

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 960**

51 Int. Cl.:

**C07C 43/303** (2006.01)

**C11B 9/00** (2006.01)

**C07C 43/188** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2013 PCT/EP2013/050270**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.07.2013 WO13107673**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2013 E 13701216 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2804935**

54 Título: **Derivados de ciclododecadienol como ingredientes perfumantes**

30 Prioridad:

**17.01.2012 EP 12151381**

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

**09.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FANKHAUSER, PETER y  
ETTER, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 653 960 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 ciclododecadienol como ingredientes perfumantes

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se refiere al uso como ingrediente perfumante de una composición de materia que comprende al menos 95 % p/p de al menos un compuesto de fórmula (I) como se define a continuación. La presente invención también comprende las composiciones en las que la composición de materia de la invención es parte de una composición perfumante o de un producto de consumo perfumante.

**Técnica anterior**

10 De acuerdo con nuestros conocimientos, en términos generales, los éteres y acetales de derivados de ciclododecadienol según la invención son productos desconocidos con la excepción de 9-etoxi-1,5-ciclododecadieno y 9-metoxi-1,5-ciclododecadieno que se describen en el documento SU 1657483 (Número de acceso 1992: 447990) y en el documento US 3184491, como intermedios químicos. Ninguna de las técnicas anteriores describe o sugiere el uso de la composición de materia de la invención como ingredientes perfumantes.

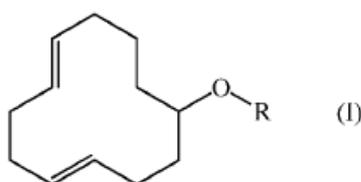
15 La industria de la perfumería usa o conoce varios derivados de ciclododecanol como ingredientes perfumantes (por ejemplo, (1-etoxietoxi)ciclododecano descritos en el documento US 2003/0130163; (metoximetoxi)ciclododecano descrito en el documento US 3993697, o también los éteres de ciclododecanol descritos en el documento US 3281474 ), pero todos poseen un esqueleto significativamente diferente (esto es, el ciclo está totalmente saturado). Los análogos más cercanos conocidos de la composición de materia de la invención son 5,9-ciclododecadien-1-ol (véase el documento US 3128304) pero una vez más estos compuestos son significativamente diferentes (un alcohol frente a un éter o acetal) y tienen diferentes olores como se discute a continuación. Además, a continuación, en la tabla 1 se destacan las diferencias entre la composición de materia de la invención y los compuestos de la técnica anterior.

25 Estos documentos de la técnica anterior no informan o sugieren ninguna propiedad organoléptica de los compuestos de fórmula (I), y no informan ni sugieren ningún uso de dichos compuestos en el campo de la perfumería.

El documento EP0116127 describe ciclododecen-2-il-éteres.

**Descripción de la invención**

Ahora, los inventores han descubierto sorprendentemente que un ciclododecadienol éter o acetal en forma de una composición de materia que comprende al menos 95 % p/p de al menos un compuesto de fórmula



en la que R es un grupo alquilo  $C_{1-6}$  que comprende opcionalmente un grupo funcional éter; y en el que cada enlace doble carbono-carbono de dicho compuesto, independientemente uno del otro, puede estar en una configuración Z o E;

35 se puede usar como ingrediente perfumante, por ejemplo, para impartir notas de olor del tipo leñoso/ámbar con una connotación de tipo aliáceo, balsámico y/o verde.

De acuerdo con uno cualquiera de los usos anteriores de la invención, que se define mediante las reivindicaciones adjuntas, R es un grupo alquilo  $C_{1-4}$ , o incluso un grupo alquilo  $C_{3-4}$  o un grupo  $C_{3-5}$  de fórmula  $CR'_2OCHR'_2$ , cada R' representa independientemente uno del otro un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

40 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, R es un grupo  $C_{3-4}$  de fórmula  $CHR'OCHR'_2$ , cada R' representa independientemente uno del otro un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, R es un grupo  $C_{3-4}$  de fórmula  $CHR'OCH_2R'$ , y un R' presenta un grupo metilo y el otro representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

5 Por motivos de claridad, mediante la expresión "cada enlace doble carbono-carbono de dicho compuesto, independientemente uno del otro, puede tener una configuración Z o E", significa el significado normal en la técnica, esto es, que dicha composición de materia puede estar en forma de un estereoisómero esencialmente puro (esto es, el isómero (1E,5Z), (1Z,5E) o (1E,5E)) o en forma de una mezcla de estereoisómeros, por ejemplo, en una mezcla que comprende los estereoisómeros (1E,5E), (1Z,5E) y (1E,5Z) en diversas proporciones p/p.

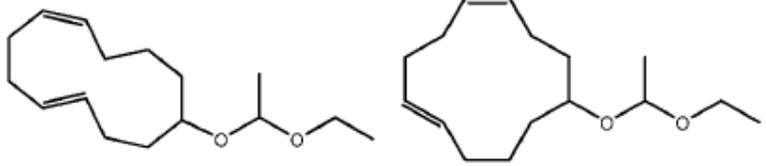
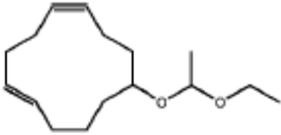
10 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, la composición de materia de la invención puede estar en forma de una mezcla que contiene predominantemente los estereoisómeros (1E,5E), (1Z,5E) o/y (1E,5Z), siendo el resto esencialmente el estereoisómero (1Z, 5Z). En tal caso, se puede definir una proporción p/p (1E,5E)/[(1Z,5E) + (1E,5Z)] para dicha mezcla de estereoisómeros (también denominada como la proporción (E,E)/(E,Z). De acuerdo con un aspecto particular de dicha realización, la composición de materia está en forma de una mezcla de estereoisómeros que tiene una proporción (E,E)/(E,Z) comprendida entre 20/80 y 1/99. De acuerdo con dicha realización, dicha mezcla de estereoisómeros tiene una proporción (E,E)/(E,Z) comprendida entre 8/92 y 3/97).

15 Alternativamente, dicha composición de materia está en forma de una mezcla de estereoisómeros que tiene una proporción (E,E)/(E,Z) comprendida entre 80/20 y 99,5/0,5. De acuerdo con dicha realización, dicha mezcla de los estereoisómeros tiene una proporción (E,E)/(E,Z) comprendida entre 90/10 y 99/1.

Por motivos de claridad, por la expresión "predominantemente" se entiende que los estereoisómeros mencionados o la mezcla de estereoisómeros representan más del 90 % o incluso más del 94 % de dicha composición de materia, estando el resto obviamente en la forma de los otros isómeros.

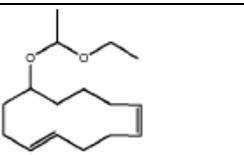
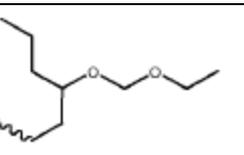
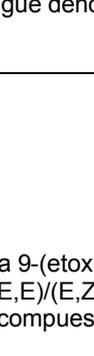
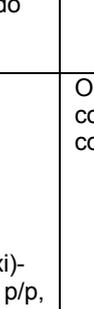
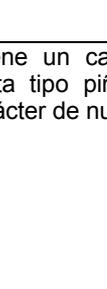
20 Como ejemplos específicos de la composición de materia de la invención, se puede citar, como ejemplo no limitante, (1E,5E)-9-(1-etoxietoxi)ciclododeca-1,5-dieno (esto es, un 9-(1-etoxietoxi)ciclododeca-1,5-dieno en forma de una mezcla (E,E)/(E,Z) 99/1 p/p, y también en lo que sigue denominado como "compuesto 1"). Dicho compuesto 1 posee un olor único que tiene un carácter leñoso/ámbar con claras notas de aliáceas/ajo y balsámico/incienso. El olor general recuerda de alguna manera el olor de 8,13:13,20-diepoxi-15,16-dinorlabdano. El olor de la composición de materia de la invención tiene también una connotación cosmética debido a un tipo de suavidad aterciopelada, metilionona y frambuesa. Como otros ejemplos específicos, pero no limitantes, de la composición de materia de la invención, se pueden citar los siguientes en la tabla 1:

**Tabla 1: composiciones de materia de la invención y sus propiedades de olor y compuestos de la técnica anterior**

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 <p>(1Z,5E)-9-(1-etoxietoxi)ciclododeca-1,5-dieno/(1E,5Z)-9-(1-etoxietoxi)ciclododeca-1,5-dieno (esto es, un 9-(1-etoxietoxi)ciclododeca-1,5-dieno en forma de una mezcla de (E,E)/(E,Z) 5/95 p/p, y también en lo que sigue denominado como "compuesto 2")</p>	<p>Olor que tiene un carácter leñoso/ámbar con notas de verde claro, aliáceo/ajo y balsámico/mirra/opoponax.</p>
 <p>(1E,5Z)-9-(1-etoxietoxi)ciclododeca-1,5-dieno (esto es una 9-(1-etoxietoxi)ciclododeca-1,5-dieno en forma de un estereoisómero puro con una pureza del 96 %, y también en lo que sigue denominado como "compuesto 3")</p>	<p>Olor que tiene un carácter leñoso/ámbar con nota balsámica.</p>

30

(continuación)

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 <p>(1Z,5E)-9-(1-etoxiethoxi)ciclododeca-1,5-dieno (esto es un 9-(1-etoxiethoxi)ciclododeca-1,5-dieno en forma de un estereoisómero puro con una pureza del 98 %, y también en lo que sigue denominado como "compuesto 4")</p>	<p>Olor de carácter leñoso/ámbar con notas afrutadas y balsámicas/vainilla.</p>
 <p>9-(etoximetoxi)-1,5-ciclododecadieno (esto es una 9-(etoximetoxi)-1,5-ciclododecadieno en forma de una mezcla de (E,E)/(E,Z) 5/95 p/p, y también en lo que sigue denominado como "compuesto 5").</p>	<p>Olor que tiene un carácter leñoso/ámbar con una nota tipo piña verde limpia, así como un carácter de nuez.</p>
<p><b>Compuestos de la técnica anterior</b></p>	
 <p>(1-etoxiethoxi)ciclododecano</p>	<p>Débil nota leñosa, esencialmente actuando como fijador o potenciador de otros ingredientes. Sin notas aliáceas, balsámicas y/o verdes.</p>
 <p>(metoximetoxi)ciclododecano</p>	<p>Por lo general olor leñoso, a ámbar. Sin notas aliáceas, balsámicas y/o verdes.</p>
<p>los éteres de ciclododecanol descritos en el documento US 3281474</p>	<p>Cedar, como los olores. Sin notas aliáceas, balsámicas y/o verdes.</p>
 <p>5,9-ciclododecadien-1-ol (véase, el documento US 3128304)</p>	<p>Ámbar natural. Sin notas aliáceas, balsámicas y/o verdes.</p>

De acuerdo con una realización particular de la invención, la composición de materia es (1E,5Z)-9-(1-etoxiethoxi)ciclododeca-1,5-dieno o 9-(1-etoxiethoxi)ciclododeca-1,5-dieno en forma de una mezcla que contiene predominantemente uno cualquiera de los estereoisómeros (1E,5E), (1Z,5E) o/y (1E,5Z).

Quando el olor de la composición de materia de la invención se compara con el de los compuestos de la técnica anterior, entonces la composición de materia de la invención se distingue por tener notas aliáceas, balsámicas y/o verdes. Dichas diferencias hacen que la composición de materia de la invención y los compuestos de la técnica anterior sean cada uno apropiado para diferentes usos, esto es, para impartir diferentes impresiones organolépticas.

La composición de materia de la invención en la que R es un grupo alquilo C<sub>3-4</sub> o un grupo C<sub>3-5</sub> de fórmula CHR'OCHR'<sub>2</sub>, cada R' representa independientemente uno del otro un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y en particular R es un grupo de fórmula CHR'OCH<sub>2</sub>R', y un R' presenta un grupo metilo y el otro representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y dicha composición está en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; es una composición novedosa y, por lo tanto, también un objeto de la presente invención.

Como se menciona anteriormente, la invención se refiere al uso de la composición de materia de la invención como ingrediente perfumante. En otras palabras, se refiere a un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades de olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, procedimiento que comprende adicionar a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de la composición de materia. Por "uso de composición de materia" también se debe entender en este documento el uso de cualquier composición que contenga composición de materia y que se puede emplear ventajosamente en la industria de la perfumería.

Dichas composiciones, que de hecho se pueden emplear 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 ingrediente perfumante, la composición de materia de la invención como se definió anteriormente;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un portador de perfumería y una base de perfumería; y
- iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

Por "portador de perfumería" se entiende en este documento un material que es prácticamente neutro desde el punto de vista de la perfumería, es decir, que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes. Dicho portador puede ser un líquido o un sólido.

Como portador líquido se puede citar, como ejemplos no limitantes, un sistema emulsionante, esto es, un solvente y un sistema surfactante, o un solvente comúnmente usado en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de solventes comúnmente usados en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se pueden citar como ejemplos no limitantes solventes tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los más comúnmente usados. Para las composiciones que comprenden tanto un portador de perfumería como una base de perfumería, otros portadores de perfumería apropiados que los especificados previamente pueden ser también etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como las conocidas con la marca Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres de éter de glicol tales como los conocidos bajo la marca registrada Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

Como portador sólido se puede citar, como ejemplos no limitantes, gomas o polímeros absorbentes, o incluso materiales de encapsulación. Ejemplos de tales materiales pueden comprender materiales formadores de pared y plastificantes, tales como mono, di o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, poli(alcoholes vinílicos), proteínas o pectinas, o incluso los materiales citados en textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloids: Stabilisatoren, Dickungs-und Geliemittel in Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996. La encapsulación es un proceso bien conocido para un experto en el arte, y se puede realizar, por ejemplo, usando técnicas tales como secado por pulverización, aglomeración o incluso extrusión; o consiste en una encapsulación de recubrimiento, que incluye coacervación y técnicas complejas de coacervación.

Por "base de perfumería" se entiende en este documento una composición que comprende al menos un coingrediente perfumante.

Dicho coingrediente perfumante no es de fórmula (I). Además, por "coingrediente perfumante" se entiende en este documento un compuesto, que se usa en una preparación perfumante o una composición para impartir un efecto hedónico. En otras palabras, un coingrediente de este tipo, para ser considerado como perfumante, debe ser reconocido por un experto en el arte como capaz de impartir o modificar de manera positiva o agradable el olor de una composición, y no solo como teniendo un olor

La naturaleza y el tipo de los coingredientes perfumantes presentes en la base no justifican en este documento una descripción más detallada, que en cualquier caso no sería exhaustiva, pudiendo el experto seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general, y según el uso o la aplicación prevista y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos coingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenados o sulfurosos y aceites esenciales, y dichos coingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos coingredientes están listados en cualquier caso en textos de referencia tales como el libro de S.

Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USA, o sus versiones más recientes, o en otras obras de similar naturaleza, así como en la abundante literatura de patentes en el campo de la perfumería. También se entiende que dichos coingredientes también pueden ser compuestos conocidos por liberar de forma controlada diversos tipos de compuestos perfumantes.

5 Por "adyuvante de perfumería" se entiende en este documento un ingrediente capaz de impartir un beneficio añadido adicional tal como un color, una resistencia a la luz particular, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de adyuvante comúnmente usado en las bases perfumantes no puede ser exhaustivo, pero se debe mencionar que dichos ingredientes son bien conocidos para un experto en la técnica.

10 Una composición de la invención que consiste en la composición de materia de la invención y al menos un portador de perfumería representa una realización particular de la invención, así como una composición perfumante que comprende la composición de materia de la invención, al menos un portador de perfumería, al menos una base de perfumería, y opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

15 Es útil mencionar en este documento que es importante la posibilidad de tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de una composición de materia, ya que permite al perfumista preparar armonías, perfumes, que posean la tonalidad de olor de diversas composiciones de materia de la invención, creando de este modo nuevas herramientas para su trabajo.

20 Por motivos de claridad, también se entiende que cualquier mezcla que resulte directamente de una síntesis química, por ejemplo, un medio de reacción sin una purificación adecuada, en el que la composición de materia de la invención estaría implicada como producto de partida, intermedio o final no podría considerarse como una composición perfumante según la invención en la medida en que dicha mezcla no proporcione la composición de materia de la invención en una forma apropiada para perfumería. Por lo tanto, las mezclas de reacción no purificadas generalmente se excluyen de la presente invención a menos que se especifique lo contrario.

25 Además, la composición de materia de la invención también se puede usar ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, esto es, perfumería fina o funcional, para impartir o modificar positivamente el olor de un producto de consumo en el que se adiciona dicha composición de materia. En consecuencia, un producto de consumo perfumante que comprende:

i) como ingrediente perfumante, la composición de materia de la invención, como se define anteriormente; y

ii) una base de producto de consumo de perfumería;

es también un objeto de la presente invención.

30 La composición de materia de la invención se puede adicionar como tal o como parte de la composición perfumante de la invención.

35 Por motivos de claridad, se debe mencionar que, por "producto de consumo perfumante" se entiende un producto de consumo que se espera que suministre al menos un efecto perfumante, en otras palabras, es un producto de consumo perfumado. Por motivos de claridad, se debe mencionar que, por "base de producto de consumo de perfumería" se refiere en este documento a la formulación funcional, así como a los agentes de beneficio adicionales opcionales, que corresponden a un producto de consumo que es compatible con ingredientes perfumantes y se espera que suministre un olor agradable a la superficie a la que se aplica (por ejemplo, piel, cabello, textiles o superficie del hogar). En otras palabras, un producto de consumo perfumante según la invención comprende la formulación funcional, así como también agentes de beneficio adicionales opcionales, que corresponden al producto de consumo deseado, por ejemplo, un detergente o ambientador, y una cantidad olfativa eficaz de al menos una composición de materia de la invención.

45 La naturaleza y el tipo de los constituyentes de la base de producto de consumo de perfumería no justifican en este documento una descripción más detallada, que en cualquier caso no sería exhaustiva, pudiendo el experto seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y según a la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

50 Los ejemplos no limitantes de base de producto de consumo de perfumería apropiada pueden ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia o una loción para después del afeitado; un producto para el cuidado de tejidos, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un refrescador de tejidos, un agua de planchado, un papel o un blanqueador; un producto para el cuidado corporal, tal como un producto para el cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación de colorante o una laca), una preparación cosmética (por ejemplo, una crema desvanecedora o desodorante o antitranspirante) o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo, jabón perfumado, espuma para baño o ducha, aceite o gel, o un producto de higiene); un producto para el cuidado del aire, tal como un ambientador o un ambientador en polvo "listo para usar"; o un producto para el cuidado en el hogar, como una toallita, un detergente para vajillas o un detergente para superficies duras.

5 Algunas de las bases de productos de consumo mencionadas anteriormente pueden representar un medio agresivo para la composición de materia de la invención, de modo que puede ser necesario proteger a esta última de la descomposición prematura, por ejemplo, mediante encapsulación o uniéndola químicamente a otra sustancia química. que es apropiada para liberar el ingrediente de la invención con un estímulo externo apropiado, tal como una enzima, luz, calor o un cambio de pH.

10 Las proporciones en las que se puede incorporar la composición de materia según la invención en los diversos artículos o composiciones mencionados anteriormente varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo que se va a perfumar y del efecto organoléptico deseado, así como de la naturaleza de los coingredientes en una base dada cuando la composición de materia según la invención se mezcla con coingredientes perfumantes, solventes o aditivos comúnmente usados en la técnica.

15 Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumantes, las concentraciones típicas están en el orden de 1 % a 40 % en peso, o incluso más, de la composición de materia de la invención basándose en el peso de la composición en la que ellos están incorporados. Las concentraciones inferiores a estas, tales como del orden de 0,1 % a 10 % en peso, se pueden usar cuando dichas composiciones de materia de la invención se incorporan en artículos perfumados, siendo el porcentaje relativo al peso del artículo.

Las composiciones de materia de la invención se pueden preparar de acuerdo con la literatura para la cetona o procedimientos estándar conocidos en la técnica como se describe a continuación, en este documento.

### Ejemplos

20 La invención se describirá ahora con más detalle por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados (°C); los datos espectrales de RMN se registraron en CDCl<sub>3</sub> (si no se indica lo contrario) con una máquina de 360 o 400 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto a TMS como estándar, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz. Los ciclododecadienoles de partida se prepararon según la literatura.

E,E-4,8-Ciclododecadieno-1-ol: CAS RN: 55147-54-1

- 25 a) Zakharkin, L. I.; Korneva, V. V.; logansen, A. V.; Doklady Akademii Nauk SSSR (1961), 138,373-6.  
 b) Zakharkin, L. I.; Korneva, V. V.; Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya (1961), 159-60.  
 c) Zapesochnaya, G. G.; Kovtun, I. A.; Sarycheva, I. K.; Preobrazhenskii, N. A.; Zhurnal Obshechi Khimii (1963), 33(7), 2133-6.  
 d) GB 893068 19620404 (1962).

30 E,Z -4,8-Ciclododecadien-1-ol: CAS RN: 65763-11-3

Champalbert, J.; Guillois, A.; Jullien, J.; Jullien, R.; Nguyen Thoi Lai; Pascard, C.; Prange, T.; Tetrahedron Letters (1977), (37), 3251-4.

Z,E -4,8-Ciclododecadien-1-ol: CAS RN: 65763-10-2

- 35 a) Lombardo, Franco; Newmark, Richard A.; Kariv-Miller, Essie; Journal of Organic Chemistry (1991), 56(7), 2422-7.  
 b) Champalbert, J.; Guillois, A.; Jullien, J.; Jullien, R.; Nguyen Thoi Lai; Pascard, C.; Prange, T. ; Tetrahedron Letters (1977), (37), 3251-4.

Los compuestos ciclododecadienoles se pueden mezclar entre sí para obtener diferentes mezclas de los diversos isómeros.

### Ejemplo 1

40 Síntesis de la composición de materia

- (1E,5E)-9-(1-etoxietoxi)ciclododeca-1,5-dieno (compuesto 1)

45 A una mezcla mecánicamente agitada de E,E-4,8-ciclododecadien-1-ol (99 % de (E,E)/1 % de (E/Z), 2,0 g, 11 mmol), monohidrato de ácido toluenosulfónico (0,15 g, 2 mmol) y MTBE (éter metil tertbutílico, 20 ml) se le adicionó gota a gota etil vinil éter (5 g), durante 15 minutos. La mezcla de reacción se calentó a reflujo a 40 °C, durante 1 hora, luego se diluyó con MTBE, se lavó con NaHCO<sub>3</sub> acuoso, agua y salmuera. El solvente se evaporó y el

producto (4,5 g) se purificó por destilación ultrarrápida (Kugelrohr, 86 °C, 0,1 mbar) y cromatografía líquida (gel de sílice 100 g; eluyente = heptano/acetato de etilo 95/5).

Las fracciones que contenían el acetal mixto objetivo se agruparon y se concentraron para dar 1,7 g (rendimiento del 44 %, mezcla de diastereómeros 55/45) como un aceite incoloro.

5 Datos espectrales para una mezcla 55/45 de los dos diastereoisómeros:

<sup>13</sup>C RMN : 15,4 (q), 15,5 (q), 20,7 (q), 21,0 (q), 22,8 (t), 22,9 (t), 29,4 (t), 29,5 (t), 29,6 (t), 29,7 (t), 30,2 (t), 30,7 (t), 32,1 (t), 32,1 (t), 32,2 (t), 32,2 (t), 32,3 (t), 33,8 (t), 59,6 (t), 59,9 (t), 72,6 (d), 75,0 (d), 97,5 (d), 100,3 (d), 130,4 (d), 130,6 (d), 131,1 (d), 131,4 (d), 131,8 (d), 131,9 (d), 132,1 (d), 132,1 (d).

10 <sup>1</sup>H-RMN: 1,15-1,25 (m, 3H); 1,30-1,35 (m, 3H); 1,38-2,1,90 (m, 4H); 1,95-2,25 (m, 8H); 3,42-3,67 (m, 3H); 4,70-4,78 (m, 1H); 5,04-5,26 (m, 4H).

• 9-(1-Etoxi)etoxi)ciclododeca-1,5-dieno (E,Z/E mezcla) (compuesto 2)

La reacción del 4,8-ciclododecadien-1-ol (en forma de una mezcla de isómeros 47 % de E,Z-, 48 % de Z,E- y 5 % de E,E) con etil vinil éter usando el mismo procedimiento que arriba produjo los acetales mixtos diana. Se obtuvo una mezcla isomérica (proporción de isómeros 29/29/21/21 por GC).

15 Datos espectrales seleccionados para la mezcla de los cuatro componentes principales:

<sup>13</sup>C RMN.: 60,0 (t), 60,1 (t), 60,2 (t), 60,4 (t), 71,8 (d), 72,3 (d), 74,3 (d), 74,5 (d).

<sup>1</sup>H-RMN: 1,18-1,24 (m, 4H); 1,27-1,33 (m, 3H); 1,34-1,52 (m, 2H); 1,53-2,30 (m, 11H); 3,48-3,76 (m, 3H); 4,65-4,78 (m, 1H); 5,08-5,26 (m, 1H); 5,08-5,48 (m, 3H).

• (1E-5Z)-9-(1-Etoxi)etoxi)ciclododeca-1,5-dieno (compuesto 3)

20 La reacción del (4Z-8E)-ciclododecadien-1-ol con etil vinil éter usando el mismo procedimiento que el anterior produjo los acetales mixtos diana como una mezcla diastereomérica.

<sup>13</sup>C RMN: 15,4 (q), 15,5 (q), 20,8 (q), 21,0 (q), 21,4 (t), 21,4 (t), 23,8 (t), 23,9 (t), 28,8(t), 30,0 (t), 30,3 (t), 30,5 (t), 30,5 (t), 31,2(t), 31,3 (t), 34,0 (t), 35,3 (t), 60,2 (t), 60,4 (t), 72,3(d), 74,3 (d), 97,5 (d), 100,2 (d), 128,8 (d), 128,9 (d), 129,2(d), 129,5 (d), 131,3 (d), 131,4 (d), 132,4 (d), 132,5 (d); 1,52-1,85 (m, 3H).

25 <sup>1</sup>H-RMN: 1,17-1,24 (m, 3H); 1,28-1,33 (m, 3H); 1,33-1,52 (m, 2H); 1,52-1,85 (m, 3H); 1,85-2,25 (m, 9H); 3,38-3,70 (m, 3H); 4,65-4,75 (m, 1H); 5,12-5,23 (m, 1H), 5,28-5,45 (m, 3H).

• (1Z-5E)-9-(1-Etoxi)etoxi)ciclododeca-1,5-dieno (compuesto 4)

La reacción de (4E-8Z)-ciclododecadien-1-ol con etil vinil éter usando el mismo procedimiento que el anterior produjo los acetales mezclados objetivo como una mezcla diastereomérica.

30 <sup>13</sup>C RMN: 15,4 (q), 15,5 (q), 20,7 (q), 21,0 (q), 23,5 (t), 23,5 (t), 28,8 (t), 28,9 (t), 29,5 (t), 29,7 (t), 30,9(t), 31,1 (t), 31,2 (t), 32,5 (t), 60,0(t), 60,1 (t), 71,8 (d), 74,5(d), 97,5 (d), 100,5 (d), 128,2 (d), 128,4 (d), 128,8 (d), 128,9 (d), 131,9 (d), 132,0 (d), 132,3 (d), 132,4 (d).

<sup>1</sup>H-RMN: 1,19-1,24 (t, 3H); 1,28-1,33 (t, 3H); 1,35-1,48 (m, 2H); 1,55-1,78 (m, 2H); 1,78-2,34 (m, 10H); 3,48-3,84 (m, 3H); 4,64-4,78 (m, 1H); 5,13-5,48 (m, 4H).

35 • 9-(Etoxi)etoxi)-1,5-ciclododecadieno (mezcla E,Z/E,E) (compuesto 5)

A una mezcla agitada mecánicamente de 4,8-ciclododecadien-1-ol (5,4 g, 30 mmol; en forma de una mezcla de isómeros 47 % de E,Z-, 48 % de Z,E- y 5 % de E,E), dietil acetal de formaldehído (31,2 g, 294 mmol) y bromuro de litio (0,52 g, 6 mmol) se le adicionó monohidrato de ácido toluenosulfónico (0,57 g, 3 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas, luego se diluyó con MTBE, se lavó con NaHCO<sub>3</sub> acuoso, agua y salmuera. El solvente se evaporó y el producto se purificó por cromatografía líquida (gel de sílice 230 g, eluyente = heptano/acetato de etilo 95/5).

40 Las fracciones que contienen los acetales mixtos diana se reunieron, se concentraron y se destilaron instantáneamente (Kugelrohr, 86 °C, 0,2 mbar) para dar 4,21 g (rendimiento 59 %) de una mezcla de isómeros (proporción = 48 % de E,Z; 48 % de Z, E, 4 % de E,E) como un aceite incoloro.

45 Datos espectrales para una mezcla 1: 1 de los dos componentes principales:

<sup>13</sup>C RMN: 15,1 (q), 21,5 (t), 23,5 (t), 23,9 (t), 28,7 (t), 28,8 (t), 29,5 (t), 29,9 (t), 30,3 (t), 31,0 (t), 31,3 (t), 31,2 (t), 34,3 (t), 63,2 (t), 63,3 (t), 73,9 (d), 74,2 (d), 93,5 (t), 94,0 (t), 128,3 (d), 128,9 (d), 129,0 (d), 129,2 (d), 131,3 (d), 131,8 (d), 132,3 (d), 132,6 (d).

5 <sup>1</sup>H-RMN: 1,15-1,25 (m, 4H); 1,25-1,50 (m, 2H); 1,58-1,68 (m, 1H); 1,71-2,30 (m, 10H); 3,50-3,75 (m, 3H); 4,60-4,66 (q, 1H); 4,72-4,78 (t, 1H); 5,08-5,48 (m, 4H).

## Ejemplo 2

Preparación de una composición perfumante

Se preparó una composición perfumante para gel de ducha mezclando los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
4	Acetato de carbinol
22	Acetato de geranilo
10	Acetato de pipol al 10 %*
40	Aldehído hexilcinámico
5	2-metil-pentanoato de etilo al 10 %*
5	Gamma undecalactona
5	4-(4-Hidroxi-1-fenil) -2-butanona
15	Citronelol
3	1,1-dimetil-2-feniletil butanoato
10	Damascenona al 10 %*
150	Dipropilenglicol
185	4-(1,1-dimetiletil) -1-ciclohexil acetato
5	Etilvanilina
50	Habanolide <sup>®1)</sup>
25	3-(1,3-benzodioxol-5-il)-2-metilpropanal
10	Heptanoato de alilo al 10 %*
3	Indol al 10 %*
3	Isobutirato de 2-fenoxietilo
10	Isoeugenol al 10 %*
40	Metil gamma ionona al 70 %*
35	Linalool
150	Hedione <sup>® 2)</sup>
2	(E) -8-Decen-5-olide al 10 %*
25	Salicilato de hexilo

(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
100	Salicilato de bencilo
3	Aceite esencial de violeta
50	Aceite esencial de bergamota
10	Base Cassis <sup>3)</sup>
20	Aceite esencial de limón
3	Aceite esencial de geranio
2	Aceite esencial de mandarina
<hr/>	
1000	

\* en dipropilenglicol

1) Pentadecenolida; origen: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

2) Dihidroxjasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

5 3) Base de perfumería compuesta; origen: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

10 La adición de 150 partes en peso del compuesto 1 a la composición descrita anteriormente impartió a este último un fuerte carácter leñoso, ámbar, y una nota ligeramente balsámica y también proporcionó un aspecto cosmético por el cremoso, violeta, con una sugerencia de frambuesa, suavidad. La adición de 150 partes en peso del compuesto 2 a la composición descrita anteriormente impartió a este último un fuerte carácter leñoso, ámbar y la fragancia adquirió también un aspecto resinoso de mirra.

La adición de 150 partes en peso del compuesto 5 a la composición descrita anteriormente impartió a este último un fuerte carácter leñoso, ámbar y la fragancia adquirió un aspecto de hoja de violeta verde, piña verde, así como un interesante efecto de nuez.

15 La adición de 150 partes en peso de (1-etoxietoxi)ciclododecano o (metoximetoxi)ciclododecano potenció/impartió solo el carácter leñoso/ámbar de la composición original. No se impartieron efectos/notas cosméticas, verdes, balsámicas o de nuez.

### Ejemplo 3

Preparación de una composición perfumante

Se preparó una composición perfumante para un agua de colonia mezclando los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
10	Glicolato de alil amilo
30	Ambrox <sup>®1)</sup>
75	Aceite esencial de bergamota
60	Coranol <sup>™ 2)</sup>

20

(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
10	Cumarina
100	Dihidromircenol
5	Dorinone <sup>® 3)</sup> Beta al 1 %*
50	Habanolide <sup>® 4)</sup>
10	Indol al 1 %*
90	Iso E <sup>® 5)</sup> super
5	Lilyflore <sup>® 6)</sup>
50	Lyrat <sup>® 7)</sup>
55	Metil gamma ionona
5	musgo de cristal
60	Hedione <sup>® 8)</sup>
14	(Z) -1 - [(E) -2-buteniloxi] -3-hexeno al 10 %*
100	Romandolide <sup>® 9)</sup>
10	Aceite esencial de Styrax al 10 %*
8	Aceite esencial de violeta
3	2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído al 10 %*
750	

\* en dipropilenglicol

1) (-)-(8R)-8,12-Epoxi-13,14,15,16-tetranorlabdano; origen: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

2) 4-Ciclohexil-2-metil-2-butanol; origen: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

3) 1-(2,6,6-Trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona; origen: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

4) Pentadecenolida; origen: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

5) 1-(Octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; origen: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

6) (2,5-Dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-2-il)metanol; origen: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

7) 4/3-(4-Hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído; origen: International Flavors &amp; Fragrances, USA

8) Metil dihidrojasmonato; origen: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

9) (1S,1'R)-[1-(3',3'-Dimetil-1'-ciclohexil)etoxicarbonil]metil propanoato; origen: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

5 La adición de 250 partes en peso del compuesto 1 a la composición descrita anteriormente impartió a este último un aspecto intenso leñoso, ámbar. La fragancia se volvió más reconfortante y cosmética al reforzar las notas de (metil)iononas y adquirió también un nuevo carácter de incienso.

La adición de 250 partes en peso del compuesto 2 a la composición descrita anteriormente impartió a este último un fuerte carácter leñoso, ámbar y fresco, así como un carácter balsámico de tipo mirra, opoponax y vainilla.

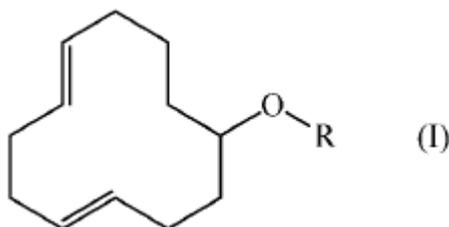
## ES 2 653 960 T3

La adición de 250 partes en peso del compuesto 5 a la composición descrita anteriormente impartió a este último un fuerte carácter leñoso, ámbar y la fragancia adquirió un carácter de nuez al empujar el carácter de hoja de violeta verde, de piña verde de la fragancia original.

- 5 La adición de 250 partes en peso de (1-etoxietoxi)ciclododecano o (metoximetoxi)ciclododecano potenció/impartió solo el carácter leñoso/ámbar de la composición original. No se impartieron caracteres/notas cosméticas, verdes, balsámicas o de nuez.

## REIVINDICACIONES

1. Uso como ingrediente perfumante de una composición de materia que comprende al menos 95 % p/p de al menos un compuesto de fórmula



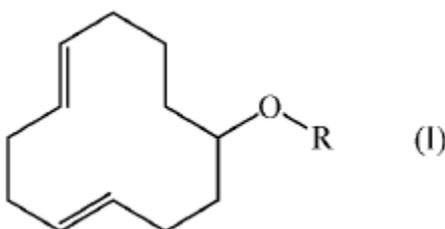
5 en la que el grupo R es un grupo alquilo  $C_{1-6}$  que comprende opcionalmente un grupo funcional éter; y en el que cada enlace doble carbono-carbono de dicho compuesto, independientemente uno del otro, puede estar en una configuración Z o E.

2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho R es un grupo  $C_{1-4}$  o un grupo  $C_{3-5}$  de fórmula  $CR'_2OCHR'_2$ , cada R' representa independientemente uno del otro un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

10 3. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicha composición de materia está en forma de una mezcla de estereoisómeros del compuesto (I) que tiene una proporción (E,E)/((E,Z) comprendida entre 80/20 y 99,5/0,5 o entre 8/92 y 3/97.

15 4. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto (I) es (1E,5Z)-9-(1-etoxietoxi)ciclododeca-1,5-dieno o 9-(1-etoxietoxi)ciclododeca-1,5-dieno en forma de una mezcla que contiene predominantemente uno cualquiera de los estereoisómeros (1E,5E), (1Z,5E) o/y (1E,5Z).

5. Una composición de materia que comprende al menos 95 % p/p de al menos un compuesto de fórmula



20 en la que R es un grupo alquilo  $C_{3-4}$  o un grupo  $C_{3-5}$  de fórmula  $CR'_2OCHR'_2$ , cada R' representa independientemente uno del otro un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y cada enlace doble carbono-carbono de dicho compuesto, independientemente uno del otro, puede estar en una configuración Z o E.

6. Una composición perfumante que comprende

i) una composición de materia, como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;

ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un portador de perfumería y una base de perfumería; y

25 iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

7. Un producto de consumo perfumante que comprende:

i) una composición de materia, como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y

ii) una base de producto de consumo de perfumería.

30 8. Un producto de consumo perfumante según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la base de producto de consumo de perfumería es un perfume, un producto para el cuidado de tejidos, un producto para el cuidado corporal, un producto para el cuidado del aire o un producto para el cuidado en el hogar.

9. Un producto de consumo perfumante según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la base de producto de consumo de perfumería es un perfume fino, una colonia, una loción para después del afeitado, un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un refrescador de tejidos, un agua de planchado, un papel, un blanqueador, un champú, una preparación de colorante, una laca, una crema desvanecedora, un desodorante o antitranspirante, un jabón perfumado, espuma para baño o ducha, aceite o gel, un producto de higiene, un ambientador, un ambientador en polvo "listo para usar", una toallita, un detergente para vajillas o detergente para superficies duras.
- 5