

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 814**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

A61K 8/33 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2008 E 12164301 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2514812**

54 Título: **Composiciones y compuestos de fragancia**

30 Prioridad:

02.02.2007 GB 0702017

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

05.03.2019

73 Titular/es:

**GIVAUDAN S.A. (100.0%)
Chemin de la Parfumerie 5
1214 Vernier, CH**

72 Inventor/es:

**DANG, HAI-SHAN;
ELLWOOD, SIMON;
FORTINEAU, ANNE-DOMINIQUE y
FURNISS, CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 702 814 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

Composiciones y compuestos de fragancia

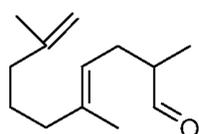
5 Sector de la invención

La presente invención se refiere al descubrimiento de nuevos compuestos de fragancia, y a perfumes y productos perfumados que comprenden los nuevos compuestos.

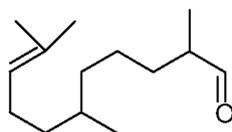
10 Antecedentes

Un área importante de interés en la industria de las fragancias es encontrar materiales de fragancia con alto impacto de olor que puedan proporcionar un rendimiento superior a concentraciones más bajas, que permita ahorrar costes y reducir el impacto ambiental.

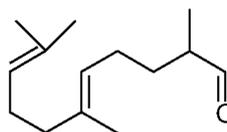
15 El muguet (lirio de los valles) es un área importante en perfumería (M. Boelens y H. Wobben, Perfumer & Flavorist, 1980, 5 (6), 1-8) y el olor es creado por una combinación de ingredientes de fragancia, proporcionando cada uno una faceta diferente al carácter del olor complejo. Existe una serie de materiales aldehídicos que poseen estructuras similares a terpenoides alicíclicos que no son aromáticos y poseen caracteres de olor valiosos para los acordes de muguet, por ejemplo, Trimenal[®], Adoxal[®] y Profarnesal[®].



Trimenal

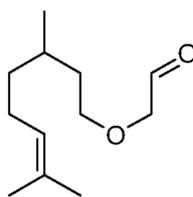


Adoxal



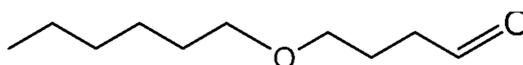
Profarnesal

25 Estructuralmente basado en dichos materiales, el citronelil oxi-acetaldehído (1) es un ingrediente valioso que se describe como poseedor de un olor de tipo lirio-muguet potente, moderadamente difusivo, dulce, verde, rosado (S. Arctander, Perfume And Flavor Chemicals, 1969).



(1)

30 En la publicación japonesa S61-134337 se describe una molécula de fórmula



35 Se dice que posee un "olor a cítricos frescos con un ligero sentido a hierba verde".

Características de la invención

Se ha descubierto ahora que ciertos compuestos proporcionan un alto impacto de olor que cubre una gama de características de olor valiosas para los acordes de perfume florales/muguet. Por lo tanto, se da a conocer una composición de perfume, que comprende el compuesto 4-[(1,5-dimetilhexil)-oxi]butanal.

Adicionalmente, se da a conocer el compuesto 4-[(1,5-dimetilhexil)oxi]butanal.

45 Se ha descubierto que, sorprendentemente, este compuesto tiene un olor fuerte y agradable y es adecuado para su utilización como ingrediente de perfume, particularmente en los acordes/fragancias muguet.

En un aspecto adicional, se da a conocer un producto perfumado que comprende un nuevo compuesto de fragancia o una composición de perfume, tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

50 También se da a conocer un procedimiento para proporcionar un producto perfumado con un acorde de fragancia de tipo muguet, que comprende añadir, a una base de producto, una composición o un compuesto de perfume, tal

como los que se han descrito anteriormente en el presente documento.

El 4-[(1,5-dimetilhexil)oxi]butanal es particularmente difusivo.

- 5 Las propiedades de olor del compuesto significan que éste (incluyendo los acetales o las bases de Schiffs correspondientes), o una mezcla del mismo con otros aldehídos, se puede utilizar tal cual, para proporcionar, fortalecer o mejorar el olor de una amplia variedad de productos, o se puede utilizar como un componente de un perfume (o composición de fragancia) para contribuir con su carácter de olor al olor general de dicho perfume.
- 10 El compuesto se describe en el presente documento sin referencia a la estereoquímica. Sin embargo, tiene un centro quiral y, por lo tanto, da lugar a dos enantiómeros. Es bien conocido en la técnica que ciertos enantiómeros tendrán olores que son diferentes en fuerza o carácter, o en ambos, de los de otros enantiómeros. Como también es bien conocido, no hay forma de predecir las propiedades del olor de los enantiómeros individuales y las diferencias pueden ir desde una diferencia no olfativa hasta una diferencia considerable y sorprendente. De este modo, puede ser beneficioso a veces la separación completa o el enriquecimiento en uno o más de los enantiómeros. En contra
- 15 de esto, está el hecho de que dicha separación puede aumentar significativamente el coste de proporcionar una molécula, por lo que puede ser necesario establecer un equilibrio de coste-beneficio para cada molécula.

20 El efecto que puede tener la estereoquímica se muestra con referencia a los isómeros y el racemato de 4-[(1,5-dimetilhexil)oxi]butanal:

4-[(1,5-dimetilhexil)oxi]butanal (racemato)	Aldehídico, verde, floral, acuoso, muy intenso y difusivo
4-[(1R)-1,5-dimetilhexil]oxi]butanal	Aldehídico, floral, cítrico, muguet, menor intensidad que el racemato
4-[(1S)-1,5-dimetilhexil]oxi]butanal	Aldehídico, floral, verde, acuoso, más intenso y difusivo que el racemato

25 Para los fines de la presente divulgación, una composición de perfume significa una mezcla de compuestos de fragancia, si se desea mezclados con un disolvente adecuado o disueltos en el mismo o mezclados con un sustrato sólido.

30 Las cantidades en las que el compuesto, según la presente invención, se puede utilizar en perfumes pueden variar dentro de amplios límites y dependen, entre otras cosas, de la naturaleza y la cantidad de los otros componentes del perfume en el que se utiliza el aldehído y del efecto olfativo deseado. Por lo tanto, solo es posible especificar límites amplios que, sin embargo, proporcionan información suficiente para que el especialista en la técnica pueda utilizar un aldehído, según la presente invención, para su propósito específico. Típicamente, un perfume comprende uno o más compuestos de fragancia, según la presente invención, en una cantidad olfativamente eficaz. En perfumes, una cantidad del 0,01% en peso o más de un compuesto de fragancia, según la presente invención, tendrá generalmente un efecto olfativo claramente perceptible. Preferentemente, la cantidad es del 0,1 al 80% en peso, más

35 preferentemente, como mínimo, el 1% en peso.

40 Una composición de perfume, tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento, puede añadirse a una base de producto para proporcionar un producto perfumado. Por "base de producto" se entiende la totalidad de los ingredientes necesarios para producir un producto, aparte de la composición de perfume.

45 Ejemplos de productos perfumados son: polvos para lavar telas, líquidos de lavado, suavizantes de telas y otros productos para el cuidado de telas; detergentes y productos de limpieza, desengrasado y desinfección del hogar; ambientadores, atomizadores y pomas de olor; jabones, geles de baño y ducha, champús, acondicionadores para el cabello y otros productos de limpieza personal; cosméticos, tales como cremas, pomadas, aguas de colonia, lociones para antes del afeitado, para después del afeitado, para la piel y otras lociones, polvos de talco, desodorantes y antitranspirantes corporales, etc.

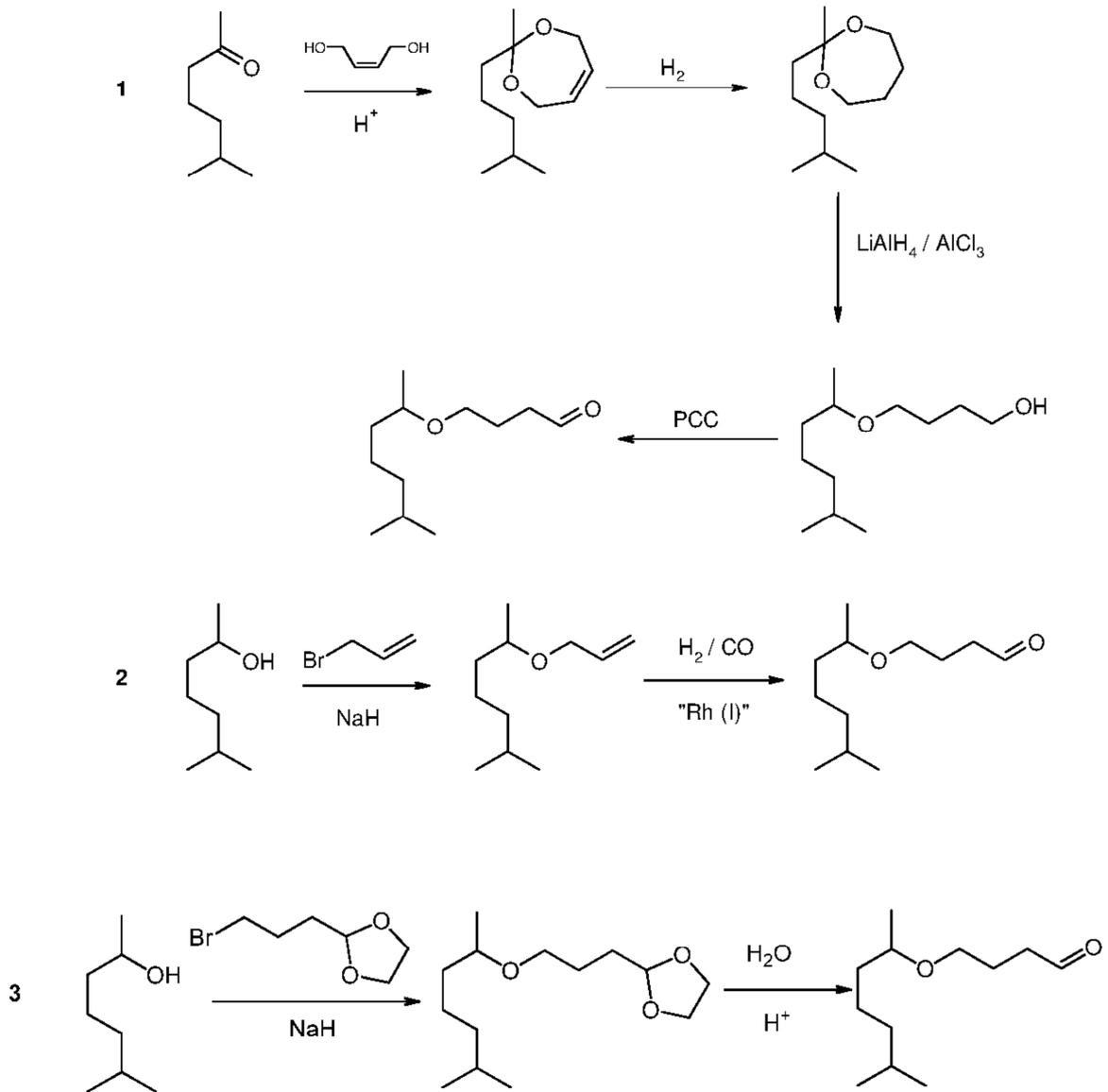
50 La cantidad del compuesto de fragancia, según la presente invención, presente en productos generalmente será de, como mínimo, 10 ppm en peso, preferentemente de, como mínimo, 100 ppm, más preferentemente de, como mínimo, 1.000 ppm. Sin embargo, se pueden utilizar niveles de hasta el 20% en peso, aproximadamente, en casos particulares, dependiendo del producto a perfumar.

55 También se ha descubierto que, sorprendentemente, ciertos compuestos de fragancia, según la presente invención, muestran una buena sustantividad para el cabello y la tela, tanto húmedos como secos, y por lo tanto tienen un buen potencial para su utilización en productos para el tratamiento de telas y productos para el cuidado del cabello.

Preparación

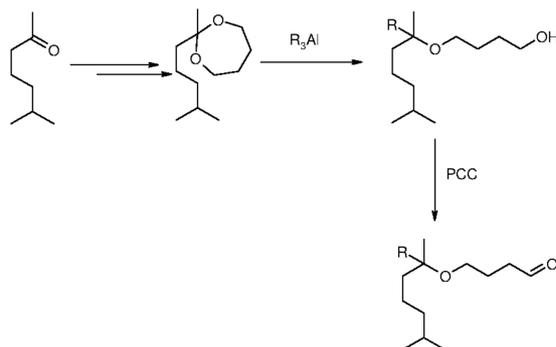
El compuesto, según la presente invención, se puede preparar según procedimientos conocidos en la técnica. El 4-

[(1,5-dialquilhexil)oxi]butanal se puede preparar mediante una gama de posibles rutas sintéticas. Se muestran varios ejemplos en el esquema 1.



Esquema 1

La síntesis de 4-[(1,5-metilhexil)oxi]butanal enantioméricamente puro no puede utilizar la ruta del acetal representada en el esquema 1, de este modo estos materiales pueden sintetizarse a través de la ruta 2 que se muestra en el esquema 1 utilizando el 6-metilheptan-2-ol enantioméricamente puro.



Esquema 1

Otros materiales de fragancia

5 Otros materiales de fragancia que pueden combinarse ventajosamente en un perfume con el compuesto de fragancia, según la presente invención, son por ejemplo, productos naturales tales como extractos, aceites esenciales, absolutos, resinoides, resinas, concretos, etc., pero también materiales sintéticos tales como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos, ésteres, acetales, cetales, nitrilos, etc., incluyendo compuestos saturados e insaturados, compuestos alifáticos, carbocíclicos y heterocíclicos.

10 Dichos materiales de fragancia se mencionan, por ejemplo, en S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals (Montclair, Nueva Jersey, 1969), en S. Arctander, Perfume and Flavor Materials of Natural Origin (Elizabeth, Nueva Jersey, 1960), "Flavor and Fragrance Materials - 1991" Allured Publishing Co. Wheaton, Ill. EE. UU. y en H. Surburg y J. Panten, "Common Fragrance and Flavor Materials", Wiley-VCH, Weinheim, 2006 ISBN-13: 978-3-527-31315-0, ISBN-10: 3-527-31315-X.

15 Ejemplos de materiales de fragancia que se pueden utilizar en combinación con los compuestos de fragancia, según la presente invención, son: geraniol, acetato de geranilo, linalol, acetato de linalilo, tetrahidrolinalol, citronelol, acetato de citronelilo, dihidromircenol, acetato de dihidromircenilo, tetrahidromircenol, terpineol, acetato de terpinilo, nopol, acetato de nopilo, 2-fenil-etanol, acetato de 2-feniletilo, alcohol bencílico, acetato de bencilo, salicilato de bencilo, acetato de estiralilo, benzoato de bencilo, salicilato de amilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de tricloro-
 20 metilfenil-carbinilo, acetato de p-terc-butilciclohexilo, acetato de isononilo, acetato de vetiverilo, vetiverol, α -hexilcinamaldehído, 2-metil-3-(p-terc-butilfenil)propanal, 2-metil-3-(p-isopropilfenil)propanal, 2-(p-terc-butilfenil)propanal, 2,4-dimetilciclohex-3-enilcarboxialdehído, acetato de triclododecenilo, propionato de triclododecenilo, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexenocarboxialdehído, 4-(4-metil-3-pentenil)-3-
 25 ciclohexenocarboxialdehído, 4-acetoxi-3-pentiltetrahidropirano, 3-carboximetil-2-pentilciclopentanona, 2-n-heptilciclopentanona, 3-metil-2-pentil-2-ciclopentanona, n-decanal, n-dodecanal, 9-decenol-1, isobutirato de fenoxietilo, fenilacetaldehído dimetilacetal, fenilacetaldehído dietilacetal, geranil nitrilo, citronelil nitrilo, acetato de cedrilo, 3-isocamfilciclohexanol, cedril metil éter, isolongifolanona, aubepina nitrilo, aldehído anísico, heliotropina, cumarina, eugenol, vainillina, óxido de difenilo, hidroxicitronelal, iononas, metiliononas, isometiliononas, ironas, cis-3-
 30 hexenol y ésteres del mismo, almizcles de indano, almizcles de tetralina, almizcles de isocromano, cetonas macrocíclicas, almizcles de lactonas macrocíclicas, brasilato de etileno.

También se puede mezclar con los compuestos similares que figuran en la tabla anterior.

35 Los disolventes que se pueden utilizar para perfumes que contienen un compuesto de fragancia, según la presente invención, son por ejemplo: etanol, isopropanol, monoetil éter de dietilenglicol, dipropilenglicol, ftalato de dietilo, citrato de trietilo, miristato de isopropilo, etc.

La presente invención se describirá adicionalmente, a modo de ilustración, en los siguientes ejemplos.

40

Ejemplo 1Síntesis de 4-[(1,5-dimetilhexil)oxil]butanal

45 A 2-metil-2-(4-metilpent-3-enil)-4,7-dihidro-1,3-dioxepina

Se equipó un matraz de reacción deflector de 3 bocas de 2 l con un adaptador de termopar, un agitador mecánico y un aparato Dean & Stark (D&S). Se combinó 6-metilhept-5-en-2-ona (99%+, 1,43 mol, 180 g) con: (2Z)-but-2-eno-1,4-diol (96%, 505 g, 5,5 mol), cloruro de amonio (99%+, 4,93 g, 0,09 mol), hidroquinona (1,58 g, 0,014 mol) y ciclohexano (400 ml) en el matraz de reacción. El contenido de la reacción se calentó a reflujo utilizando una isomanta y el agua formada en la reacción se eliminó en la trampa D&S.

Una vez que se detuvo la reacción, tal como se observó por GC, la solución se enfrió y se añadió carbonato de sodio (solución acuosa al 5%, 500 ml). La reacción se agitó durante 5 minutos y la solución se transfirió a un embudo de decantación. Las fases se dejaron separar y se eliminó la fase acuosa inferior. Un lavado adicional con agua (500 ml) aseguró que no quedara cloruro de amonio en la fase orgánica. Las fases acuosas se combinaron y se extrajeron con ciclohexano (400 ml). Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con agua (400 ml) y posteriormente se secaron sobre sulfato de magnesio. Una vez que se eliminó el solvente, el producto se destiló fraccionadamente utilizando una columna Vigreux.

60

La destilación produjo 160,7 g de 2-metil-2-(4-metilpent-3-enil)-4,7-dihidro-1,3-dioxepina.

Olor: floral, cítrico, bergamota.

65 RMN de ^{13}C (101 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 17,59 (c) 21,11 (c) 23,13 (t) 25,63 (c) 36,35 (t) 61,13 (t, 2C) 103,42 (s) 123,91 (d) 129,55 (d, 2C) 131,70 (s)

RMN de ^1H (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 1,36 (s, 3H) 1,60 (s, 3H) 1,66 (s, 3H) 1,73 (m, 2H) 2,02 (m, 2H)

ES 2 702 814 T3

4,23 (s, 4H) 5,10 (t, 1H) 5,64 (t, 2H)

m/z (intensidad relativa): (sin M⁺), 153 (1), 125 (10), 109 (9), 107 (15), 93 (5), 83 (4), 69 (16), 55 (11), 43 (100).

B 2-metil-2-(4-metilpentil)-1,3-dioxepano

5

Se agitó 2-metil-2-(4-metilpent-3-enil)-4,7-dihidro-1,3-dioxepina (98%, 159,6 g, 0,8 mol) a temperatura ambiente con paladio al 5% sobre carbono (0,32 g), 0,2% peso/peso) y metanol (132 ml) en hidrógeno (0,1-0,5 bar). La presión se varió para mantener una temperatura por debajo de 30°C. Después de 2 horas, la exotermia se detuvo, indicando el final de la reacción. El análisis mostró que se había obtenido el intermedio 2-metil-2-(4-metilpent-3-enil)-1,3-

10

dioxepano. Se aisló una muestra pura y su olor se determinó como cítrico, mandarina, linalol y floral.
RMN de ¹³C (101 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 17,52 (c) 22,30 (c) 23,07 (t) 25,59 (c) 29,71 (2t) 37,59 (t) 61,86 (2t) 102,40 (s) 124,13 (d)) 131,43 (s)

RMN de ¹H (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 1,24 (s, 3H) 1,58 (s, 3H) 1,53-1,62 (m, 6H) 1,65 (s, 3H) 1,98 (m, 2H) 3,63 (m, 4H) 5,08 (m, 1H)

15

m/z (intensidad relativa): 198 (M⁺, 3), 126 (11), 115 (28), 111 (23), 108 (42), 93 (16), 83 (13), 71 (33), 69 (33), 55 (70), 43 (100), 41 (56).

Se añadió más catalizador (0,48 g, 0,3% peso/peso) y la presión aumentó a 4 bar y, después de 11 horas, no se consumió más hidrógeno. El análisis por GC en este momento mostró que el producto contenía principalmente el 2-metil-2-(4-metilpentil)-1,3-dioxepano deseado.

20

El catalizador se filtró del producto y el disolvente se eliminó al vacío. Se obtuvieron 159,2 g de un aceite coloreado que posteriormente se destiló (62°C/1-2 mbar). Se obtuvieron 140 g de producto purificado (>99%, 86% de rendimiento químico).

25

Olor: floral, afrutado, cítrico, linalol.

RMN de ¹³C (101 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 22,19 (t) 22,38 (c) 22,57 (c, 2C) 27,90 (d) 29,75 (t, 2C) 37,90 (t) 39,18 (t) 61,88 (t, 2C) 102,69 (s)

RMN de ¹H (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 0,85 (d, 6H) 1,16 (m, 2H) 1,25 (s, 3H) 1,27-1,59 (m, 9H) 3,64 (m, 4H)

30

m/z (intensidad relativa) (sin M⁺), 185 (1), 155 (1), 128 (1), 127 (1), 115 (100), 110 (7), 95 (11), 85 (15), 71 (25), 58 (42), 55 (44), 43 (88).

C 4-[(1,5-dimetilhexil)oxi]butan-1-ol

35

Se equipó un matraz de reacción de 3 bocas de 2 l con un embudo de adición (500 ml), un adaptador de termopar, un agitador mecánico y un condensador. Se utilizó un flujo lento de nitrógeno seco durante toda la reacción. Se cargó tetrahydrofurano (750 ml) en el matraz y se enfrió por debajo de 10°C utilizando un baño de hielo. Se añadió cloruro de aluminio (184,9 g, 1,39 mol) durante 40 minutos, asegurando que la temperatura no excediera los 10°C. Se añadió hidruro de aluminio y litio durante 40 minutos, asegurando de nuevo que la temperatura no excediera los 10°C. La suspensión se agitó durante 30 minutos. Se diluyó 2-metil-2-(4-metilpentil)-1,3-dioxepano (>99%, 138,5 g, 0,69 mol) en tetrahydrofurano (150 ml) y se añadió a la suspensión durante 60 minutos, asegurando nuevamente que la temperatura permaneciera por debajo de 10°C. La reacción se agitó durante 2 h.

40

Se añadió agua (200 g) durante 90 minutos para detener la reacción. Esta es una reacción extremadamente exotérmica. El producto se extrajo con dos partes de ciclohexano (500 ml) y se lavó con agua (200 ml). Las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre sulfato de magnesio y el disolvente se eliminó al vacío. Siguiendo este procedimiento, se obtuvieron 135,9 g de un aceite incoloro. Este material se destiló utilizando una columna Vigreux para dar 106,6 g de 4-[(1,5-dimetilhexil)oxi]butan-1-ol (86% de rendimiento químico).

45

Olor: débil, aldehydico, floral, cítrico, graso.

RMN de ¹³C (101 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 19,48 (c) 22,54 (c) 22,58 (c) 23,21 (t) 27,39 (t) 27,87 (d) 30,52 (t) 36,66 (t) 38,98 (t)) 62,69 (t) 68,29 (t) 75,78 (d)

RMN de ¹H (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 0,84 (d, 6H) 1,11-1,70 (m, 11H) 1,12 (d, 3H) 2,83 (m, 1H) 3,37 (m, 2H) 3,49 (m, 1H) 3,61 (m, 2H)

m/z (intensidad relativa): (sin M⁺), 129 (1), 117 (4), 112 (2), 97 (3), 89 (6), 73 (100), 71 (23), 55 (53), 43 (31), 41 (25).

55

D 4-[(1,5-dimetilhexil)oxi]butanal

Se equipó un matraz de 3 bocas de 250 ml con un adaptador de termopar, un agitador magnético y un condensador. Se añadieron al matraz PCC (13,9 g, 0,64 mol), acetato de sodio (1,22 g, 0,015 mol), stavox (0,01 g) y diclorometano (100 ml). Se añadió 4-[(1,5-dimetilhexil)oxi]butan-1-ol (10,0 g, 0,05 mol) durante 5 minutos con agitación. La reacción se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo la mezcla de reacción contenía aproximadamente el 82% del producto deseado (RPA GC).

60

La mezcla de reacción impura, un aceite marrón oscuro (9,3 g), se purificó por destilación bulbo a bulbo seguida de destilación fraccionada para dar 4-[(1,5-dimetilhexil)oxi]butanal como un aceite incoloro (1,8 g, 9 mmol, 18% de rendimiento químico).

65

Olor: aldehydico, verde, floral, acuoso, muy intenso y difusivo RMN de ^{13}C (101 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 19,54 (c) 22,54 (c) 22,57 (c) 22,97 (t) 23,25 (t) 27,90 (d) 36,78 (t) 38,99 (t) 41,06 (t) 67,03 (t) 75,56 (d) 202,43 (d).
 RMN de ^1H (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 0,84 (d, 6H) 1,07 (d, 3H) 1,10-1,5 (m, 7H) 1,83-1,90 (m, 2H) 2,50 (m, 2H) 3,28-3,52 (m, 3H) 9,75 (t, 1H)
 m/z (intensidad relativa): (sin M^+), 115 (3), 112 (5), 110 (7), 97 (2), 87 (4), 71 (100), 57 (10), 55 (7), 43 (24), 41 (14).

Ejemplo 2

10 Síntesis de 4-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]butanal / 3-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]-2-metilpropanal

A (2S)-6-metilheptan-2-ol

15 Se añadieron paladio al 5% sobre carbono (0,02 g), (2S)-6-metilhept-5-en-2-ol (4,0 g, 31 mmol) y metanol (20 ml) a un matraz de fondo redondo de 50 ml equipado con un agitador magnético. El matraz fue evacuado y posteriormente presurizado con 1 bar de hidrógeno desde un globo. Esto se repitió tres veces y posteriormente la mezcla de reacción se agitó durante 8 horas a temperatura ambiente bajo hidrógeno. La mezcla de reacción impura se filtró y el disolvente se eliminó al vacío para proporcionar (2S)-6-metilheptan-2-ol (3,4 g, 26 mmol, rendimiento químico 85%) adecuado para la siguiente etapa.

20 Olor: afrutado, pino-americano.
 RMN de ^{13}C (101 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 22,55 (c, 2C) 23,46 (c) 23,52 (t) 27,91 (d) 38,92 (t) 39,58 (t) 68,15 (d)
 RMN de ^1H (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 0,85 (d, 6H) 1,17 (d, 3H) 1,12-1,20 (m, 2H) 1,20-1,44 (m, 4H) 1,46 (s, 1H) 1,52 (h, 1H) 3,77 (m, 1H)
 25 m/z (intensidad relativa): (sin M^+), 115 (4), 112 (2), 97 (15), 84 (11), 69 (22), 55 (34), 45 (100), 43 (29).

B 3-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]prop-1-eno

30 Se cargaron hidruro de sodio (60% de dispersión en aceite mineral, 2,9 g, 72 mmol) y dimetilformamida (100 ml) en un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con termopar, agitador magnético, condensador y embudo de decantación. A la mezcla de reacción se le añadió una solución de (2S)-6-metilheptan-2-ol (3,1 g, 24 mmol) en dimetilformamida (10 ml). Esta mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, posteriormente se añadió gota a gota bromuro de alilo (8,6 g, 72 mmol) durante 10 minutos, lo que aseguró que la temperatura de
 35 reacción no aumentó significativamente (se observó 41°C). La mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos más hasta que se completó la reacción. A la mezcla de reacción se le añadió agua (10 ml) y la mezcla resultante se extrajo con metil terc-butil éter (2 x 100 ml). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y el disolvente se eliminó al vacío, para proporcionar un aceite amarillo que se cromatógrafió sobre gel de sílice (hexano/metil terc-butil éter) para dar 3-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]prop-1-eno como un aceite ligeramente amarillo
 40 (2,7 g, 15,8 mmol, rendimiento químico 66%).

Olor: metálico, vegetal.
 RMN de ^{13}C (101 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 19,63 (c) 22,58 (c) 22,61 (c) 23,28 (t) 27,94 (d) 36,85 (t) 39,04 (t) 69,33 (t) 74,92 (d) 116,26 (t) 135,63 (d)
 45 RMN de ^1H (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 0,85 (d, 6H) 1,10-1,19 (m, 2H) 1,12 (d, 3H) 1,23-1,58 (m, 5H) 3,42 (m, 1H) 3,91 (m, 2H) 5,19 (m, 2H) 5,91 (m, 1H)
 m/z (intensidad relativa) 170 (M^+ , <1), 155 (1), 113 (7), 97 (5), 95 (7), 85 (100), 71 (14), 69 (12), 57 (25), 55 (19), 43 (83), 41 (86).

50 C 4-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]butanal / 3-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]-2-metilpropanal

Se añadieron acetilacetanotodicarbonil rodio (I) (0,0087 g, 0,03 mmol) y (9,9-dimetil-9H-xanteno-4,5-dil)bis(difenilfosfina) (0,042 g, 0,07 mmol) a un autoclave revestido de vidrio de 50 ml y se disolvieron en tolueno (12 ml). Se añadió al reactor 3-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]prop-1-eno (2,48 g, 14 mmol) y, después de purgar con
 55 nitrógeno, la mezcla de reacción se sometió a condiciones de hidroformilación utilizando una relación molar 1:1 de hidrógeno y monóxido de carbono gaseoso (35 bar, 60°C, 9 h) con agitación vigorosa. La mezcla de reacción se evaporó al vacío para producir un aceite viscoso amarillo que se cromatógrafió sobre gel de sílice (hexano/metil terc-butil éter). El 4-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]butanal se purificó adicionalmente mediante destilación Kugelrohr para obtener el producto puro (420 mg, 2,1 mmol, rendimiento químico del 15%). Se obtuvo también 3-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]-2-metilpropanal (100 mg, 0,5 mmol, rendimiento químico del 4%).
 60

Olor (4-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]butanal): aldehydico, floral, verde, acuoso, más intenso y difusivo que el olor del racémico

Olor (3-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]-2-metilpropanal): aldehydico, cítrico, marino
 65 (4-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]butanal):

RMN de ¹³C (101 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 19,54 (c) 22,54 (c) 22,57 (c) 22,97 (t) 23,25 (t) 27,90 (d) 36,78 (t) 38,99 (t) 41,06 (t) 67,03 (t) 75,56 (d) 202,43 (d)

5 RMN de ¹H (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 0,84 (d, 6H) 1,07 (d, 3H) 1,10-1,5 (m, 7H) 1,83-1,90 (m, 2H) 2,50 (m, 2H) 3,28-3,52 (m, 3H) 9,75 (t, 1H)

m/z (intensidad relativa) (sin M⁺), 115 (3), 112 (5), 110 (7), 97 (2), 87 (4), 71 (100), 57 (10), 55 (7), 43 (24), 41 (14).

10 La pureza enantiomérica determinada por GC quiral es mayor del 97% (ChiralDEX B-DM, 30 m x 0,25 mm (Astec), flujo constante 2 ml/min, portador de helio, temperatura del horno de 50°C a 90°C @ 3°/min, mantener 60 min, posteriormente de 90°C a 200°C a 5°/min, tiempo de retención de 54 minutos)
(3-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]-2-metilpropanal):

15 RMN de ¹³C (101 MHz, CLOROFORMO-*d*) **isómero 1:** δ ppm 10,71 (c) 19,46 (c) 22,57 (c, 2C) 23,23 (t) 27,89 (d) 36,74 (t) 38,94 (t) 47,01 (d) 68,57 (t) 76,12 (d) 204,44 (d) **isómero 2:** 10,77 (c) 19,43 (c) 22,57 (c, 2C) 23,22 (t) 27,89 (d) 36,71 (t) 38,95 (t) 47,00 (d) 68,44 (t) 76,06 (d) 204,38 (d)

20 RMN de ¹H (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) **dos isómeros:** δ ppm: 0,84 (2d, 12H) 1,08-1,20 (2d y m, 16H) 1,28-1,56 (m, 10H) 2,58 (m, 2H) 3,30-3,72 (m, 6H) 9,71 (2d, 2H)

m/z (intensidad relativa) (sin M⁺), 129 (4), 115 (64), 97 (17), 87 (13), 84 (8), 71 (76), 57 (42), 55 (48), 45 (97), 43 (86), 41 (100).

25 Ejemplo 3

Se incorporó 4-[[1,5-dimetilhexil]oxi]butanal al 10% en DPG a un acorde típico de Muguet, tal como se muestra en la siguiente tabla.

CITRONELA CHINA PURA	0,2
LINALOL	2,5
ACETATO DE BENCILO EXTRA	1
CICLAMEN ALDEHYDE EXTRA ^{® 1}	0,8
INDOLENE ^{® 2}	2
ALDEHÍDO HEXILCINÁMICO	16
HIDROXICITRONELAL	54
CORPS 98 ^{® 3}	1,5
GERANIOL PURO	4
ALCOHOL FENILETÍLICO	16
4-[[1,5-dimetilhexil]oxi]butanal 10% DPG	2

1 3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal: origen Givaudan, Suiza
2 8,8-di-1H-indol-1-il-2,6-dimetiloctan-2-ol: origen Givaudan, Suiza
3 (2-bencil-1,3-dioxolan-4-il)metanol: origen Symrise, Alemania

30 La ejecución fue espectacular y aportó grosor e intensidad, lo cual es muy bienvenido en este tipo de área olfativa.

Ejemplo 4 - Rendimiento en cera de vela

35 La base de cera de vela de hogar (mezcla de cera de parafina dura IGI) se dosificó al 1,0%; las velas se dejaron madurar a temperatura ambiente durante 24 horas antes de la evaluación. Todos los ingredientes se utilizaron como diluciones al 10% en benzoato de bencilo. Se evaluó la intensidad por un panel de perfumistas, a partir de velas colocadas en cabinas de fragancia durante una hora. Todas las velas se evaluaron primero en la cera fría antes de encenderlas. A continuación, las velas se quemaron durante una hora, en la cabina de fragancia, y el olor se evaluó
40 nuevamente para determinar la intensidad en el modo de quemado.

Cera fría - Muy intenso, muy buena salida a partir de cera fría. Excelente intensidad. Duradero.

REIVINDICACIONES

1. Composición de perfume que comprende el compuesto 4-[(1,5-dimetilhexil)oxi]butanal.
- 5 2. Composición de perfume, según la reivindicación 1, en la que el compuesto está presente es una cantidad de, como mínimo, el 0,01% en peso, preferentemente del 0,1 al 80% en peso.
3. Producto perfumado que comprende una composición de perfume, según la reivindicación 1.
- 10 4. Procedimiento para proporcionar un producto perfumado con un acorde de fragancia de tipo muguet, que comprende añadir, a una base de producto, una composición de perfume, según la reivindicación 1.
5. Compuesto 4-[(1,5-dimetilhexil)oxi]butanal.
- 15 6. Compuesto seleccionado entre 4-[[1R]-1,5-dimetilhexil]oxi]butanal, 4-[[1S]-1,5-dimetilhexil]oxi]butanal y la mezcla racémica de los mismos.
7. Producto perfumado que comprende, como mínimo, un compuesto, según la reivindicación 5.
- 20 8. Procedimiento para proporcionar un producto perfumado con un acorde de fragancia de tipo muguet, que comprende añadir, a una base de producto, como mínimo, un compuesto, según la reivindicación 5.