

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 174**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00	(2006.01)
A61Q 13/00	(2006.01)
A61L 9/01	(2006.01)
C11D 3/50	(2006.01)
A61K 8/49	(2006.01)
A61Q 15/00	(2006.01)
A61Q 19/00	(2006.01)
A61L 2/00	(2006.01)
A61L 9/00	(2006.01)
C11D 3/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2015 PCT/EP2015/058435**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162069**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2015 E 15716547 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3134498**

54 Título: **Epóxido macrocíclico insaturado como ingrediente perfumante**

30 Prioridad:

24.04.2014 EP 14165739

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

18.04.2018

73 Titular/es:

**FIRMENICH SA (100.0%)
1, route des Jeunes, Case Postale 239
1211 Genève 8, CH**

72 Inventor/es:

FANKHAUSER, PETER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 664 174 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

Epóxido macrocíclico insaturado como ingrediente perfumante

Campo técnico

5 La presente invención se relaciona con el campo de la perfumería. Más particularmente, se relaciona con un compuesto de fórmula (I), en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de cualquier mezcla de los mismos, y su uso como ingrediente perfumante. Por lo tanto, siguiendo lo que se menciona en la presente memoria, la presente invención comprende el compuesto de la invención como parte de una composición perfumante o de un producto de consumo perfumante.

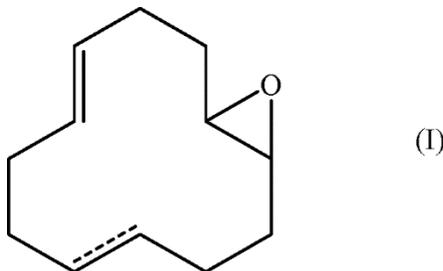
Estado de la técnica

10 Los compuestos 13-oxabicyclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno y 13-oxabicyclo [10.1.0] tridec-4-eno son conocidos como tales y se describen respectivamente, por ejemplo, en el documento WO 2012/175437 o en el documento WO 2004/078738 y en GB 960305 o en J. Mol. Catal. 1991, 69 (1), 95 - 103. La técnica anterior reporta el compuesto de la invención siempre como productos químicos o como compuestos intermedios, pero nunca divulga o sugiere ninguna propiedad organoléptica del compuesto de fórmula (I), o cualquier uso de dicho compuesto en el campo de la perfumería.

15 El ingrediente perfumante que tiene la estructura química más cercana es 1,4,8-trimetil-13-oxabicyclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno (también conocido como Cedroxyde®, de Firmenich SA). Sin embargo, dicho compuesto de la técnica anterior no solo difiere del presente compuesto en al menos tres grupos metilo, sino que también difiere por sus propiedades olfativas. Tal compuesto de la técnica anterior no sugiere ninguna propiedad organoléptica del compuesto de fórmula (I), o cualquier uso de dicho compuesto en el campo de la perfumería.

Descripción de la invención

Ahora, los inventores han descubierto sorprendentemente que un compuesto de fórmula (I)



25 en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de cualquier mezcla de los mismos y en el que la línea de puntos representa un enlace simple o doble de carbono-carbono;

se puede usar como ingrediente perfumante, por ejemplo para impartir notas olorosas de madera, tipo cedro/ámbar y opcionalmente también tipo aromático tujónico.

30 En aras de la claridad, con la expresión "en el que la línea de puntos representa un enlace doble o simple carbono-carbono", o similar, se indica el significado normal entendido por una persona experta en la técnica, es decir, que toda la unión (líneas sólidas y punteadas) entre los átomos de carbono conectados por dicha línea de puntos es un enlace simple o doble carbono-carbono.

35 El compuesto de la invención posee uno o dos enlaces dobles carbono-carbono, así como dos anillos fusionados, y cada una de dichas partes puede tener dos sustancias estereoquímicas diferentes (por ejemplo, E o Z; (RS; RS) o (RS, SR)), y el compuesto puede incluso ser quiral o no. Por lo tanto, el compuesto de fórmula (I) puede estar en la forma de una composición de materia que comprende, o consiste en, los diversos estereoisómeros.

El compuesto de la invención puede estar en una forma racémica o enantioenriquecida (si es quiral).

40 En particular, para el compuesto de fórmula (I) en el que la línea de puntos representa un doble enlace carbono-carbono; es decir, el compuesto de fórmula (I) que tiene dos enlaces dobles carbono-carbono, cada doble enlace carbono-carbono de dicho compuesto, independientemente entre sí, puede estar en una configuración Z o E o una mezcla de los mismos. En aras de la claridad, mediante la expresión "cada enlace doble carbono-carbono de dicho compuesto, independientemente uno de otro, puede estar en una configuración Z o E o una mezcla de los mismos" se indica también una composición de materia que comprende los diversos isómeros (E, E), (E, Z), (Z, E) y (Z, Z). Para el compuesto de fórmula (I) en la que la línea de puntos representa un enlace simple carbono-carbono, el enlace doble carbono-carbono de dicho compuesto puede estar en una configuración Z o E o una mezcla de los mismos.

- Lo mismo se aplica a la parte epoxi. La parte epoxi puede estar en una configuración (1RS, 12RS) o (1RS, 12SR) o una mezcla de los mismos. En aras de la claridad, por la expresión "(1RS, 12RS)" se indica una mezcla equimolar de (1R, 12R) y (1S, 12S) y por la expresión "(1RS, 12SR)" se indica una mezcla equimolar de (1R, 12S) y (1S, 12R). Como ejemplo no limitante, se pueden citar los siguientes estereoisómeros: (1RS, 4E, 8Z, 12RS)-13-oxabicyclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno o (1RS, 4E, 8E, 12RS)-13-oxabicyclo [10.1.0]trideca-4,8-dieno.
- En otras palabras, dicho compuesto (I) puede estar en la forma de un estereoisómero esencialmente puro (es decir, el uno (1RS, 4E, 8Z, 12RS)) o en la forma de una composición de materia que comprende varios estereoisómeros, por ejemplo en una mezcla que comprende los estereoisómeros (4E, 8E), (4Z, 8E) y (4E, 8Z) en diversas proporciones p/p.
- De acuerdo con una realización preferida, el compuesto de fórmula (I) es 13-oxabicyclo [10.1.0] trideca-4,8-dieno (en el que la línea de puntos representa un enlace doble carbono-carbono).
- De acuerdo con cualquier realización, el compuesto de fórmula (I), en particular en la forma de una mezcla de estereoisómeros, también se puede definir mejor por el proceso para obtenerlo. De hecho, el compuesto de fórmula (I) se puede obtener mediante el proceso que comprende el paso de tratar ciclododeca-1,5,9-trieno en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de cualquier mezcla de los mismos con un agente epoxidante y opcionalmente monohidrogenando un doble enlace.
- El ciclododeca-1,5,9-trieno, un producto conocido y comercial, posee 3 enlaces dobles carbono-carbono que pueden tener diferentes estereoquímicos (es decir, pueden estar en una configuración E o Z).
- De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, el ciclododeca-1,5,9-trieno está en la forma de una mezcla de isómeros (1E, 5E, 9E), (1Z, 5E, 9E) y (1Z, 5Z, 9E).
- De acuerdo con una realización preferida, ciclododeca-1,5,9-trieno está en la forma de una mezcla de isómero (1Z, 5E, 9E) e isómero (1E, 5E, 9E) que comprende al menos 90 % p/p del isómero (1Z, 5E, 9E), lo más preferiblemente que comprende al menos 95 % p/p del isómero (1Z, 5E, 9E), incluso más preferiblemente que comprende al menos 98 % p/p del isómero (1Z, 5E, 9E), el restante es el isómero (1E, 5E, 9E). Ciclododeca-1,5,9-trieno en forma de una mezcla que comprende al menos 98 % de isómero (1Z, 5E, 9E) y como máximo 2 % de isómero (1E, 5E, 9E), también referido aquí como compuesto (II-a), están disponibles comercialmente en Evonik Industries.
- De acuerdo con una realización particular, el ciclododeca-1,5,9-trieno está en la forma de una mezcla que comprende al menos 95 % p/p del isómero (1E, 5E, 9E) también denominado aquí compuesto (II-c) que está disponible comercialmente en Sigma-Aldrich Co ..
- De acuerdo con otra realización particular, el ciclododeca-1,5,9-trieno está en la forma de una mezcla que comprende al menos 30 % p/p del isómero (1Z, 5E, 9E), como máximo 75 % p/p del isómero (1E, 5E, 9E) y como máximo 5 % p/p del isómero (1Z, 5Z, 9E), también indicado aquí como compuesto (II-b). Una isomerización del (1Z, 5E, 9E)-ciclododeca-1,5,9-trieno disponible comercialmente permite aumentar la proporción de isómero (1E, 4E, 8E). El experto en la materia conoce bien las condiciones de isomerización informadas en la literatura y podrá seleccionar las mejores condiciones para obtener la mezcla isomérica deseada. Además, el experto en la técnica puede mezclar la calidad de ciclododecatrieno comercialmente disponible con el fin de obtener un ciclododecatrieno en la forma deseada de mezcla de isómeros.
- En aras de la claridad, con el término "agente epoxidante" y similares, se entiende el significado normal en la técnica, es decir, un reactivo capaz de reaccionar con un doble enlace para formar un epóxido. Ejemplos específicos y no limitantes de agente epoxidante se seleccionan del grupo que consiste en peroxiácidos C₂₋₈, tales como ácido peracético, ácido etanoperoxoico, ácido butanoperoxoico, ácido 2-etilhexanoperoxoico, ácido butanodiperoxoico, ácido perbenzoico, ácido para-metilperbenzoico, ácido metoxperbenzoico, ácido meta-cloroperbenzoico, ácido para-cloroperbenzoico o ácido orto-cloroperbenzoico, peróxido de hidrógeno, dióxígeno, peróxido de alquilo tal como hidroperóxido de tert-butilo y una mezcla de los mismos. La reacción es catalizada opcionalmente por un metal de transición. Se puede encontrar una descripción general de la condición de la epoxidación en "Advanced Organic Chemistry" de marzo, 5ª edición 2001, pág. 1051-1054. El experto en la técnica puede seleccionar el agente epoxidante más apropiado.
- Como sabe una persona experta en la técnica, dicho agente epoxidante puede estar en una forma pura o diluirse en un solvente. Típicamente se puede usar una solución acuosa que tiene una concentración que varía de 10 % a 50 % p/p, preferiblemente entre 30 % y 40 %, donde el % es relativo al peso total de la solución. Sin embargo, se puede usar otro solvente, tal como ácido carboxílico C₁₋₁₀ (preferiblemente el ácido carboxílico correspondiente, es decir, ácido acético en el caso del ácido peracético), un alcano o cicloalcano C₆₋₁₀, un éster C₃₋₁₀.
- De acuerdo con cualquier realización de la invención, dicho agente epoxidante se selecciona entre las soluciones que contienen entre 10 % y 50 % p/p, preferiblemente entre 30 % y 40 %, donde el % es relativo al peso total de la solución, de un peroxiácido C₂₋₈.
- En aras de la claridad, con el término "monohidrogenando un doble enlace", se indica el significado normal en la

técnica, es decir, la hidrogenación selectiva de un enlace doble. Esta reacción es bien conocida en la técnica, y el experto en la técnica podrá seleccionar la condición apropiada en olor para hidrogenar principalmente un enlace doble.

5 Sin estar limitados por la teoría, creemos que el compuesto de la invención obtenible mediante dicho proceso está en la forma de una composición de materia que comprende predominantemente (es decir, al menos 90 % p/p) los siguientes estereoisómeros:

- (1RS,4E,8E,12RS)-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dieno (también denominado como isómero (A));

- (1RS,4E,8E,12SR)-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dieno (también denominado como isómero (B));

- (1RS,4E,8Z,12RS)-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dieno (también denominado como isómero (C)).

10 De acuerdo con una realización particular de la invención, dicho compuesto (I) está en la forma de una composición de materia que comprende esencialmente, o incluso consiste en, los isómeros (A), (B) y (C) en el siguiente % en peso:

- donde (A) está compuesto entre 0 % y 5 %, preferiblemente entre 0 % y 3 %;

- donde (B) está compuesto entre 5 % y 30 %, preferiblemente entre 7 % y 22 %; y

15 - donde (C) está compuesto entre 65 % y 90 %, preferiblemente entre 72 % y 85 %.

Alternativamente, de acuerdo con una realización particular de la invención, dicho compuesto (I) está en la forma de una composición de materia que comprende esencialmente, o incluso consiste en, los isómeros (A), (B) y (C) en el siguiente % en peso:

- donde (A) está compuesto entre 50 % y 75 %, preferiblemente entre 60 % y 70 %;

20 - donde (B) está compuesto entre 0 % y 5 %, preferiblemente entre 0 % y 3 %; y

- donde (C) está compuesto entre 20 % y 50 %, preferiblemente entre 27 % y 40 %.

De acuerdo con una realización particular de la invención, dicho compuesto (I) está en la forma de una composición de materia que comprende esencialmente, o incluso consiste en, los isómeros (A), (B) y (C) en la siguiente proporción de peso:

25 - (A) / (C) / (B) = 1 / 80 / 19 (también denominado como compuesto(I-a)) obtenible de epoxidación del compuesto (II-a);

- (A) / (C) / (B) = 63 / 36 / 1 (también denominado como compuesto(I-b)) obtenible de epoxidación del compuesto (II-b); o

- (A) / ((C)+(B)) = 99/1 (también denominado como compuesto(I-c)) obtenible de epoxidación del compuesto (II-c).

30 En aras de la claridad, por la expresión "que comprende esencialmente" se entiende que al menos 80 % p/p, o incluso 90 % p/p, de la composición está realizada de los materiales enumerados.

Como ejemplos específicos del compuesto de la invención, se puede citar, como ejemplo no limitante, el compuesto (I-a). Dicho compuesto tiene un olor único que tiene una dualidad caracterizada por una nota superior fresca de madera, un tipo aromático que recuerda a las hojas de thuja y una nota media, inferior, del tipo cedro/ámbar de madera, así como un aspecto ligeramente terroso. La presencia de tal nota superior fresca, ascendente del tipo aromático de madera es una característica excepcional del compuesto de dicha invención, ya que en general las notas de madera están asociadas con notas de medio a bajo. La impresión olfativa general de dicho compuesto es una nota de madera muy natural, ascendente e impactante que se combina perfectamente con las notas de madera clásicas usadas en la técnica de la perfumería.

40 Dicho compuesto (I-a) representa una realización particularmente apreciada de la invención.

Cuando el olor del compuesto de la invención se compara con el de los compuestos de la técnica anterior, por ejemplo Cedroxyde®, entonces el compuesto de la invención se distingue de los otros por tener una nota aromática y además tener una contribución clara de la nota superior, todos los aspectos que están ausentes en los compuestos de la técnica anterior. Dichas diferencias hacen que el compuesto de la invención y los compuestos de la técnica anterior sean cada uno adecuado para diferentes usos, es decir, para impartir diferentes impresiones organolépticas.

45

Como se menciona anteriormente, la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) 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, cuyo procedimiento comprende

añadir a dicha composición o artículo una cantidad efectiva de al menos un compuesto de fórmula (I). Por "uso de un compuesto de fórmula (I)" se debe entender aquí también el uso de cualquier composición que contenga un compuesto (I) y que se pueda emplear ventajosamente en la industria de la perfumería.

5 Dichas composiciones, que de hecho pueden emplearse ventajosamente como ingredientes perfumante, 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, al menos un compuesto de la invención como se define anteriormente;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un portador perfumante y una base perfumante; y
- iii) opcionalmente al menos un adyuvante perfumante.

10 Por "portador perfumante" se entiende aquí 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 soporte puede ser un líquido o un sólido.

15 Como portador líquido uno puede citar, como ejemplos no limitantes, un sistema emulsificante, es decir, un solvente y un sistema tensioactivo, 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 usados comúnmente. Para las composiciones que comprenden tanto un portador perfumante como una base perfumante, otros portadores perfumantes más adecuados que los especificados previamente, pueden ser también etanol, mezclas de
20 agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como las conocidas con la marca registrada 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).

25 Como portadores sólidos se pueden 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, polivinilalcoholes, proteínas o pectinas, o incluso los materiales citados en textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungsund Gelierrmittel in Lebensmitteln, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburgo, 1996. La encapsulación es un proceso bien conocido por una persona experta en la técnica, y se puede realizar, por ejemplo,
30 usando técnicas tales como secado por atomización, aglomeración o incluso extrusión; o consiste en una encapsulación de recubrimiento, que incluye la coacervación y la técnica de coacervación compleja.

Por "base perfumante" entendemos aquí una composición que comprende al menos un coingrediente perfumante.

35 Dicho coingrediente perfumante no es de fórmula (I). Además, por "coingrediente perfumante" se entiende aquí un compuesto, que se usa en una preparación perfumante o una composición para impartir un efecto hedónico. En otras palabras, dicho coingrediente, para ser considerado como perfumante, debe ser reconocido por una persona experta en la técnica como capaz de impartir o modificar de manera positiva o agradable el olor de una composición, y no solo como que tiene un olor

40 La naturaleza y el tipo de los coingredientes perfumantes presentes en la base no garantizan una descripción más detallada aquí, que en cualquier caso no sería exhaustiva, la persona experta puede seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y de acuerdo con uso o 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.
45 Arctander, Perfume and Flavour Chemicals, 1969, Montclair, Nueva Jersey, EEUU, o sus versiones más recientes, o en otros trabajos de naturaleza similar, 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 perfumante.

50 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, dicha composición perfumante puede ser una en la que la base perfumante comprende, o consiste en, ingredientes actualmente usados para impartir notas de madera. Dichos ingredientes que imparten notas de madera son bien conocidos por las personas expertas en la técnica y pueden extraerse fácilmente en cualquier libro de texto de perfumería o literatura pertinente (por ejemplo, el libro de Arctander citado anteriormente, o en la literatura de patentes). Aunque una lista exhaustiva de tales ingredientes que imparten notas de madera sería imposible, se pueden citar como ejemplos no limitantes los
55 siguientes:

metil cedril cetona, Vertofix® (marca registrada propiedad de International Flavors & Fragrances, EEUU, 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona, Iso E Super®, Aceite de cedro, aceite de pachulí, aceite de cipropil, trans-1-(2,2,6-trimetil-1-ciclohexil)-3-hexanol, Norlimbano®, 1-(2,2,3,6-tetrametil-ciclohexil)-3-hexanol, Limbanol®, (1'R,E)-2-etil-4-(2',2',3'-trimetil-3'-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol, 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-2-ol, 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol, 5,5,9,13-tetrametil-14,16-dioxatetraciclo[11.2.1.0(1,10).0(4,9)]hexadecano, {1-metil-2-[(1',2',2'-trimetilbicyclo[3.1.0]hex-3'-il)metil]ciclopropil}metanol, 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-2-ol, (1R,3S,7R,8R,10S,13R)-5,5,7,9,9, 13-hexametil-4,6-dioxatetraciclo[6.5.1.0(1,10).0(3,7)]tetradecano, Ambrocenide® (marca registrada propiedad de Symrise AG, Alemania) perhidro-2,6,6,7,8,8-hexametilindeno[4,5-b]furan, Trisamber®, 2-(2,2,7,7-tetrametil-triciclo[6.2.1.0(1,6)]undec-4/5-en-5-il)-1-propanol, Ambermax® (marca registrada propiedad de Givaudan SA, Suiza), Casmirone® y 4,8-ciclododecadien-1-ona.

En tal realización, el compuesto de la invención puede usarse en cantidades comprendidas entre aproximadamente 5 % a 50 % p/p, con relación a la cantidad total de ingredientes que imparten notas de madera.

Por "adyuvante perfumante" se entiende aquí 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 pueden ser exhaustiva, pero debe mencionarse que dichos ingredientes son bien conocidos por una persona experta en la técnica.

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

Es útil mencionar aquí que la posibilidad de tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de un compuesto de fórmula (I) es importante ya que permite al perfumista preparar perfumes armónicos, que poseen la tonalidad del olor de diversos compuestos de la invención, que crea así nuevas herramientas para su trabajo.

En aras de la 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 el compuesto de la invención estaría involucrado como producto de partida, intermedio o final, no podría considerarse como una composición perfumante de acuerdo con la invención siempre que dicha mezcla no proporcione el compuesto de la invención en una forma adecuada 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.

Además, el compuesto de la invención también puede usarse ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, es decir, perfumería fina o funcional, para impartir o modificar positivamente el olor de un producto de consumo en el que se añade dicho compuesto (I). En consecuencia, otro objeto de la presente invención se representa mediante un producto de consumo perfumante que comprende, como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de fórmula (I), como se definió anteriormente.

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

En aras de la claridad, debe mencionarse que, mediante " productos de consumo perfumantes" se indica un producto de consumo que se espera que entregue al menos un agradable efecto de perfumería a la superficie a la que se aplica (por ejemplo, piel, cabello, textil, o superficie del hogar). En otras palabras, un producto de consumo perfumante de acuerdo con la invención es un producto de consumo perfumado que comprende la formulación funcional, así como también agentes de beneficio opcionalmente adicionales, que corresponden al producto de consumo deseado, por ejemplo un detergente o un ambientador, y una cantidad efectiva olfativa de al menos un compuesto de la invención. En aras de la claridad, dicho producto de consumo perfumado es un producto no comestible.

La naturaleza y el tipo de los constituyentes del producto de consumo perfumante no garantizan aquí una descripción más detallada, que en cualquier caso no sería exhaustiva, donde el experto es capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y de acuerdo a la naturaleza, y el efecto deseado de dicho producto.

Ejemplos no limitantes de productos de consumo perfumante adecuados pueden ser un perfume, tal como un perfume fino, una loción de 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 telas, un refrescador de tejidos, un agua de planchado, un papel o un blanqueador; un producto para el cuidado del cuerpo, como un producto para el cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación para colorear o un atomizador para el cabello), una preparación cosmética (por ejemplo, una crema de día 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 de cuidado en el hogar, tal como una toallita, un detergente para vajillas o un detergente para superficies duras.

Algunos de los productos de consumo mencionados anteriormente pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de modo que puede ser necesario protegerlo de una descomposición prematura, por ejemplo mediante encapsulación o uniéndola químicamente a otro producto químico que sea adecuado para liberar el ingrediente de la invención sobre un estímulo externo adecuado, tal como una enzima, luz, calor o un cambio de pH.

Las proporciones en las que el compuesto de acuerdo con la invención puede incorporarse 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 el compuesto de acuerdo con la invención se mezcla con coingredientes perfumantes, solventes o aditivos comúnmente usados en la técnica.

Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumantes, las concentraciones típicas están en el orden de 0,001 % a 30 % en peso, o incluso más, del compuesto de la invención en base al peso de la composición en la que se incorporan. Se pueden usar concentraciones inferiores a estas, tales como del orden de 0,01 % a 10 % en peso, cuando estos compuestos se incorporan en artículos perfumados, donde el porcentaje es relativo al peso del artículo.

El compuesto de la invención se puede preparar a partir de ciclododecatrieno de acuerdo con un procedimiento como se describe a continuación en los Ejemplos o como se describe en los documentos WO2009117498, EP1170291, WO2004078738, EP0965575, WO2012175437 y J. Mol. Catal. 1991, 69 (1), 95 - 103.

Ejemplos

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).

Ejemplo 1

Preparación del compuesto de fórmula (I)

A una mezcla de carbonato de sodio (160 g, 1,23 mol, 2,9 equiv.) en tolueno (1000 ml) se añadió ciclododeca-1,5,9-trieno (II-a) (500 g, 3,1 mol, 1 equiv.). La mezcla se enfrió a 0 °C y se añadió ácido peracético (1000 ml, 3,9 moles, 1 equiv.) gota a gota durante un período de 5 minutos. La mezcla de reacción se calentó lentamente a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Luego, la mezcla de reacción se enfrió a 0 °C y se vertió en una solución acuosa de NaHSO₃. La capa orgánica se lavó con una solución acuosa de NaHCO₃, luego con agua y finalmente con salmuera. Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y el solvente se evaporó. El residuo se purificó por destilación bajo presión reducida (0,07 mbar, 110 °C) para proporcionar una mezcla de estereoisómeros de 13-oxabicyclo[10.1.0] trideca-4,8-dieno. En base al análisis, las mezclas de estereoisómeros consisten en 80 % de (1RS, 4E, 8Z, 12RS)-13-oxabicyclo[10.1.0] trideca-4,8-dieno, 19 % de (1RS, 4E, 8E, 12SR)-13-oxabicyclo[10.1.0] trideca-4,8-dieno y 1 % de (1RS, 4E, 8E, 12RS)-13-oxabicyclo[10.1.0] trideca-4,8-dieno.

Ejemplo 2

Preparación de una composición perfumante

Se preparó una composición perfumante para colonia masculina mezclando los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
50	Aldehído al 10 % * C 10
20	Ambrettolide® ¹⁾
100	Ambrox® ²⁾
10	Amione® ³⁾
50	Aceite esencial de bergamota
120	(Etoximetoxi) ciclododecano
50	10 % * Calone® ⁴⁾
10	Aceite esencial de Cardamon
40	Cashmeran® ⁵⁾
70	8-Metoxi-2,6,6,8-tetrametil-triciclo [5.3.1.0 (1,5)] undecano

ES 2 664 174 T3

20 Coumarina
10 Aceite de ciprés
400 Dihidromircenol

ES 2 664 174 T3

(continuación)

700	Exaltolide® ⁶⁾
100	2-metil-4- (2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il) -4-penten-1-ol
2.000	Habanolide® ⁷⁾
1.000	Hedione® ⁸⁾ HC
250	3- (1,3-Benzodioxol-5-yl) -2-metilpropanal
500	Helvetolide® ⁹⁾
40	Hivernal® ¹⁰⁾
400	Hidroxicitronelal
1.600	Iso E® ¹¹⁾ Súper
200	Lyral® ¹²⁾
300	Aceite esencial de mandarina
70	Musgo cristal
250	Muscenone® ¹³⁾ Delta
30	Myrrhone® ¹⁴⁾
20	Cis-3-Hexenol
80	Aceite esencial de naranja
50	1 % * 2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadieno-1-carbaldehído
40	Salicilato de amilo
60	Salicynile® ¹⁵⁾
40	10 % * Vanillina
700	Vertofix® ¹⁶⁾ Coeur
20	Ionona Beta
100	Vulcanolide® ¹⁷⁾

9.500

* en dipropilenglicol

** en isopropil miristato

1) 16-hexadecanolida^{a)}

2) (-)-(8R)-8,12-epoxi-13,14,15,16-tetranorlabdano^{a)}

3) alilo ionona^{b)}

4) 7-metil-2H, 4H-1,5-benzodioxepin-3-ona^{a)}

5) 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4-indenona^{c)}

6) pentadecanolida^{a)}

(continuación)

- 7) pentadecenolida ^{a)}
- 8) cis-dihidrojasmonato de metilo ^{a)}
- 9) (1S, 1'R)-2-[1-(3', 3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxi]-2-metilpropil propanoato a)
- 10) 3-(3,3/1,1-dimetil-5-indanil)propanal ^{a)}
- 11) 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil -1-etanona ^{c)}
- 12) 4/3- (4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído ^{c)}
- 13) 3-metil-5-ciclopentadecen-1-ona ^{a)}
- 14) 4- (2,2, C-3, T-6-tetrametil-R-1-ciclohexil) -3-buten-2-ona ^{a)}
- 16) cetona de metil cedril ^{c)}
- 17) trans-5,6,7,8-tetrahidro-3,5,5,6,7,8,8-heptametil-2-naftalenocarbaldehído ^{a)}

a) origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

b) origen: Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza

c) origen: International Flavors & Fragrances, EEUU

5 La adición de 500 partes en peso del Compuesto (I-a) a la colonia descrita anteriormente impartió a este último una notable nota superior de madera, aromática, que completa y que complementa la nota impartida por Iso E® Super (que afecta esencialmente a las notas inferiores) .

La adición de la misma cantidad de Cedroxyde® proporcionó un efecto diferente, desprovisto de la nota superior de madera, así como del efecto aromático.

Ejemplo 3

Preparación de una composición perfumante

10 Se preparó una composición perfumante para un detergente mezclando los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
150	1-Metil-1-feniletil acetato
1000	Hexilcinámico aldehído
20	9-Undecenal
10	Metil antranilato
150	Benzoato de bencilo
50	10 %* Cetona de frambuesa
750	Citronellol
80	Citronelil nitrilo
200	Clearwood™ ¹⁾
50	10 %* Etil (2e,4z)-2,4-decadienoato

ES 2 664 174 T3

(continuación)

10	Estragol
50	10 %* Etilvanilina
60	Etil triciclo[5.2.1.0.(2,6)]decano-2-carboxilato
1.000	70 %** Galaxolide® ²⁾
500	Habanolide® ³⁾
400	Hedione® ⁴⁾
60	10 %* Indocolore™ ⁵⁾
300	Alfa iso metilionona
1.000	Lilial® ⁶⁾
500	Linalool
800	Lorysia® ⁷⁾
30	10 %* 2-Etil metilbutirato
50	Metilnaftilcetona
150	Muscenone® ⁸⁾ Delta
60	50 %** Natactona™ ⁹⁾
600	fenetilol
800	Aceite esencial de naranja
200	Wardia® ¹⁰⁾
500	Terpineol
50	10 %* Vanilina
100	Aceite de Ylang
20	2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehido

9.700

* en dipropilenglicol

** en isopropil miristato

1) fracción terpénica del aceite de pachulí, obtenida por fermentación de azúcares^{a)}

2) 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-g-2-benzopirano^{c)}

3) pentadecenolida^{a)}

4) metil cis-dihidrojasmonato^{a)}

5) 1-fenilvinil acetato^{a)}

6) 3-(4-tert-butilfenil)-2-metilpropanal^{b)}

7) 4-(1,1-dimetiletil)-1-ciclohexil acetato^{a)}

8) 3-metil-5-ciclopentadecen-1-ona^{a)}

(continuación)

9) (6R)-perhidro-3,6-dimetil-benzo[b]furan-2-ona ^{a)}

10) base perfumante compuesta ^{a)}

a) origen: Firmenich SA, Geneva, Suiza

b) origen: Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza

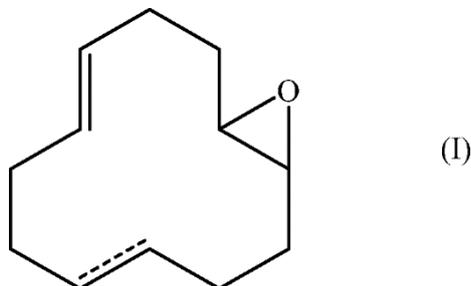
c) origen: International Flavors & Fragrances, EEUU

5 La adición de 300 partes en peso del Compuesto (I-a) a la composición descrita anteriormente impartió a este último una notable nota superior de madera, ambarina y aromática, que completa y que complementa la nota de pachulí impartida por Clearwood™ (que impacta esencialmente en las notas inferiores).

La adición de la misma cantidad de Cedroxyde® proporcionó un efecto diferente, desprovisto de la nota superior de madera, así como del efecto aromático.

REIVINDICACIONES

1. Uso como ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula (I)



5 en la forma de cualquiera de sus estereoisómeros o de cualquier mezcla de los mismos y en la que la línea de puntos representa un enlace simple o doble de carbon-carbono.

2. Uso de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto (I) está en la forma de una composición de materia que comprende predominantemente los siguientes estereoisómeros:

- 10 - (1RS,4E,8E,12RS)-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dieno, también denominado como isómero (A);
 - (1RS,4E,8E,12SR)-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dieno, también denominado como isómero (B); y
 - (1RS,4E,8Z,12RS)-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dieno, también denominado como isómero (C).

15 3. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** dicho compuesto (I) está en la forma de una composición de materia que comprende esencialmente, o incluso consiste en, los isómeros (A), (B) y (C) en el siguiente % en peso:

- donde (A) está compuesto entre 0 % y 5 %, preferiblemente entre 0 % y 3 %;
- donde (B) está compuesto entre 5 % y 30 %, preferiblemente entre 7 % y 22 %; y
- donde (C) está compuesto entre 65 % y 90 %, preferiblemente entre 72 % y 85 %.

20 4. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** dicho compuesto (I) está en la forma de una composición de materia que comprende esencialmente, o incluso consiste en, los isómeros (A), (B) y (C) en el siguiente % en peso:

- donde (A) está compuesto entre 50 % y 75 %, preferiblemente entre 60 % y 70 %;
- donde (B) está compuesto entre 0 % y 5 %, preferiblemente entre 0 % y 3 %; y
- donde (C) está compuesto entre 20 % y 50 %, preferiblemente entre 27 % y 40 %.

25 5. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** dicho compuesto (I) está en la forma de una composición de materia que comprende esencialmente, o incluso consiste en, los isómeros (A), (B) y (C) en la siguiente proporción de peso:

- (A) / (C) / (B) = 1/80/19 obtenible a partir de epoxidación de ciclododeca-1,5,9-trieno en la forma de una mezcla que comprende al menos 98 % de isómero (1Z,5E,9E) y como máximo 2 % de isómero (1E,5E,9E);

30 - (A) / (C) / (B) = 63 / 36 / 1 obtenible a partir de epoxidación de ciclododeca-1,5,9-trieno en la forma de una mezcla que comprende al menos 30 % p/p del isómero (1Z,5E,9E), como máximo 75 % p/p del isómero (1E,5E,9E) y como máximo 5 % p/p del isómero (1Z,5Z,9E); o

- (A) / ((C)+(B)) = 99/1 obtenible a partir de epoxidación de ciclododeca-1,5,9-trieno en la forma de una mezcla que comprende al menos 95 % p/p del isómero (1E,5E,9E).

35 6. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto de fórmula (I) se puede obtener mediante el procedimiento que comprende el paso de tratar ciclododeca-1,5,9-trieno en forma de cualquiera de sus estereoisómeros o de cualquier mezcla de los mismos con un agente epoxidante y opcionalmente monohidrogenar un enlace doble.

- 5 7. El uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** ciclododecatrieno está en la forma de una mezcla de isómero (1Z,4E,8E) e isómero (1E,4E,8E) que comprende al menos 98 % p/p del isómero (1Z,4E,8E), donde el resto es isómero (1E,4E,8E) o ciclododecatrieno está en la forma de una mezcla que comprende al menos 30 % p/p del isómero (1Z,5E,9E), como máximo 75 % p/p del isómero (1E,5E,9E) y como máximo 5 % p/p del isómero (1Z,5Z,9E).
8. Una composición perfumante que comprende
- i) al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;
 - ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un portador perfumante y una base perfumante; y
 - iii) opcionalmente al menos un adyuvante perfumante.
- 10 9. Un producto de consumo perfumante que comprende al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
10. Un producto de consumo perfumante de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el producto de consumo perfumante 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 doméstico.
- 15 11. Un producto de consumo perfumado de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el producto de consumo perfumante es un perfume fino, una colonia, una loción para después del afeitado, un detergente líquido o sólido, un suavizante de telas, un refrescador de tejidos, un agua para planchar, un papel, un blanqueador, un champú, una preparación para colorear, un spray para el cabello, una crema de día, 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 un detergente de superficie dura.
- 20