

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 575**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)
A23L 27/20 (2006.01)
C07C 67/283 (2006.01)
C07C 67/303 (2006.01)
C07C 69/34 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)
C07C 67/475 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2014 PCT/EP2014/078689**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091924**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014 E 14815738 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3110931**

54 Título: **Sustancias químicas aromáticas novedosas**

30 Prioridad:

20.12.2013 EP 13199171

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

23.07.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**VAUTRAVERS, NICOLAS;
TELES, JOAQUIM HENRIQUE y
MARION, NICOLAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 676 575 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

Sustancias químicas aromáticas novedosas

5 La presente invención se refiere al uso de diésteres de ácido 2,5-dimetil-2-hexenodioico, ácido 2,5-dimetil-3-hexenodioico y ácido 2,5-dimetiladípico o una mezcla de los mismos como una fragancia o un sabor, a un procedimiento para impartir o modificar un aroma o sabor a una composición mediante la inclusión de dichos compuestos en dicha composición, a una composición que contiene fragancia y/o a un material de fragancia que contiene dichos compuestos y a un procedimiento de preparación de diésteres de ácido 2,5-dimetiladípico.

Antecedentes de la invención

10 Las fragancias son de gran interés, especialmente en el campo de la cosmética y también en los detergentes de lavado de ropa y de limpieza. Las fragancias de origen natural son en su mayoría costosas, frecuentemente limitadas en su cantidad disponible y, dependiendo de las fluctuaciones en las condiciones ambientales, están sujetas también a variaciones en su contenido, pureza, etc. Por lo tanto, es de gran interés poder reemplazar, al menos parcialmente, las fragancias de origen natural con sustancias obtenibles sintéticamente. Frecuentemente, en este sentido, la sustancia natural no se replica químicamente, sino que compuestos sintetizados químicamente se seleccionan como sustitutos de las sustancias naturales en función de su olor, donde la sustancia sustituta y la sustancia natural no tienen que tener necesariamente una similitud química-estructural.

15 Sin embargo, debido a que incluso pequeños cambios en la estructura química pueden causar cambios masivos en las propiedades sensoriales, como el olor y también el sabor, la búsqueda dirigida de sustancias con ciertas propiedades sensoriales, como un determinado olor, es extremadamente difícil. Por lo tanto, la búsqueda de nuevas fragancias y aromatizantes es, en la mayoría de los casos, difícil y laboriosa, desconociendo si se encontrará realmente una sustancia con el olor y/o el sabor deseados.

20 Los diésteres de ácidos 2,5-dimetiladípico insaturados y saturados y su preparación son generalmente conocidos en el estado de la técnica.

25 El documento US 2.244.487 divulga el (E)-2,5-dimetil-2-hexenodioato de dimetilo, aislado a partir de residuos de alto punto de ebullición obtenidos en el procedimiento de fabricación de metacrilato de metilo usando acetona y cianuro de hidrógeno como materias primas. Se sugiere que el (E)-2,5-dimetil-2-hexenodioato puede usarse para la preparación de resinas, plastificantes y como material de partida para la preparación de otros ésteres de ácido (E)-2,5-dimetilhex-2-enedioico, que a su vez son de interés como agentes plastificantes, modificadores o de mezclado para resinas sintéticas o naturales.

30 El documento FR 2 524 341 divulga un catalizador de paladio, en forma de un complejo catiónico alílico, para su uso en las reacciones de dimerización o co-dimerización de derivados de ácido acrílico ellos mismos o con mezclas de otros componentes di-funcionales, tales como 1,3-dienos. Además de otros productos de dimerización, se ejemplifican la preparación de 2-hexenodioato de dimetilo a partir de acrilato de metilo, así como la preparación de 2-metil-5-metilen-hexanodioato de dimetilo a partir de metacrilato de metilo, donde el (E)-2,5-dimetil-3-hexenodioato de dimetilo se forma como un producto secundario, usando el catalizador de paladio reivindicado.

35 El documento DE 3336691 divulga un procedimiento para la dimerización catalizada con níquel de derivados de ácido acrílico para obtener derivados de ácidos dicarboxílicos insaturados lineales y el uso de estos derivados de ácidos dicarboxílicos como monómeros y/o comonómeros en reacciones de polimerización, policondensación e hidratación.

40 El documento US 4.451.665 divulga un procedimiento para dimerizar un acrilato de alquilo inferior o un metacrilato de alquilo inferior en presencia de un catalizador de paladio (II) para obtener mezclas de dímeros lineales isoméricos. En particular, esta reacción se usó para la preparación de mezclas de hexenodioatos de dimetilo isoméricos lineales y 2,5-dimetilhexenodioatos de dimetilo.

45 El documento EP 0 632 010 divulga un procedimiento para la preparación de ésteres dimetílicos de ácidos alfa, omega-dicarboxílicos a partir de cicloalcanonas con carbonato de dimetilo en presencia de una base que contiene nitrógeno. Además de la preparación de otros ésteres dimetílicos de ácidos alfa, omega-dicarboxílicos, se ejemplifica la preparación del éster dimetílico del ácido 2,5-dimetiladípico a partir de 2,5-dimetilciclopentanona y carbonato de dimetilo.

50 Narushi et al., Nippon Kagaku Kaishi 1976, Vol. 11, pp.1794-6, se refiere a la identificación del ácido α -metilen- δ -metiladípico (ácido 2-metil-5-metilen-hexanodioico) como el producto principal de un procedimiento de dimerización que comprende la dimerización térmica de metacrilato de calcio (sal monomérica) seguido del tratamiento de los productos de dimerización ácidos obtenidos con diazometano.

Matsuoka et al., Org. Lett. 2011, Vol. 13(14), pp. 3722-5, divulga un procedimiento para la dimerización extremo a extremo selectiva de metacrilato de metilo en presencia de un catalizador de carbeno N-heterocíclico, produciendo 2,5-dimetil-2-hexenodioato de dimetilo con una relación E/Z de 95:5.

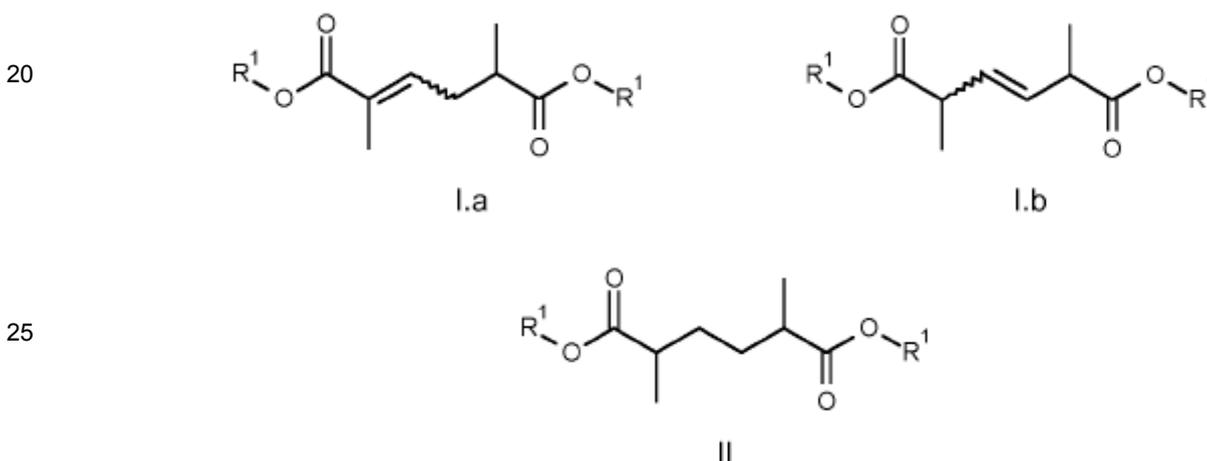
5 Biju y otros, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2011, Vol. 50(36), pp. 8412-5, divulgan un procedimiento para el acoplamiento de dos olefinas activadas en presencia de un catalizador de carbeno N-heterocíclico. Su procedimiento optimizado permite la producción de 2,5-dimetil-2-hexenodioato de dibutilo a partir de metacrilato de dibutilo con una relación E/Z de 97:3.

10 El documento JP 54092636 divulga composiciones fragantes que contienen di-(C₁-C₁₀)-ésteres de ácido α-metilen-δ-metiladípico (ácido 2-metil-5-metilen-hexanodioico) como un componente eficaz. No se mencionan ésteres de ácidos 2,5-dimetilhexenodioico o ácido 2,5-dimetiladípico.

Sumario de la invención

15 Un objeto de la presente invención es encontrar sustancias que puedan usarse como fragancias o sabores novedosos y que pueden sintetizarse a gran escala a partir de materiales de partida fácilmente obtenibles. En particular, se buscan sustancias con olor intenso que tengan un olor agradable. En particular, se desean sustancias con notas afrutadas y herbales. Las fragancias o los sabores novedosos deberían estar libres de preocupaciones toxicológicas.

Sorprendentemente, se encontró que los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b o II o una mezcla de los mismos



en las que

30 R¹ son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₆ y cicloalquilo C₅-C₆, pueden usarse, de manera ventajosa, como una fragancia o como un sabor.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al uso de compuestos de fórmulas I.a, I.b o II, tal como se han definido anteriormente y a continuación, o una mezcla de los mismos, como una fragancia o como un aroma.

35 La invención se refiere además al uso de compuestos I.a, I.b o II o una mezcla de los mismos como una fragancia o como un sabor, donde dichos compuestos o mezcla de compuestos están incluidos en composiciones, que se seleccionan de entre detergentes para ropa, detergentes de telas, preparaciones cosméticas, artículos de higiene perfumados, alimentos, complementos alimenticios, dispensadores de fragancias, perfumes, preparaciones farmacéuticas y composiciones de protección de cultivos, y que comprenden además un vehículo.

40 La invención se refiere además a un procedimiento para impartir o modificar un aroma o sabor a una composición, cuyo procedimiento comprende incluir un compuesto de las fórmulas I.a, I.b o II o una mezcla de los mismos en una composición en una cantidad tal que imparta o modifique el aroma o el sabor de la composición.

La invención se refiere además a una composición que contiene fragancia y/o a un material de fragancia, que contiene al menos un compuesto seleccionado de entre los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II y mezclas de los mismos y un material portador.

Los compuestos I.a, 1.b y II usados según la presente invención exhiben las siguientes ventajas:

- 5 – Los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II poseen propiedades sensoriales ventajosas, en particular un olor agradable. Por lo tanto, pueden usarse, de manera favorable, como una fragancia o como un sabor o como ingrediente de una composición que contiene fragancia y/o un material de fragancia.
- En virtud de sus propiedades físicas, los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II tienen propiedades disolventes virtualmente universales, particularmente buenas, para otras fragancias y otros ingredientes habituales en preparaciones que comprenden fragancias tales como, en particular, perfumes.
- 10 – Los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II pueden producirse sintéticamente usando materiales de partida fácilmente obtenibles, concretamente C₁-C₆-alquil o C₅-C₆-cicloalquil ésteres de ácido metacrílico.
- Los procedimientos de producción de los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II son simples y eficientes. Por lo tanto, los compuestos I.a, I.b y II pueden proporcionarse sin dificultad a una escala industrial grande.
- 15 – Es probable que los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II usados según la presente invención tengan baja toxicidad, ya que representan derivados de dimetilo de ésteres de ácido adípico y/o ésteres de ácido 2- o 3-hexenodioico, virtualmente no tóxicos, respectivamente.

Descripción detallada

20 Para los propósitos de la presente invención, la expresión " alquilo C₁-C₆ " comprende grupos alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada. Entre estos se encuentran metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, etc.

25 La expresión "cicloalquilo C₅-C₆" comprende para los propósitos de la presente invención hidrocarburos cíclicos que tienen de 5 a 6, en particular que tienen 6, átomos de carbono. Entre estos se incluyen ciclopentilo y ciclohexilo.

Son preferentes los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b o II, en las que los restos R¹ se seleccionan mutuamente de manera independiente de entre alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado.

30 Son más preferentes los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b o II, en las que los restos R¹ son idénticos y se seleccionan de entre alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado.

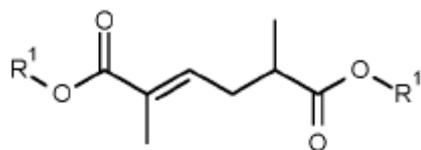
Son particularmente preferentes los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b o II, en los que los restos R¹ son idénticos y se seleccionan de entre metilo.

35 Los ejemplos de compuestos preferentes de la fórmula general I.a son 2,5-dimetil-2-hexenodioato de dimetilo, 2,5-dimetil-2-hexenodioato de dietilo, 2,5-dimetil-2-hexenodioato de dibutilo, en particular 2,5-dimetil-2-hexenodioato de dimetilo.

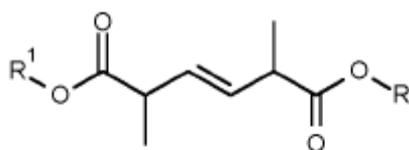
Los ejemplos de compuestos preferentes de la fórmula general I.b son 2,5-dimetil-3-hexenodioato de dimetilo, 2,5-dimetil-3-hexenodioato de dietilo, 2,5-dimetil-3-hexenodioato de dibutilo, en particular 2,5-dimetil-3-hexenodioato de dimetilo.

40 Los ejemplos de compuestos preferentes de la fórmula general II son 2,5-dimetilhexanodioato de dimetilo, 2,5-dimetilhexanodioato de dietilo, 2,5-dimetilhexanodioato de dibutilo, en particular 2,5-dimetilhexanodioato de dimetilo.

45 Los ésteres de las fórmulas generales I.a y I.b pueden estar presentes en forma de isómeros E puros de las fórmulas I.a-E e I.b-E, respectivamente, o de isómeros Z puros de las fórmulas I.a-Z e I.b-Z, respectivamente, o de mezclas de isómeros E/Z.

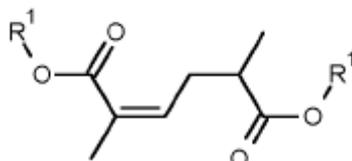


I.a-E

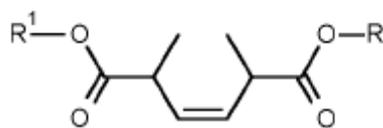


I.b-E

5



I.a-Z



I.b-Z

10

Frecuentemente, los ésteres de las fórmulas generales I.a e I.b están presentes como mezclas de isómeros E/Z. Además, los isómeros E/Z de los compuestos I.b (I.b-E e I.b-Z) están presentes típicamente como mezclas de diastereoisómeros de su forma D/L y meso correspondiente. Frecuentemente, las formas D/L y meso están presentes en cantidades relativas comprendidas entre 10:1 y 1:10.

15 Es preferente que los compuestos de las fórmulas generales I.a y/o I.b estén presentes predominantemente como sus isómeros E de las fórmulas I.a-E y/o I.b-E. Más específicamente, los isómeros E de los compuestos I.a y/o I.b usados según la presente invención están presentes en una cantidad de al menos el 60% en peso, en particular al menos el 80% en peso, más particularmente al menos el 90% en peso, en base a la cantidad total de los isómeros E y Z de I.a y/o I.b

20 Los ésteres de las fórmulas generales I.a, I.b y II pueden usarse como un solo compuesto o como una mezcla que contiene dos o más de dichos ésteres.

En una realización preferente, cuando se usa el compuesto de fórmula I.a o una mezcla de los mismos con un compuesto de fórmulas I.b y/o II, el compuesto de fórmula I.a constituye al menos el 80% en peso, en particular al menos el 90% en peso, en base a la cantidad total de compuestos I.a, I.b y II.

25 En otra realización preferente, cuando se usa el compuesto de fórmula II o una mezcla de los mismos con un compuesto de fórmulas I.a y/o I.b, el compuesto de fórmula II constituye al menos el 80% en peso, en particular al menos el 90% en peso, en base a la cantidad total de compuestos I.a, I.b y II.

En todavía otra realización preferente adicional, cuando se usa el compuesto de fórmula I.b o una mezcla de los mismos con un compuesto de fórmulas I.a y/o II, el compuesto de fórmula I.b constituye al menos el 80% en peso, en particular al menos el 90% en peso, en base a la cantidad total de compuestos I.a, I.b y II.

30

Las realizaciones preferentes indicadas anteriormente pueden combinarse arbitrariamente entre sí.

Por consiguiente, una realización particular de la invención se refiere a mezclas de compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II, en las que los restos R¹ son idénticos y se seleccionan de entre alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado, donde los isómeros E de los compuestos I.a y/o I.b están presentes al menos el 60% en peso, en base a la cantidad total de los isómeros E y Z de I.a y/o I.b, y donde el compuesto de la fórmula I.a o una mezcla de los mismos constituye al menos el 80% en peso, en base a la cantidad total de compuestos I.a, I.b y II.

35

De manera similar, una realización particular adicional de la presente invención se refiere a mezclas de compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II, en las que los restos R¹ son idénticos y se seleccionan de entre alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado, donde el compuesto de fórmula II o una mezcla de los mismos constituye al menos el 80% en peso, en base a la cantidad total de compuestos I.a, I.b y II.

40

Tal como se ha indicado anteriormente, se ha encontrado que los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II poseen propiedades sensoriales ventajosas, en particular un olor agradable. Más específicamente, los compuestos I.a, I.b y II usados según la presente invención exhiben generalmente olores intensivos de carácter principalmente dulce, afrutado, herbal o animal. Esto es sorprendente, ya que, aunque estos compuestos, en particular los compuestos de la fórmula general I.a, se conocían desde hace mucho tiempo en la técnica anterior, nunca se ha informado acerca de su uso como fragancia o como sabor.

45

Las impresiones de olor intensivo deben entenderse que hacen referencia a aquellas propiedades de los productos químicos aromáticos que permiten una percepción precisa incluso en concentraciones muy bajas de espacio de gas. La intensidad puede determinarse a través de la determinación de un valor umbral. Un valor umbral es la concentración de una sustancia en el espacio de gas relevante en el que un panel de ensayo representativo todavía puede percibir el olor, aunque ya no tiene que ser definido. La clase de sustancia conocida como probablemente una de las que tienen un olor más intensivo, es decir, aquellas con valores umbral muy bajos, son los tioles, cuyo valor umbral está en el intervalo ppb/cbm. El objetivo de la búsqueda de nuevos productos químicos aromáticos es encontrar sustancias con el valor umbral más bajo posible con el fin de permitir la concentración de uso más baja posible. Cuanto más se acerca a este objetivo, más se habla de sustancias olorosas "intensivas" o sustancias químicas aromáticas "intensivas".

Los "olores agradables" o las "propiedades sensoriales ventajosas" son expresiones hedónicas que describen lo agradable y preciso de una impresión olorosa transmitida por una sustancia químico aromática.

"Agradable" y "preciso" son términos que son familiares para la persona experta en la técnica, un perfumista. Agradable se refiere generalmente a una impresión sensorial placentera, percibida positiva y espontáneamente. Sin embargo, "agradable" no tiene que ser sinónimo de "dulce". "Agradable" puede describir también el olor a almizcle o sándalo. "Preciso" se refiere generalmente a una impresión sensorial espontánea que (para el mismo panel de ensayo) produce un recuerdo idéntico reproducible de algo específico.

Por ejemplo, una sustancia puede tener un olor evoca espontáneamente al de una "manzana": el olor sería precisamente de "manzanas". Si este olor a manzana fuera muy agradable porque el olor es evocativo, por ejemplo, a una manzana dulce y completamente madura, el olor se denominaría "agradable". Sin embargo, el olor de una manzana típicamente agria también puede ser preciso. Si ambas reacciones surgen al oler la sustancia, en el ejemplo, por lo tanto, un olor a manzana agradable y preciso, entonces esta sustancia tiene propiedades sensoriales particularmente ventajosas.

La invención se refiere además al uso de los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II o una mezcla de los mismos, tal como se han definido anteriormente, en composiciones que típicamente comprenden al menos un compuesto aromático, es decir, al menos una fragancia y/o un aromatizante. Dichas composiciones incluyen, por ejemplo, detergentes para ropa, detergentes para telas, preparaciones cosméticas, otros artículos de higiene perfumados, tales como pañales, toallas sanitarias, almohadillas para axilas, toallas de papel, toallitas húmedas, papel higiénico, pañuelos desechables, y similares, alimentos, complementos alimenticios, por ejemplo, chicles o productos vitamínicos, dispensadores de fragancias, por ejemplo ambientadores para habitaciones, perfumes, preparaciones farmacéuticas y también productos de protección de cultivos.

Típicamente, estas composiciones se formulan incorporando al menos un éster I.a, I.b y II o una mezcla de los mismos, opcionalmente junto con uno o más compuestos aromáticos diferentes, a una preparación existente que antes no comprende compuesto aromático o que antes comprende uno o más compuestos aromáticos diferentes, distintos de los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II. Generalmente, dichas composiciones comprenden además un vehículo, que puede ser un compuesto, una mezcla de compuestos u otros aditivos, que tienen propiedades sensoriales nulas o no perceptibles. El vehículo puede ser también un compuesto o un aditivo que tiene propiedades sensoriales perceptibles, o una mezcla de compuestos que comprende uno o más compuestos aromáticos diferentes distintos de los compuestos I.a, I.b y II y opcionalmente uno o más compuestos que tienen propiedades sensoriales nulas o no perceptibles.

Los compuestos I.a, I.b y II usados en las composiciones según la presente invención se aplican normalmente en cantidades habituales para los adyuvantes de formulación. Más específicamente, la cantidad aplicada de los compuestos I.a, I.b y II está comprendida en el intervalo del 0,001 al 50% en peso, preferentemente en el intervalo del 0,01 al 20% en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,1 al 10% en peso.

Los ésteres de las fórmulas generales I.a, I.b y II o una mezcla de los mismos se usan preferentemente en detergentes para la colada y detergentes para telas, en preparaciones cosméticas y en otros artículos higiénicos perfumados. Se da preferencia particular al uso de ésteres I.a, I.b y II en preparaciones cosméticas, tales como perfumes.

La invención se refiere además a un procedimiento para impartir o modificar un aroma o sabor a una composición, cuyo procedimiento comprende incluir un compuesto de las fórmulas I.a, I.b o II o una mezcla de los mismos tal como se ha definido anteriormente en una composición en tal cantidad que imparta o modifique el aroma o el sabor de la composición. La cantidad total de los compuestos I.a, I.b o II requerida para la modificación depende de sus propiedades sensoriales respectivas y de la naturaleza de la composición y, por lo tanto, puede variar en un amplio intervalo. Típicamente, la cantidad total de los compuestos I.a, I.b y II incluidos en la composición está comprendida en el intervalo del 0,001 al 50% en peso, preferentemente en el intervalo del 0,01 al 20%.

Las sustancias con olor intensivo o preciso de las fórmulas generales I.a, I.b y II o una mezcla de las mismas se usan preferentemente como fragancia. Los campos de aplicación adecuados son todas las aplicaciones en las que se desea un determinado olor, independientemente de si es para enmascarar olores más desagradables o para generar un determinado olor o determinadas notas de olor de una manera dirigida.

5 Por lo tanto, la invención se refiere además a una composición que contiene fragancia y/o a un material de fragancia, que contiene al menos un compuesto seleccionado de entre los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II y mezclas de los mismos y un material portador.

10 La concentración total del al menos un éster I.a, I.b y II en la composición que contiene fragancia y/o el material de fragancia según la presente invención no está particularmente limitada. Puede cambiarse en un amplio intervalo, dependiendo del propósito de su uso. Generalmente, se usan cantidades que son habituales para las fragancias. La cantidad total de ésteres I.a, I.b y II en la composición que contiene fragancia y/o el material de fragancia está comprendida típicamente en el intervalo del 0,001 al 20% en peso, preferentemente en el intervalo del 0,01 al 10% en peso.

15 El material portador puede ser un compuesto, una mezcla de compuestos u otros aditivos que tengan las propiedades definidas anteriormente. Los materiales portadores adecuados comprenden generalmente materiales portadores líquidos o basados en aceite, así como materiales portadores sólidos o similares a la cera.

20 Los materiales portadores líquidos o basados en aceite adecuados se seleccionan, por ejemplo, de entre agua, alcoholes, tales como etanol, dioles y polioles que tienen temperaturas de fusión inferiores a 20°C, tales como etilenglicol, diglicerol, propilenglicol, dipropilenglicol, siloxanos cíclicos (fluidos de silicio), tales como hexametilciclotrisiloxano o decametilciclopentasiloxano, aceites vegetales, tales como aceite de coco fraccionado, o ésteres de alcohol graso que tienen temperaturas de fusión por debajo de 20°C, tales como miristato de isopropilo.

25 Los materiales portadores sólidos o similares a la cera adecuados se seleccionan, por ejemplo, de entre alcoholes grasos que tienen temperaturas de fusión superiores a 20°C, tales como alcohol miristílico, alcohol estearílico o alcohol cetílico, polioles y ésteres de alcohol graso que tienen temperaturas de fusión superiores a 20°C, ceras sintéticas derivadas de petróleo, tales como ceras de parafina, minerales porosos insolubles en agua, tales como sílice, silicatos, por ejemplo talco, minerales de aluminosilicato microporoso (zeolitas), minerales de arcilla, por ejemplo bentonita, o fosfatos, por ejemplo, tripolifosfato de sodio, papel, cartón, madera, material no tejido de fibras discontinuas de rayón o vellones de fibra.

30 Los materiales portadores adecuados se seleccionan también, por ejemplo, de entre polímeros solubles en agua, tales como ésteres de ácido poliacrílico o polivinilpirrolidona cuaternizada o polímeros solubles en agua-alcohol, tales como poliésteres y poliamidas termoplásticos específicos. El material portador polimérico puede estar presente en diferentes formas, por ejemplo, en forma de un gel, una pasta o partículas sólidas insolubles en agua, tales como microcápsulas o revestimientos quebradizos.

35 Dependiendo del propósito de uso, los materiales portadores pueden comprender además otros aditivos o adyuvantes, por ejemplo, tensioactivos o mezclas de tensioactivos, agentes viscosificantes, tales como polietilenglicoles con un peso molecular de 400 a 20.000 Da, lubricantes, aglutinantes o aglomerantes, tales como silicato sódico, agentes dispersantes, sales mejoradoras de detergente, sales de carga, pigmentos, colorantes, abrillantadores ópticos, agentes anti-redeposición y similares.

40 Las aplicaciones típicas de la composición y/o del material de fragancia según la presente invención son en el campo de detergentes de lavado y de limpieza, preparaciones de fragancias para el cuerpo humano o animal, para habitaciones tales como cocinas, cuartos húmedos, automóviles o vehículos pesados, para plantas reales o artificiales, para prendas de vestir, para zapatos y plantillas de zapatos, para muebles, alfombras, humidificadores de aire y ambientadores, para cosméticos, tales como perfumes.

45 La invención incluye también combinaciones de odorizantes, que comprenden al menos un éster de las fórmulas I.a, I.b y II para su uso según la invención, más particularmente al menos uno de los ésteres de las fórmulas I.a, I.b y II indicadas como preferentes, como componente A y al menos otro compuesto conocido como sustancia odorante o aromática, como componente B, tal como, por ejemplo, uno o más de los compuestos B1 a B11 siguientes:

50 B1: dihidrojasmonato de metilo (por ejemplo, hediona),

B2: 4,6,6,7,8,8-hexametil-1,3,4,6,7,8-hexahidrociclopenta[g]benzopirano (por ejemplo, Gal-axolide™),

B3: 2-metil-3-(4-tert-butilfenil)propanal (Lysmeral™),

B4: 2-metil-3-(4-isopropilfenil)propanal (ciclamenaldehído),

B5: 2,6-dimetil-7-octen-2-ol (dihidromircenol),

B6: 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol (linalool),

B7: 3,7-dimetil-trans-2,6-octadien-1-ol (geraniol),

5 B8: 2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2-naftalenil metil cetona (Iso E Super™),

B9: alfa-hexilcinamalaldehído,

B10: 3,7-dimetil-6-octen-1-ol (citronelol),

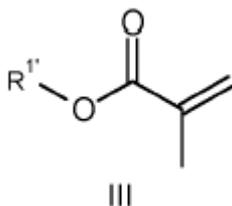
B11: alfa o beta o delta-damascona.

10 Las formulaciones de sustancias olorosas adecuadas son, por ejemplo, las formulaciones divulgadas en el documento JP 11-071312 A, párrafos [0090] a [0092]. Las formulaciones del documento JP 11-035969 A, párrafos [0039] a [0043] son también adecuadas.

Se proporciona un procedimiento de preparación de un compuesto de la fórmula II o una mezcla de los mismos, tal como se ha definido anteriormente, que comprende

i. dimerizar un éster de metacrilato de fórmula general III

15



20 en la que R¹ tiene uno de los significados proporcionados para R¹ en presencia de al menos un catalizador de carbeno N-heterocíclico para proporcionar un compuesto de las fórmulas generales I.a o I.b o una mezcla de los mismos, en las que R¹ tiene el significado de R¹ⁱ;

ii. hidrogenación catalítica para proporcionar el compuesto de fórmula general (II), en la que R¹ tiene el significado de R¹ⁱ.

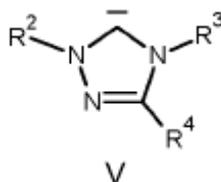
25 Con respecto a las realizaciones adecuadas y preferentes de los restos R¹ y R¹ⁱ, se hace referencia a la divulgación proporcionada anteriormente.

La reacción de dimerización (Etapa i.) se conoce principalmente en la técnica. Se han descrito condiciones de reacción adecuadas, por ejemplo, en Matsuoka et al., Org. Letón. 2011, Vol. 13(14), pp. 3722-5 y Biju et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2011, Vol. 50(36), pp. 8412-5.

30 El catalizador de carbeno N-heterocíclico adecuado, que puede usarse para catalizar la dimerización de los compuestos de monómero III, y los procedimientos para su generación se describen, por ejemplo, en el documento EP 0587044 A2 y en Enders et al., Angew. Chem. Int. Ed. 1995, vol. 34(9), pp. 1021-1023.

Preferentemente, el catalizador de carbeno N-heterocíclico se selecciona de entre compuestos de la fórmula general V

35



40 en la que

R^2 y R^3 se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo, arilo y heteroarilo C_1-C_6 , donde arilo y heteroarilo no están sustituidos o están sustituidos con 1, 2, 3 o 4 radicales seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 y halógeno;

5 R^4 se selecciona de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , haloalquilo C_1-C_6 , $-NR^5R^6$, halógeno, ariloxi, arilo y heteroarilo, donde ariloxi, arilo y heteroarilo no están sustituidos o están sustituidos con 1, 2, 3 o 4 radicales seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 y halógeno;

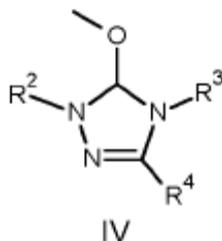
R^5 se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y arilo C_1-C_{12} ;

R^6 se selecciona de entre el grupo que consiste en alquilo y arilo C_1-C_{12} .

10 Más preferentemente, el catalizador de carbeno N-heterocíclico usado en la etapa de dimerización del procedimiento según la presente invención se selecciona de entre compuestos de la fórmula general V, en la que R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de entre fenilo, que puede estar opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 radicales seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 y halógeno.

Particularmente preferente es un catalizador de carbeno N-heterocíclico de la fórmula general V, en el que los sustituyentes R^2 , R^3 y R^4 son fenilo

15 Típicamente, el catalizador de carbeno N-heterocíclico se genera in situ a partir de un precursor de metoxitriazolina de fórmula general (IV)



20

en la que R^2 , R^3 y R^4 son tal como se ha definido anteriormente, calentando el precursor (IV) en ausencia de cualquier diluyente bajo presión reducida.

25 La presión aplicada para la generación in situ del catalizador de carbeno V a partir del precursor IV está comprendida preferentemente en el intervalo de 0,01 a 10 mbar, en particular en el intervalo de 0,1 a 5 mbar.

La temperatura usada para la generación in situ del catalizador de carbeno V a partir del precursor IV está comprendida en el intervalo de 20 a 200°C, preferentemente de 40 a 160°C, en particular en el intervalo de 50 a 110°C.

30 Generalmente, el catalizador de carbeno N-heterocíclico (V) se usa en una cantidad del 0,1 al 10% en moles, preferentemente del 0,5 al 5% en moles, en base al éster de metacrilato de fórmula III.

La reacción de dimerización se lleva a cabo normalmente en el intervalo de temperatura de 20 a 200°C, preferentemente de 40 a 160°C, en particular en el intervalo de 50 a 110°C.

Generalmente, la reacción de dimerización puede tener lugar a presión ambiente o a presión reducida o elevada. Es preferente que la reacción de dimerización se lleve a cabo a presión ambiente o presión reducida.

35 La reacción de dimerización puede llevarse a cabo en ausencia de cualquier disolvente añadido o en presencia de un disolvente orgánico.

40 Si la reacción de dimerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente, es preferente que el disolvente orgánico usado sea inerte bajo las condiciones de reacción. Entre estos están, a modo de ejemplo, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados e hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos y éteres. Es preferente que el disolvente sea uno seleccionado de entre pentano, hexano, heptano, ligroína, éter de petróleo (éter de bencina), ciclohexano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobencenos, dibutil éter, THF, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano y mezclas de los mismos.

45 Si la reacción de dimerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico inerte, la cantidad de disolvente en la mezcla de reacción es preferentemente menor del 10% en peso, en base a la cantidad de compuesto III.

La reacción de dimerización puede tener lugar en ausencia o en presencia de un gas inerte. La expresión gas inerte generalmente significa un gas, que bajo las condiciones de reacción reinantes no reacciona con los materiales de partida, reactivos o disolventes que participan en la reacción, o con los productos resultantes. Es preferente que la reacción de dimerización tenga lugar sin adición de ningún gas inerte.

5 Una vez completada la reacción de dimerización, cualquier material de partida no convertido (compuesto III) se elimina preferentemente de la mezcla de reacción, por ejemplo, por destilación. La columna de destilación necesaria para este propósito tiene generalmente una conexión directa al reactor de dimerización, y es preferente que dicha columna sea una fijación directa al mismo. Si se desea, el material de partida recuperado (compuesto III) puede usarse para la siguiente reacción.

10 Típicamente, los productos de dimerización se purifican adicionalmente mediante destilación o mediante el uso de procedimientos cromatográficos. Preferentemente, los productos I.a e I.b se purifican por destilación.

15 La reacción de dimerización del presente procedimiento (Etapa i.) proporciona los compuestos éster I.a e I.b con altos rendimientos y selectividad. En particular, no pueden detectarse ésteres de ácido 2-metil-5-metilenhexanodioico dentro de los límites de detección del procedimiento de cromatografía de gases usado para analizar la pureza y la composición de los productos de dimerización. Se estima que el límite de detección del sistema de análisis de cromatografía de gases usado es de aproximadamente 10 ppm en peso.

La hidrogenación catalítica de los productos de dimerización insaturados I.a e I.b, correspondientes a la Etapa ii. del presente procedimiento se lleva a cabo usando procedimientos y catalizadores para la hidrogenación de dobles enlaces que son bien conocidos por las personas expertas en la técnica.

20 Los catalizadores adecuados para la hidrogenación de dobles enlaces son, por ejemplo, catalizadores, que comprenden al menos un metal del grupo de transición VIII de la tabla periódica de los elementos, por ejemplo, platino, rodio, paladio, cobalto, níquel o rutenio, preferentemente rutenio, bien individualmente o bien junto con al menos un metal del grupo de transición I o VII de la tabla periódica de los elementos, por ejemplo, cobre o rutenio, típicamente depositados sobre un material de soporte. Los materiales de soporte adecuados son, a modo de
25 ejemplo, dióxido de circonio (ZrO_2), óxido de zinc (ZnO), óxido de magnesio (MgO), dióxido de zirconio sulfatado, carburo de tungsteno (WC), dióxido de titanio (TiO_2), carbono sulfatado, carbón activado, diatomita, arcilla, óxido de aluminio, fosfato de aluminio, aluminosilicatos, tales como zeolitas u óxido de aluminio fosfatado, dióxido de silicio o sino una combinación de los mismos. Otros catalizadores adecuados son también los catalizadores Raney, preferentemente níquel Raney.

30 La hidrogenación puede tener lugar de manera análoga a los procedimientos de hidrogenación conocidos para hidrogenar compuestos orgánicos que tienen grupos hidrogenables. Para este propósito, el compuesto orgánico en forma de fase líquida o fase gaseosa, preferentemente en forma de fase líquida, se pone en contacto con el catalizador en presencia de hidrógeno. A modo de ejemplo, la fase líquida puede ser pasada sobre un lecho fluidizado de catalizador (procedimiento de lecho fluidizado) o puede ser pasada sobre un lecho fijo de catalizador
35 (procedimiento de lecho fijo).

En el procedimiento de la invención, es preferente que la hidrogenación tenga lugar en un reactor de lecho fijo.

40 La hidrogenación puede ser diseñada para que tenga lugar de manera continua o por lotes, dándose preferencia aquí al diseño continuo del procedimiento. La hidrogenación por lotes puede usar un aparato de reacción usado convencionalmente para este propósito, por ejemplo, un reactor agitado. Es preferente que la hidrogenación de la invención se lleve a cabo de manera continua en reactores de lecho fijo en modo de flujo ascendente o en modo de flujo descendente. Aquí, el hidrógeno puede hacerse pasar sobre el catalizador en la misma dirección que la solución del material de partida a hidrogenar, o sino a contracorriente.

45 Los aparatos adecuados para llevar a cabo la hidrogenación de catalizador en lecho fluidizado y la hidrogenación de catalizador en lecho fijo son conocidos en la técnica anterior, por ejemplo, a partir de Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4ª edición, volumen 13, págs. 135 en adelante, y también a partir de P. N. Rylander, "Hydrogenation and Dehydrogenation" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed. en CD-ROM.

La hidrogenación tiene lugar generalmente bajo presión de hidrógeno elevada. Se da preferencia a una presión de hidrógeno comprendida en el intervalo de 2 a 400 bar, particularmente de 5 a 300 bar.

50 Es preferente que la hidrogenación tenga lugar en presencia de un disolvente orgánico que sea inerte bajo las condiciones de hidrogenación. Los disolventes adecuados son los definidos previamente para la reacción de dimerización. Específicamente, se usa un éter, por ejemplo, THF, o un dialquilenglicol, o un mono- o di-éter del mismo, por ejemplo, glime (dimetoxietano, DME).

La hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de 20 a 300°C, de manera particularmente preferente de 40 a 200°C.

5 La cantidad de hidrógeno usada para la hidrogenación es generalmente de 1 a 15 veces la cantidad estequiométrica de hidrógeno teóricamente necesaria para la hidrogenación completa del doble enlace de los ésteres I.a e I.b saturados.

En una realización preferente de la etapa ii. del presente procedimiento, la hidrogenación se lleva a cabo con un catalizador Raney, en particular níquel Raney, aplicado en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, en presencia de un disolvente inerte, bajo presión de hidrógeno de 10 a 150 bar, a una temperatura de 50 a 150°C.

10 El procedimiento comprende además someter un compuesto de las fórmulas I.a, I.b y II y mezclas de los mismos a una transesterificación con un alcohol de fórmula R¹-OH, en la que R¹ es tal como se ha definido anteriormente, pero es diferente del radical R¹ en el éster de metacrilato de fórmula III usado en la dimerización.

Los procedimientos convencionales conocidos por las personas expertas en la técnica pueden usarse para las reacciones de transesterificación.

15 Típicamente, la transesterificación usada en el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador de transesterificación adecuado. Los catalizadores de transesterificación adecuados son los catalizadores convencionales usados normalmente para las reacciones de transesterificación, donde estos se usan también principalmente en reacciones de esterificación. Entre estos se encuentran, a modo de ejemplo, ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico; y catalizadores metálicos específicos del grupo de los catalizadores de estaño (IV), por ejemplo dicarboxilatos de dialquilestaño, tales como diacetato de dibutil estaño, alcóxidos de trialquil estaño, compuestos de monoalquil estaño, tales como dióxido de monobutil estaño, sales de estaño, tales como acetato de estaño u óxidos de estaño; del grupo de los catalizadores de titanio: titanatos monoméricos y poliméricos y quelatos de titanio, por ejemplo, ortotitanato de tetraetilo, ortotitanato de tetrapropilo, ortotitanato de tetrabutilo, titanato de trietanolamina; del grupo de los catalizadores de zirconio: circonatos y quelatos de zirconio, por ejemplo, circonato de tetrapropilo, circonato de tetrabutilo, circonato de trietanolamina; y también catalizadores de litio, tales como sales de litio, alcóxidos de litio; y acetilacetato de aluminio (III), acetilacetato de cromo (III), acetilacetato de hierro (III), acetilacetato de cobalto (II), acetilacetato de níquel (II) y acetilacetato de zinc (II).

20 La cantidad de catalizador de transesterificación usada es del 0,001 al 10% en peso, preferentemente del 0,05 al 5% en peso. La mezcla de reacción se calienta preferentemente al punto de ebullición de la mezcla de reacción, siendo por lo tanto la temperatura de reacción de 20°C a 200°C, dependiendo de los reactivos.

30 La transesterificación puede tener lugar a presión ambiente o a presión reducida o elevada. Es preferente que la transesterificación se lleve a cabo a una presión de 0,001 a 200 bar, particularmente de 0,01 a 5 bar. El alcohol de punto de ebullición relativamente bajo eliminado durante la transesterificación se elimina preferentemente de manera continua mediante destilación con el fin de desplazar el equilibrio de la reacción de transesterificación. La columna de destilación necesaria para este propósito generalmente tiene una conexión directa al reactor de transesterificación, y es preferente que dicha columna sea una fijación directa al mismo. Si se usa una pluralidad de reactores de transesterificación en serie, cada uno de dichos reactores puede tener una columna de destilación, o la mezcla de alcohol vaporizada puede ser introducida preferentemente en una columna de destilación desde los tanques finales de la cascada de reactores de transesterificación por medio de una o más líneas de recogida. El alcohol de punto de ebullición relativamente alto recuperado en dicha destilación se devuelve preferentemente a la transesterificación.

45 Si se usa un catalizador anfótero, este se elimina generalmente con éxito por hidrólisis y posterior eliminación del óxido metálico formado, por ejemplo, mediante filtración. Es preferente que, una vez que haya tenido lugar la reacción, el catalizador sea hidrolizado mediante lavado con agua, y que el óxido de metal precipitado se elimine por filtración. Si se desea, el filtrado puede someterse a un tratamiento adicional para el aislamiento y/o la purificación del producto. El producto se aísla preferentemente por destilación.

50 La transesterificación puede llevarse a cabo en ausencia de, o en presencia de, un disolvente orgánico añadido. Es preferente que la transesterificación se lleve a cabo en presencia de un disolvente orgánico inerte. Los disolventes orgánicos adecuados son los mencionados anteriormente para la reacción de dimerización. Entre estos se encuentran específicamente tolueno y THF.

La transesterificación se lleva a cabo preferentemente en el intervalo de temperaturas de 50 a 200°C.

La transesterificación puede tener lugar en ausencia o en presencia de un gas inerte. Es preferente que la transesterificación tenga lugar sin adición de ningún gas inerte.

Los ejemplos siguientes proporcionan una explicación adicional de la invención. Estas figuras y ejemplos no deben interpretarse como restricciones de la invención.

Ejemplos

I) Análisis de cromatografía de gases:

5 Sistema GC y procedimiento de separación:

Sistema GC: Agilent 7890A

Columna GC: HP-5 (60 m (longitud), 0,32 mm (ID), 1,0 µm (película))

Programa de temperatura: 100°C a 225°C en 5°C/min, 10 minutos a 225°C, 225°C a 280°C en 5°C/min.

II) Ejemplos de producción:

10 Ejemplo II.1

Síntesis de ésteres dimetílicos de ácido 2,5-dimetil-2-hexenodioico y ácido 2,5-dimetil-3-hexenodioico mediante dimerización de metacrilato de metilo.

II.1.1 Generación del catalizador de carbeno N-heterocíclico:

15 Se colocaron 6,53 g 3-metoxi-2,4,5-trifenil-3H-1,2,4-triazol (0,02 mol) en un reactor de vidrio equipado con camisa de calentamiento, agitador mecánico y una línea de vacío con trampa fría implementada. El sólido se calentó a 80°C durante 20 horas bajo vacío (aproximadamente 1 mbar). El catalizador de carbeno resultante se usó directamente para la reacción de dimerización, sin tratamiento o purificación.

II.1.2 Reacción de dimerización:

20 A 0,02 moles del catalizador de carbeno, preparado según el ejemplo II.1.1, se añadieron 100 g de metacrilato de metilo (1,0 mol obtenido de Aldrich Chemicals). A continuación, la solución resultante se calentó a 80°C durante 4 horas. El metacrilato de metilo no convertido se retiró mediante destilación a presión reducida y el producto restante se rectificó (punto de ebullición: 85°C a <1 mbar) para obtener 48 g (48% de rendimiento) de ésteres metílicos de ácido 2,5-dimetil-2-hexenodioico y ácido 2,5-dimetil-2-hexenodioico de la composición siguiente (= Producto I):

(E)-2,5-dimetil-2-hexenodioato de dimetilo	92,0%
(Z)-2,5-dimetil-2-hexenodioato de dimetilo	6,0%
(E)-2,5-dimetil-3-hexenodioato de dimetilo (mezcla 1:1 de diastereoisómeros DL- y meso-)	1,9%
(Z)-2,5-dimetil-3-hexenodioato de dimetilo (mezcla 1:1 de diastereoisómeros DL- y meso-)	0,1%

25

La pureza de la composición de éster metílico (Producto I) fue del 99,7%.

La pureza y la composición del producto de dimerización se determinó usando cromatografía de gases y ¹H- y ¹³C-RMN.

Ejemplo II.2:

30 Síntesis de 2,5-dimetiladipato de dimetilo.

35 Se colocaron 100 g (0,5 moles) de la composición de éster metílico del Ejemplo II.1 (producto I) en un reactor de hidrogenación y se añadió el 5% en peso de níquel Raney. La mezcla se calentó a 100°C bajo una presión de hidrógeno de 30 bar durante 2 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se filtró, produciendo 100 g de 2,5-dimetiladipato de dimetilo (99% de rendimiento) con 99,7% de pureza. La pureza del producto (= Producto 2) se determinó usando cromatografía de gases y ¹H- y ¹³C-RMN.

Ejemplo II.3:

Síntesis de ésteres dietílicos de ácido 2,5-dimetil-2-hexenodioico y ácido 2,5-dimetil-3-hexenodioico mediante transesterificación del producto de dimerización del Ejemplo II.1 (Producto I).

5 Los ésteres dietílicos de ácido 2,5-dimetil-2-hexenoico y ácido 2,5-dimetil-3-hexenoico se prepararon a partir del producto de dimerización del Ejemplo II.1 (Producto I) y etanol mediante un procedimiento de transesterificación estándar bien conocido por la persona experta. Una vez completada la reacción de transesterificación, el producto de transesterificación bruto se purificó mediante destilación fraccionada (punto de ebullición: 93°C a <1 mbar), tras lo cual se obtuvo el éster dietílico del Producto I en forma de líquido incoloro transparente con una pureza del 97,1%. La identidad y la pureza del producto final se determinaron mediante GC-MS.

Ejemplo II.4:

Síntesis de ésteres dibutílicos de ácido 2,5-dimetil-2-hexenodioico y ácido 2,5-dimetil-3-hexenodioico mediante transesterificación del producto de dimerización del Ejemplo II.1 (Producto I).

10 Los ésteres dibutílicos de ácido 2,5-dimetil-2-hexenodioico y ácido 2,5-dimetil-3-hexenodioico se prepararon a partir del producto de dimerización del Ejemplo II.1 (Producto I) y n-butanol mediante un procedimiento de transesterificación estándar bien conocido para la persona experta. Una vez completada la reacción de transesterificación, el producto de transesterificación bruto se purificó mediante destilación fraccionada (punto de ebullición: 136°C a <1 mbar), tras lo cual se obtuvo el éster dibutílico del Producto I en forma de líquido incoloro transparente en una pureza del 99,8%. La identidad y la pureza del producto final se determinaron mediante GC-MS.

Ejemplo II.5:

Síntesis del éster dietílico de ácido 2,5-dimetiladípico mediante transesterificación del producto del Ejemplo II.2 (Producto II).

20 El éster dietílico de ácido 2,5-dimetiladípico se preparó a partir del producto de dimerización del Ejemplo II.2 (Producto II) y etanol mediante un procedimiento de transesterificación estándar bien conocido por la persona experta. Una vez completada la reacción de transesterificación, el producto de transesterificación en bruto se purificó mediante destilación fraccionada (punto de ebullición: 71°C a <1 mbar), después de lo cual se obtuvo el dietiléster del Producto II en forma de líquido incoloro transparente en una pureza del 98,1%. La identidad y la pureza del producto final se determinaron mediante GC-MS.

Ejemplo II.6:

Síntesis del éster dibutílico de ácido 2,5-dimetiladípico mediante transesterificación del producto del Ejemplo II.2 (Producto II).

30 El éster dibutílico de ácido 2,5-dimetiladípico se preparó a partir del producto de dimerización del Ejemplo II.2 (Producto II) y n-butanol mediante un procedimiento de transesterificación estándar bien conocido por la persona experta. Una vez completada la reacción de transesterificación, el producto de transesterificación bruto se purificó mediante destilación fraccionada (punto de ebullición: 123°C a <1 mbar), después de lo cual se obtuvo el éster dibutílico del Producto II en forma de líquido incoloro transparente a una pureza del 99,8%. La identidad y la pureza del producto final se determinaron mediante GC-MS.

35 III) Ensayos de tiras olfativas:

Para evaluar la calidad y la intensidad del olor de los compuestos I.a, I.b y II usados según la presente invención, se realizaron ensayos con tiras olfativas.

40 Para este propósito, se sumergieron tiras de papel absorbente en una solución que contenía del 0,01 al 10% en peso de los ésteres I.a, I.b y II preparados según los Ejemplos II.1 a II.6. Después de la evaporación del disolvente (aproximadamente 5 a 10 segundos), la impresión del aroma se evaluó olfativamente por un perfumista capacitado.

III.1: Resultados del ensayo de tiras olfativas de ésteres insaturados usados según la presente invención (ésteres del Producto I).

Éster dimetílico (producto del Ejemplo II.1):

Tiempo transcurrido	Impresión de olor
<1 min.	olor a quemado, afrutado (banana)
10 min.	olor a quemado-sulfuroso, afrutado (banana)
1 h	olor a quemado, afrutado (plátano)
24 h	afrutado (banana)

Éster dietílico (producto del Ejemplo II.2):

Tiempo transcurrido	Impresión de olor
<1 min.	olor débilmente fermentador
10 min.	dulce, afrutado (banana)
1 h	dulce, afrutado (banana)
24 h	dulce, afrutado (banana)

5

Éster dibutílico (producto del ejemplo II.3):

Tiempo transcurrido	Impresión de olor
<1 min.	mohoso, semana
10 min.	mohoso, semana
1 h	apenas mohoso
24 h	casi inodoro

III.2: Resultados del ensayo de tiras olfativas de los ésteres saturados usados según la presente invención (ésteres del Producto II).

10

Éster dimetílico (producto del ejemplo II.4):

Tiempo transcurrido	Impresión de olor
<1 min.	fresco, afrutado, verde, herbal
10 min.	fresco, afrutado, verde, herbal
1 h	fresco, afrutado, verde, herbal
24 h	casi inodoro

Éster dietílico (producto del Ejemplo II.5):

Tiempo transcurrido	Impresión de olor
<1 min.	afrutado (banana)
10 min.	afrutado (banana)
1 h	afrutado (banana), mohoso (aguardiente de frutas de hueso)
24 h	casi inodoro

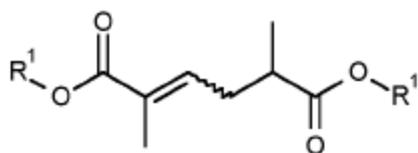
Éster dibutílico (producto del Ejemplo II.6):

Tiempo transcurrido	Impresión de olor
<1 min.	animal (ácido fenilacético)
10 min.	animal (ácido fenilacético)
1 h	animal (ácido fenilacético)
24 h	casi inodoro

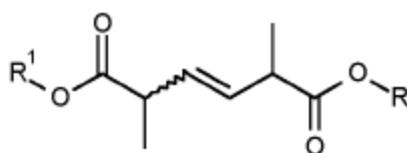
REIVINDICACIONES

1. El uso de un compuesto de las fórmulas generales I.a, I.b o II o una mezcla de los mismos

5

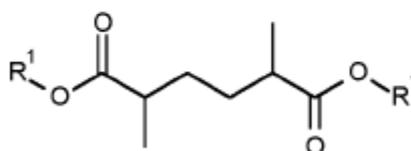


I.a



I.b

10



II

en las que

15

R¹ son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₆ y cicloalquilo C₅-C₆,

como una fragancia o como un sabor.

2. Uso según la reivindicación 1, en el que ambos R¹ se seleccionan de entre alquilo C₁-C₄.

3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que ambos R¹ son idénticos.

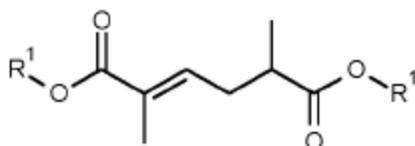
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que ambos R¹ son metilo.

20

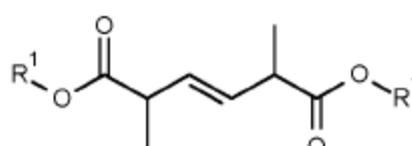
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa el compuesto de fórmula I.a o una mezcla de los mismos con un compuesto de fórmulas I.b y/o II, en el que el compuesto de fórmula I.a constituye al menos el 80%, en base a la cantidad total de los compuestos I.a, I.b y II.

6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los compuestos de fórmula I.a y/o I.b están presentes predominantemente como sus isómeros E de fórmula I.a-E y/o I.b-E.

25



I.a-E



I.b-E

30

en las que R¹ es tal como se ha definido para las fórmulas I.a y/o I.b en una de las reivindicaciones 1 a 4.

7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se usa el compuesto de fórmula II o una mezcla de los mismos con un compuesto de fórmulas I.a y/o I.b, en el que el compuesto de fórmula II constituye al menos el 80%, en base a la cantidad total de compuestos I.a, I.b y II.

35

8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se usa el compuesto de fórmula I.b o una mezcla de los mismos con un compuesto de fórmulas I.a y/o II, en el que el compuesto de fórmula I.b constituye al menos el 80%, en base a la cantidad total de compuestos I.a, I.b y II.

9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los compuestos de fórmulas I.a, I.b o II o una mezcla de los mismos se incorporan a una composición, que comprende además un vehículo.

10. Uso según la reivindicación 9, en el que la composición se selecciona de entre detergentes de lavado de ropa, detergentes de tejidos, preparaciones cosméticas, artículos de higiene perfumados, alimentos, complementos alimenticios, dispensadores de fragancias, perfumes, preparaciones farmacéuticas y composiciones de protección de cultivos.
- 5 11. Un procedimiento para impartir o modificar un aroma o un sabor a una composición, cuyo procedimiento comprende incorporar un compuesto de las fórmulas I.a, I.b o II o una mezcla de los mismos según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en una composición en tal cantidad que imparta o modifique el aroma o el sabor de la composición.
- 10 12. Una composición que contiene fragancia y/o un material de fragancia, que contiene al menos un compuesto seleccionado de entre los compuestos de las fórmulas generales I.a, I.b y II y mezclas de los mismos y un material portador.