado personal tales como jabones, geles de ducha y productos para el cuidado del cabello, productos para el cuidado de los tejidos así como ambientadores y preparaciones cosméticas. Estos compuestos también pueden usarse para perfumar agentes de limpieza, tales como, pero sin limitarse a, detergentes, materiales lavavajillas, composiciones para fregar, productos para limpiar ventanas y similares. En estas preparaciones, los compuestos de la presente invención pueden usarse solos o en combinación con otras composiciones perfumantes, disolventes, adyuvantes y similares. La naturaleza y la variedad de los demás componentes que también pueden emplearse las conocen los expertos en la técnica.

25

30

En la presente invención pueden emplearse muchos tipos de fragancias, siendo la única limitación la compatibilidad con los demás componentes que están empleándose. Las fragancias adecuadas incluyen, pero no se limitan a, frutos tales como almendra, manzana, cereza, uva, pera, piña, naranja, fresa, frambuesa; y aromas a flores tales como de tipo lavanda, de tipo rosa, de tipo lirio, de tipo clavel. Otros aromas agradables incluyen aromas herbales y del bosque derivados del pino, píceo y otros olores forestales. También pueden derivarse fragancias de diversos aceites, tales como aceites esenciales, o de materiales vegetales tales como menta, hierbabuena y

35

similares.

Se proporciona una lista de fragancias adecuadas en la patente estadounidense n.º 4.534.891, cuyo contenido se incorpora como referencia como si se expusiera en su totalidad. Se encuentra otra fuente de fragancias adecuadas en *Perfumes, Cosmetics and Soaps*, segunda edición, editado por W. A. Poucher, 1959. Entre las fragancias proporcionadas en este tratado se encuentran la acacia, aroma, chipre, ciclamen, helecho, gardenia, espino, heliotropo, madreSelva, jacinto, jazmín, lila, lirio, magnolia, mimosa, narciso, heno recién cortado, azahar, orquídea, reseda, guisante de olor, trébol, nardo, vainilla, violeta, alhelí y similares.

Se entiende que el término "mejora" en la expresión "mejora, potenciación o modificación de una formulación de fragancia" significa intensificar la formulación de fragancia hasta lograr un carácter más deseable. Se entiende que el término "potenciación" significa hacer que la formulación de fragancia tenga una mayor eficacia o proporcionar a la formulación de fragancia un carácter mejorado. Se entiende que el término "modificación" significa proporcionar a la formulación de fragancia un cambio de carácter.

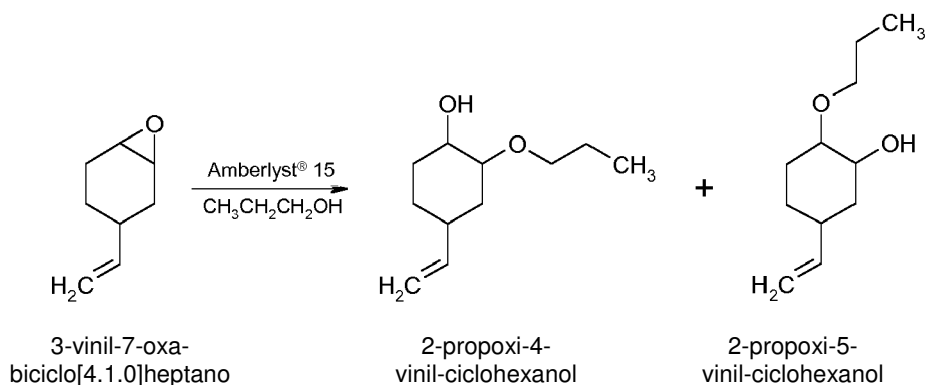
Se entiende que los términos "formulación de fragancia", "composición de fragancia" y "composición de perfume" significan lo mismo y se refieren a una formulación que está prevista para proporcionar un carácter de fragancia a un perfume, una colonia, agua de colonia, un producto personal, un producto para el cuidado de los tejidos y similares. La formulación de fragancia de la presente invención es una composición que comprende un compuesto de la presente invención.

Se entiende que la cantidad olfativa aceptable significa la cantidad de un compuesto en una composición de perfume. El compuesto aportará sus características olfativas particulares, pero el efecto olfatorio de la composición de perfume será la suma de los efectos de cada uno de los perfumes o componentes de fragancia. Por tanto, los compuestos de la invención pueden usarse para alterar las características de aroma de una composición de perfume, o modificando la reacción olfativa aportada por otro componente en la composición. La cantidad variará dependiendo de muchos factores, incluyendo otros componentes, sus cantidades relativas y el efecto que se desea.

La cantidad de los compuestos de la presente invención empleados en una formulación de fragancia varía entre aproximadamente el 0,005 y aproximadamente el 70 por ciento en peso, preferiblemente entre el 0,005 y aproximadamente el 50 por ciento en peso, más preferiblemente entre aproximadamente el 0,5 y aproximadamente el 25 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 10 por ciento en peso. Los expertos en la técnica podrán emplear la cantidad deseada para proporcionar una intensidad y efecto de fragancia deseados. Además de los compuestos de la presente invención, también pueden usarse otros materiales junto con la formulación de fragancia. También pueden emplearse materiales bien conocidos tales como tensioactivos, emulsionantes, polímeros para encapsular la fragancia sin apartarse del alcance de la presente invención.

Lo siguiente se proporciona como realizaciones específicas de la presente invención. Otras modificaciones de esta invención resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. Se entiende que tales modificaciones están dentro del alcance de esta invención. Los materiales químicos usados en la preparación de los compuestos de la presente invención están comercialmente disponibles de Aldrich Chemical Company. Tal como se usan en el presente documento, todos los porcentajes son porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario, se entiende que ppm representa partes por millón, se entiende que mol es mol, se entiende que mmol es milimol, se entiende que l es litro, se entiende que ml es mililitro, se entiende que Kg es kilogramo y g es gramo, se entiende que psi es libra fuerza por pulgada cuadrada, y se entiende que mmHg son milímetros (mm) de mercurio (Hg). Se entiende que IFF, tal como se usa en los ejemplos, significa International Flavors & Fragrances Inc., Nueva York, NY, EE.UU.

50 Ejemplo I

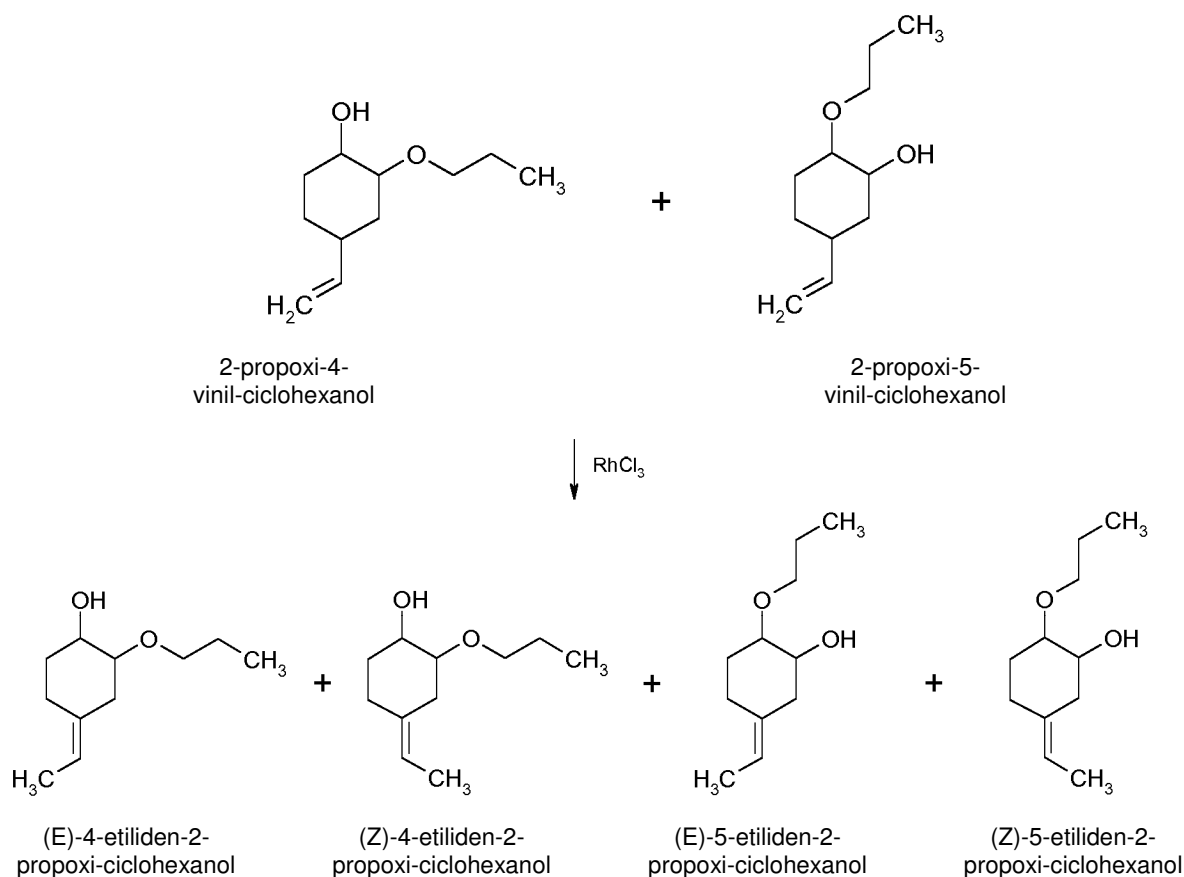


Preparación de 2-propoxi-4-vinil-ciclohexanol (estructura 29) y 2-propoxi-5-vinil-ciclohexanol (estructura 30): Se equipó un matraz de fondo redondo de 4 bocas, de 5 l, con una sonda de temperatura, una varilla de agitación de vidrio, un condensador de agua y un embudo de adición. Se cargaron propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (1,4 Kg) y Amberlyst® 15 (15 g) en el matraz y se llevaron a reflujo. Se alimentó 3-vinil-7-oxa-biciclo[4.1.0]heptano (476 g, 3,8 mol) a lo largo de 1 hora. Se envejeció la reacción durante 6 horas adicionales y después se enfrió hasta temperatura ambiente. Se decantó la mezcla de reacción para proporcionar una mezcla de 2-propoxi-4-vinil-ciclohexanol (estructura 29) y 2-propoxi-5-vinil-ciclohexanol (estructura 30) (1:1) (699 g).

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): 5,78-5,90 (m, 1H), 4,94-5,15 (m, 2H), 3,06-3,79 (m, 4H), 2,46-2,58 (m, 1H), 2,34-2,45 (m, 1H), 1,80-2,05 (m, 2H), 1,42-1,72 (m, 6H), 0,93 (t, $J=7,4$ Hz, 3H)

Se describió que la mezcla isomérica de estructuras 29 y 30 tenía notas dulces, especiadas y de vainilla.

Ejemplo II



Preparación de (E)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 17), (Z)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 18), (E)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 19) y (Z)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 20): Se combinaron la mezcla de 2-propoxi-4-vinil-ciclohexanol (estructura 29) y 2-propoxi-5-vinil-ciclohexanol (estructura 30) (699 g) (preparada como anteriormente en el ejemplo I) y RhCl_3 (2,0 g, 9,6 mmol) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, de 5 l, nuevo equipado con una sonda de temperatura, una varilla de agitación de vidrio y una trampa de Dean-Stark. Se calentó la mezcla de reacción hasta reflujo. Se eliminaron aproximadamente 600 ml de propanol mediante la trampa de Dean-Stark durante la reacción. Se envejeció la mezcla de reacción a reflujo durante 5 horas adicionales. Se usó un análisis de cromatografía de gases (CG) para monitorizar la terminación de la reacción. Después se enfrió la mezcla de reacción. Una destilación adicional a una temperatura de vapor de 123°C con una presión de 2 mmHg proporcionó la mezcla de (E)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 17), (Z)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 18), (E)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 19) y (Z)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 20) (estructura 17:estructura 18:estructura 19:estructura 20 = aproximadamente 0,74:0,83:0,95:1,0) (575 g, rendimiento del 79%).

La mezcla de (E)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 17), (Z)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 18), (E)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 19) y (Z)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol tiene las siguientes características de espectro de RMN:

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): 5,14-5,34 ppm (m, 1H), 1,66-3,68 ppm (m, 10H), 1,52-1,66 ppm (m, 5H), 1,09-1,34 ppm (m, 1H), 0,88-1,02 ppm (m, 3H)

5 Se describió que la mezcla isomérica de estructuras 17, 18, 19 y 20 tenía notas dulces, especiadas, de madera y de vainilla particularmente deseables, fuertes y complejas.

(E)-4-Etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 17) tiene las siguientes características de espectro de RMN:

10 ¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): 5,22-5,30 ppm (m, 1H), 3,57-3,64 ppm (m, 1H), 3,51-3,57 ppm (m, 1H), 3,30-3,40 ppm (m, 2H), 2,92-3,03 ppm (m, 1H), 2,67 ppm (a, 1H), 2,47-2,64 ppm (m, 2H), 2,02-2,10 ppm (m, 1H), 1,86-1,94 ppm (m, 1H), 1,66-1,78 ppm (m, 1H), 1,56-1,66 ppm (m, 5H), 1,19-1,29 ppm (m, 1H), 0,94 ppm (t, 3H, J=7,41 Hz)

15 Se describió que (E)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol tenía notas especiadas, de hoja de clavo, florales y medicinales.

(Z)-4-Etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 18) tiene las siguientes características de espectro de RMN:

20 ¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): 5,25-5,32 ppm (m, 1H), 3,62-3,70 ppm (m, 1H), 3,50-3,62 ppm (m, 1H), 3,31-3,43 ppm (m, 1H), 2,95-3,03 ppm (m, 2H), 2,66 ppm (a, 1H), 2,13-2,20 ppm (m, 1H), 1,98-2,08 ppm (m, 2H), 1,55-1,66 ppm (m, 6H), 1,23-1,34 ppm (m, 1H), 0,96 ppm (t, 3H, J=7,41 Hz)

Se describió que (Z)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol tenía notas especiadas, de hoja de clavo y medicinales.

(E)-5-Etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 19) tiene las siguientes características de espectro de RMN:

25 ¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): 5,23-5,30 ppm (m, 1H), 3,56-3,64 ppm (m, 1H), 3,41-3,47 ppm (m, 1H), 3,33-3,39 ppm (m, 1H), 3,13-3,20 ppm (m, 1H), 2,58 ppm (a, 1H), 2,48-2,60 ppm (m, 2H), 2,02-2,10 ppm (m, 2H), 1,67-1,78 ppm (m, 1H), 1,55-1,67 ppm (m, 5H), 1,11-1,21 ppm (m, 1H), 0,94 ppm (t, 3H, J=7,41 Hz)

30 Se describió que (E)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol tenía notas balsámicas, dulces, especiadas y de vainilla.

(Z)-5-Etiliden-2-propoxi-ciclohexanol (estructura 20) tiene las siguientes características de espectro de RMN:

35 ¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): 5,25-5,36 ppm (m, 1H), 3,57-3,64 ppm (m, 1H), 3,32-3,43 ppm (m, 2H), 3,13-3,20 ppm (m, 1H), 2,86-2,93 ppm (m, 1H), 2,66 ppm (a, 1H), 2,17-2,23 ppm (m, 1H), 1,96-2,10 ppm (m, 2H), 1,76-1,84 ppm (m, 1H), 1,56-1,67 ppm (m, 5H), 1,13-1,24 ppm (m, 1H), 0,94 ppm (t, 3H, J=7,41 Hz)

40 Se describió que (Z)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol tenía notas especiadas, de hoja de clavo, medicinales y herbales ligeramente refrescantes.

Ejemplo III

Los siguientes ciclohexanoles se prepararon de manera similar.

45 (E)-4-Etiliden-2-metoxi-ciclohexanol (estructura 1), (Z)-4-etiliden-2-metoxiciclohexanol (estructura 2), (E)-5-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol (estructura 3) y (Z)-5-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol (estructura 4):

50 ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 5,15-5,43 ppm (m, 1H), 3,32-3,62 ppm (m, 4H), 1,94-3,14 ppm (m, 6H), 1,67-1,94 ppm (m, 1H), 1,48-1,67 ppm (m, 3H), 1,08-1,37 ppm (m, 1H)

Se describió que la mezcla isomérica de estructuras 1, 2, 3 y 4 tenía notas balsámicas, dulces, especiadas, afrutadas, frescas y de menta.

55 (E)-4-Etiliden-2-etoxi-ciclohexanol (estructura 5), (Z)-4-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol (estructura 6), (E)-5-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol (estructura 7) y (Z)-5-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol (estructura 8):

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 5,16-5,38 ppm (m, 1H), 3,32-3,85 ppm (m, 3H), 2,12-3,25 ppm (m, 4H), 1,84-2,11 ppm (m, 2H), 1,64-1,84 ppm (m, 1H), 1,48-1,64 ppm (m, 3H), 1,04-1,34 ppm (m, 4H)

60 Se describió que la mezcla isomérica de estructuras 5, 6, 7 y 8 tenía notas dulces, especiadas, afrutadas, de madera, de hoja de clavo, florales, verdes, ahumadas y de cuero fuertes y complejas.

(E)-4-Etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol (estructura 21), (Z)-4-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol (estructura 22), (E)-5-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol (estructura 23) y (Z)-5-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol (estructura 24):

65 ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 5,18-5,33 ppm (m, 1H), 3,65-3,85 ppm (m, 1H), 2,96-3,57 ppm (m, 2H), 1,87-2,95 ppm (m, 5H), 1,63-1,87

(m, 1H), 1,50-1,63 (m, 3H), 1,07-1,36 (m, 7H)

Se describió que la mezcla isomérica de estructuras 21, 22, 23 y 24 tenía notas dulces, especiadas, de madera y de vainilla.

5

2-Metoxi-4-vinil-ciclohexanol (estructura 25) y 2-metoxi-5-vinil-ciclohexanol (estructura 26):

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 5,73-5,92 (m, 1H), 4,94-5,14 (m, 2H), 3,67-3,83 (m, 1H), 3,38 (s, 3H), 3,01-3,29 (m, 1H), 2,37-2,60 (m, 2H), 1,79-2,03 (m, 2H), 1,44-1,68 (m, 4H)

10

Se describió que la mezcla isomérica de estructuras 25 y 26 tenía notas afrutadas, de vainilla y verdes.

2-Etoxi-4-vinil-ciclohexanol (estructura 27) y 2-etoxi-5-vinil-ciclohexanol (estructura 28):

15 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 5,74-5,96 (m, 1H), 4,95-5,17 (m, 2H), 3,07-3,77 (m, 4H), 2,47-2,57 (m, 1H), 2,18-2,45 (a, 1H), 1,78-2,06 (m, 2H), 1,42-1,72 (m, 4H), 1,20 (t, $J=6,9$ Hz, 3H)

Se describió que la mezcla isomérica de estructuras 27 y 28 tenía notas especiadas y de vainilla.

20 2-Isopropoxi-4-vinil-ciclohexanol (estructura 35) y 2-isopropoxi-5-vinil-ciclohexanol (estructura 36):

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 5,68-5,95 (m, 1H), 4,89-5,16 (m, 2H), 3,16-3,83 (m, 3H), 2,70-2,86 (m, 1H), 2,41-2,61 (m, 1H), 1,73-1,98 (m, 2H), 1,43-1,73 (m, 4H), 1,10-1,22 (m, 6H)

25 Se describió que la mezcla isomérica de estructuras 35 y 36 tenía una nota especiada.

2-Butoxi-4-vinil-ciclohexanol (estructura 37) y 2-butoxi-5-vinil-ciclohexanol (estructura 38):

30 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 5,68-5,95 (m, 1H), 4,91-5,14 (m, 2H), 3,04-3,80 (m, 4H), 2,41-2,66 (m, 2H), 1,79-2,05 (m, 2H), 1,44-1,73 (m, 6H), 1,31-1,44 (m, 2H), 0,92 (t, $J=7,3$ Hz, 3H)

Se describió que la mezcla isomérica de estructuras 37 y 38 tenía notas dulces y especiadas.

2-Isobutoxi-4-vinil-ciclohexanol (estructura 39) y 2-isobutoxi-5-vinil-ciclohexanol (estructura 40):

35

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 5,72-5,98 (m, 1H), 4,86-5,14 (m, 2H), 3,56-3,83 (m, 1H), 3,06-3,40 (m, 3H), 2,41-2,63 (m, 2H), 1,74-2,00 (m, 3H), 1,44-1,73 (m, 4H), 0,85-0,95 (m, 6H)

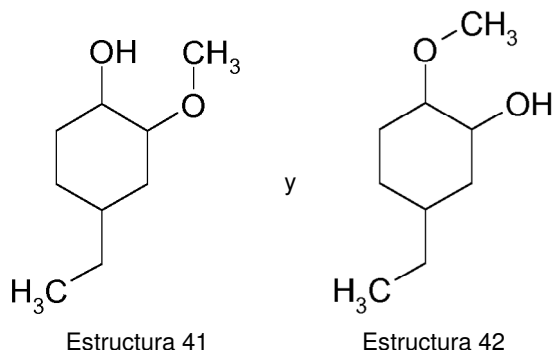
Se describió que la mezcla isomérica de estructuras 39 y 40 tenía notas de tipo cebolla y ajo.

40

Ejemplo IV

Se prepararon ciclohexanoles hidrogenados adicionales mediante la hidrogenación de los ciclohexanoles correspondientes preparados anteriormente.

45



4-Etil-2-metoxi-ciclohexanol (estructura 41) y 5-etil-2-metoxi-ciclohexanol (estructura 42):

50 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 3,57-3,74 (m, 1H), 3,38 (s, 3H), 3,02-3,21 (m, 1H), 2,32 (s a, 1H), 1,74-1,89 (m, 2H), 1,59-1,68 (m, 1H), 1,39-1,55 (m, 4H), 1,26-1,35 (m, 2H), 0,87-0,92 (m, 3H)

Se describió que la mezcla isomérica de estructuras 41 y 42 tenía notas especiadas y de vainilla pero fenólicas.

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): 2,58-3,76 (m, 5H), 1,00-2,14 (m, 10H), 0,77-1,00 (m, 9H)

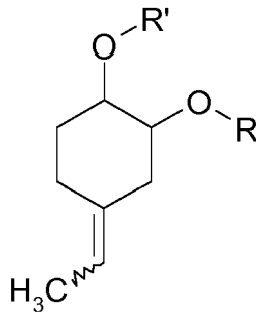
Se describió que la mezcla isomérica de estructuras 47 y 48 tenía notas especiadas y de madera con carácter de beicon.

5

Por consiguiente, los ciclohexanoles novedosos representados por las fórmulas I-VI presentan un efecto superior y deseable inesperado en comparación con sus compuestos hidrogenados correspondientes.

REIVINDICACIONES

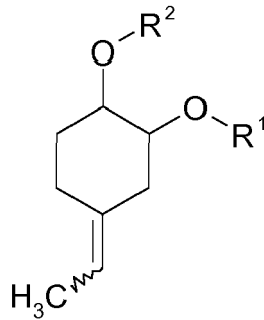
1. Compuesto de fórmula:



5

en la que uno de R y R' representa hidrógeno representando el otro un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo o aromático lineal, ramificado o cíclico C₁-C₆; y una mezcla de los mismos.

10 2. Compuesto según la reivindicación 1, en el que el compuesto es un compuesto de fórmula:



15

en la que uno de R¹ y R² representa hidrógeno representando el otro un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico C₁-C₆; y una mezcla de los mismos.

3. Compuesto según la reivindicación 2, en el que el compuesto se selecciona del grupo que consiste en:

20

(E)-4-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol;

(Z)-4-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol;

(E)-5-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol;

25

(Z)-5-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol;

(E)-4-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol;

30

(Z)-4-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol;

(E)-5-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol;

(Z)-5-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol;

35

(E)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol;

(Z)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol;

(E)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol;

40

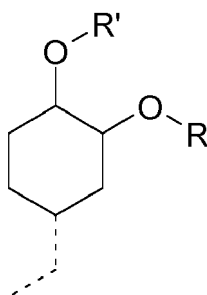
(Z)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol;

(E)-4-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol;

45

(Z)-4-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol;

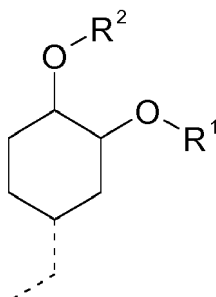
- (E)-5-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol;
- (Z)-5-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol; y
- 5 una mezcla de los mismos.
4. Formulación de fragancia que contiene una cantidad olfativa aceptable de un compuesto según la reivindicación 2.
- 10 5. Formulación de fragancia según la reivindicación 4, en la que el compuesto se selecciona del grupo que consiste en:
- (E)-4-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol;
- 15 (Z)-4-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol;
- (E)-5-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol;
- (Z)-5-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol;
- 20 (E)-4-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol;
- (Z)-4-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol;
- 25 (E)-5-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol;
- (Z)-5-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol;
- (E)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol;
- 30 (Z)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol;
- (E)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol;
- 35 (Z)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol;
- (E)-4-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol;
- (Z)-4-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol;
- 40 (E)-5-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol;
- (Z)-5-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol; y
- 45 una mezcla de los mismos.
6. Formulación de fragancia según una cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5 incorporada en un producto seleccionado del grupo que consiste en un perfume, una colonia, agua de colonia, un producto cosmético, un producto para el cuidado personal, un producto para el cuidado de los tejidos, un producto de limpieza y un ambientador, y opcional o preferiblemente, en la que el producto de limpieza se selecciona del grupo que consiste en un detergente, una composición lavavajillas, un compuesto para fregar y un producto para limpiar ventanas.
- 50 7. Formulación de fragancia según una cualquiera de las reivindicaciones 4, 5 ó 6, en la que la cantidad olfativa aceptable es de desde aproximadamente el 0,005 hasta aproximadamente el 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia, o
- 55 en la que la cantidad olfativa aceptable es de desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 25 por ciento en peso de la formulación de fragancia, o
- 60 en la que la cantidad olfativa aceptable es de desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
8. Método de mejora, potenciación o modificación de una formulación de fragancia mediante la adición de una cantidad olfativa aceptable de un compuesto de fórmula:
- 65



5 en la que uno de R y R representa hidrógeno representando el otro un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo o aromático lineal, ramificado o cíclico C₁-C₆; y

una de las líneas discontinuas representa un enlace sencillo carbono-carbono representando la otra un doble enlace carbono-carbono; y una mezcla de los mismos.

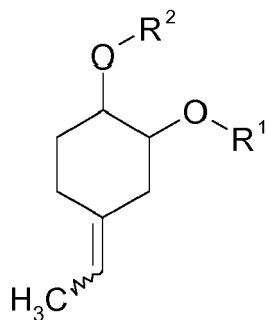
10 9. Método según la reivindicación 8, en el que el compuesto es un compuesto de fórmula:



15 en la que uno de R¹ y R² representa hidrógeno representando el otro un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico C₁-C₆; y

una de las líneas discontinuas representa un enlace sencillo carbono-carbono representando la otra un doble enlace carbono-carbono; y una mezcla de los mismos.

20 10. Método según la reivindicación 8, en el que el compuesto es un compuesto de fórmula:



25 en el que uno de R¹ y R² representa hidrógeno representando el otro un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico C₁-C₆; y una mezcla de los mismos.

11. Método según la reivindicación 10, en el que el compuesto se selecciona del grupo que consiste en

(E)-4-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol;

30 (Z)-4-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol;

(E)-5-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol;

(Z)-5-etiliden-2-metoxi-ciclohexanol;

35 (E)-4-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol;

- (Z)-4-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol;
- 5 (E)-5-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol;
- (Z)-5-etiliden-2-etoxi-ciclohexanol;
- (E)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol;
- 10 (Z)-4-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol;
- (E)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol;
- 15 (Z)-5-etiliden-2-propoxi-ciclohexanol;
- (E)-4-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol;
- (Z)-4-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol;
- 20 (E)-5-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol;
- (Z)-5-etiliden-2-isopropoxi-ciclohexanol; y
- 25 una mezcla de los mismos.
12. Método según la reivindicación 8, en el que la cantidad olfativa aceptable es de desde aproximadamente el 0,005 hasta aproximadamente el 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia, o
- 30 en el que la cantidad olfativa aceptable es de desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 25 por ciento en peso de la formulación de fragancia, o
- en el que la cantidad olfativa aceptable es de desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 35 13. Producto de fragancia que comprende el compuesto según la reivindicación 1.