

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 071**

51 Int. Cl.:

C07C 47/02 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

A61K 8/33 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2016 E 16161019 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 3072876**

54 Título: **Compuestos aldehídicos y su uso en composiciones de perfumes**

30 Prioridad:

27.03.2015 US 201562139154 P

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

21.03.2019

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES
INC. (100.0%)
521 West 57th Street, 10th Floor Legal
New York, NY 10019, US**

72 Inventor/es:

**CLOSSON, ADAM P.;
OESTERLE, RYAN;
LEVORSE, JR., ANTHONY T.;
NARULA, ANUBHAV P.S. y
MONTELEONE, MICHAEL G.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 705 071 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

Compuestos aldehídicos y su uso en composiciones de perfumes.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a entidades químicas y a su uso como materiales de fragancias.

5 Antecedentes de la invención

Existe una necesidad constante en la industria de las fragancias de proporcionar nuevos productos químicos para que los perfumistas y otras personas puedan crear nuevas fragancias para perfumes, colonias y productos para el cuidado personal. Los expertos en la técnica entienden cómo las diferencias en la estructura química de la molécula pueden dar como resultado diferencias significativas en el olor, notas y características de una molécula. Estas variaciones y la necesidad constante de descubrir y usar nuevos productos químicos en el desarrollo de nuevas fragancias permiten que los perfumistas apliquen los nuevos compuestos en la creación de nuevas fragancias.

10

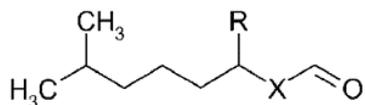
El documento EP 0 252 378 A1 se refiere a aldehídos alifáticos con propiedades de olor y a su uso como fragancias.

Resumen de la invención

15

La presente invención proporciona compuestos aldehídicos y su inesperado uso ventajoso para potenciar, mejorar o modificar la fragancia de perfumes, colonias, agua de tocador, productos para el cuidado de telas, productos personales y similares.

Una realización de la presente invención se refiere a compuestos aldehídicos representados por la fórmula I expuesta a continuación:



Fórmula I

20 en donde R representa un grupo metilo o un etilo; y X representa un grupo alquileo que contiene 3 o 4 átomos de carbono;

con la condición de que el número total de átomos de carbono en el compuesto es 13.

Otra realización de la presente invención se refiere a un nuevo compuesto aldehídico seleccionado del grupo que consiste en 5-etil-9-metil-decanal, 4-etil-2,8-dimetil-nonanal y 6,10-dimetil-undecanal.

25 Otra realización de la presente invención se refiere a una composición de fragancia que comprende los compuestos aldehídicos proporcionados antes.

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

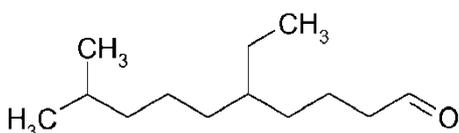
30 Otra realización de la presente invención se refiere a un método para mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia por la adición de una cantidad olfativa aceptable de los nuevos compuestos aldehídicos proporcionados antes.

Estas y otras realizaciones de la presente invención serán evidentes mediante la lectura de la siguiente memoria descriptiva.

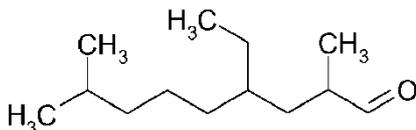
Descripción detallada de la invención

35 Los compuestos aldehídicos representados por la fórmula I de la presente invención se representan mediante los siguientes ejemplos.

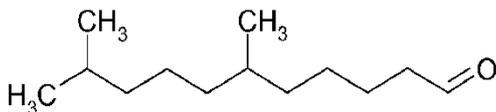
5-Etil-9-metil-decanal:



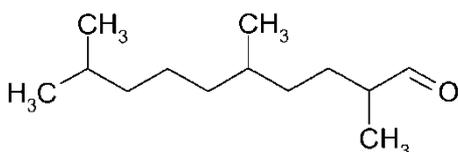
4-Etil-2,8-dimetil-nonanal:



6,10-Dimetil-undecanal:



5 2,5,9-Trimetil-decanal:



Los expertos en la técnica reconocerán que los compuestos de la presente invención pueden tener una serie de isómeros ópticos. Se pretende en la presente memoria que los compuestos descritos en la presente memoria incluyan mezclas de isómeros ópticos, así como isómeros ópticos individuales que se pueden separar usando técnicas conocidas para los expertos en la técnica. Las técnicas adecuadas incluyen cromatografía tal como cromatografía líquida de alto rendimiento, denominada HPLC, y en particular cromatografía en gel de sílice y atrapamiento por cromatografía de gases conocido como atrapamiento por GC. Además, los productos comerciales se ofrecen mayoritariamente como mezclas de isómeros ópticos.

La preparación de los compuestos de la presente invención se detalla en los ejemplos. Los materiales se adquirieron en Aldrich Chemical Company salvo que se indique otra cosa.

El uso de los compuestos de la presente invención se puede aplicar ampliamente a productos de perfumería actuales, que incluyen la preparación de perfumes y colonias, el perfumado de productos para el cuidado personal tales como jabones, geles de ducha y productos para el cuidado del cabello, productos para el cuidado de telas, ambientadores, y preparaciones cosméticas. La presente invención también se puede usar para perfumar agentes de limpieza, tales como, pero no limitados a detergentes, materiales para lavavajillas, composiciones para fregar, limpiadores de ventanas y similares.

En estas preparaciones, los compuestos de la presente invención se pueden usar solos o en combinación con otras composiciones perfumantes, disolventes, adyuvantes y similares. La naturaleza y variedad de los otros ingredientes que también se pueden usar, son conocidas por los expertos en la técnica. Se pueden usar muchos tipos de fragancias en la presente invención, siendo la única limitación la compatibilidad con los otros componentes que se usan. Las fragancias adecuadas incluyen, pero no se limitan a frutas tales como almendra, manzana, cereza, uva, pera, piña, naranja, fresa, frambuesa; almizcle, aromas de flores como tipo lavanda, tipo rosa, tipo iris, tipo clavel. Otros aromas agradables incluyen herbales y de bosques derivados de pino, abeto y otros olores del bosque. Las fragancias también pueden derivar de diferentes aceites, tales como aceites esenciales, o de materiales de plantas tales como menta, hierbabuena y similares.

Se proporciona una lista de fragancias adecuadas en la patente de los EE.UU. N° 4.534.891. Otra fuente de fragancias adecuadas se encuentra en "Perfumes, Cosmetics and Soaps", segunda edición, editado por WA Poucher, 1959. Entre las fragancias proporcionadas en este tratado se encuentran la de acacia, grosella negra, sándalo, ciclamen, helecho, gardenia, espino, heliotropo, madre selva, jacinto, jazmín, lila, lirio, magnolia, mimosa, narciso, heno recién cortado, azahar, orquídea, reseda, guisante de olor, trébol, tuberosa, vainilla, violeta, alhelí y similares.

Los compuestos de la presente invención se pueden usar en combinación con un compuesto de fragancia complementario. La expresión "compuesto de fragancia complementario" como se usa en la presente memoria se define como un compuesto de fragancia seleccionado del grupo que consiste en 2-[(4-metilfenil)metileno]-heptanal (Acalea), éster de alilo del ácido isoamil-oxiacético (glicolato de alilo y amilo), propano-1,3-dioato de (3,3-dimetilciclohexil)etilo y etilo (Applelide), (E/Z)-1-etoxi-1-deceno (Arctical), 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclo-penten-1-il)-2-buten-1-ol (Bacdanol®), 2-metil-3-[(1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]hept-2-il)oxi]exo-1-propanol (Bornafix®), 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona (Cashmeran®), trimetilciclopentenilmetiloxabicyclooctano (Cassifix®),

1,1-dimetoxi-3,7-dimetil-2,6-octadieno (Cital DMA), 3,7-dimetil-6-octen-1-ol (Citronelol), acetato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5/6-ilo (Cyclacet®), propinoato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5/6-ilo (Cyclaprop®), butirato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1G-inden-5/6-ilo (Ciclobutanato), 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona (delta damascona), 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanonitrilo (Fleuranyl), 3-(O/P-etilfenil)2,2-dimetilpropionaldehído (floralozona), tetrahidro-4-metil-2-(2-metilpropil)-2H-piran-4-ol (Floriffol), 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta-gamma-2-benzopirano (Galaxolide®), 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)pent-4-en-1-ona (Galbascone), acetato de E/Z-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ilo (acetato de geranilo), α -metil-1,3-benzodioxol-5-propanal (Helional®), 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1,6-heptadien-3-ona (Hexalon), 2-hidroxibenzoato de (Z)-3-hexenilo (salicilato de hexenilo, CIS-3), 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (ionona α), 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etan-1-ona (Iso E Super®), 3-oxo-2-pentilciclopentanoacetato de metilo (Kharisma®), 2,2,4-trimetil-4-fenil-butanonitrilo (Khusinil), 3,4,5,6,6-pentametilhépt-3-en-2-ona (Koavone®), 3/4-(4-hidroxi-4-metilpentil)ciclohexeno-1-carboxaldehído (Lyal®), 3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (metilionona γ), 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)pent-1-en-3-ona (metilionona α extra, metilionona N), 3-metil-4-fenilbutan-2-ol (Muguesia), ciclopentadec-4-en-1-ona (Musk Z4), 3,3,4,5,5-pentametil-11,13-dioxatriciclo[7.4.0.0<2,6>]tridec-2(6)-eno (Nebulone®), acetato de 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ilo (acetato de nerilo), 3,7-dimetil-1,3,6-octatrieno (ocimeno), orto-toliletanol (Peomosa), 3-metil-5-fenilpentanol (fenoxanol®), 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)ciclohex-3-eno-1-carboxaldehído (preciclemona B), 4-metil-8-metileno-2-adamantanol (Prismantol), 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (sanjinol), 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (Santaliff™), terpineol, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído (Triplal®), decahidro-2,6,6,7,8,8-hexametil-2H-indeno[4,5-B]furano (Trisamber®), acetato de 2-terc-butilciclohexilo (Verdox™), acetato de 4-terc-butilciclohexilo (Vertenex®), acetilcedreno (Vertofix®), 3,6/4,6-dimetilciclohex-3-eno-1-carboxaldehído (Vertoliff) y (3Z)-1-[(2-metil-2-propenil)oxil]-3-hexeno (Vivaldie).

El término "alquilo" significa un hidrocarburo monovalente saturado, lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, 2-propilo, butilo (incluyendo todas las formas isómeras), pentilo (incluyendo todas las formas isómeras), hexilo (incluyendo todas las formas isómeras), y similares. El término "alqueno" significa un hidrocarburo alifático insaturado, lineal o ramificado que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. El término "alqueno" se refiere a alquilo bivalente. Los ejemplos incluyen $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, y similares.

Las expresiones "formulación de fragancia", "composición de fragancia" y "composición de perfume" significan lo mismo y se refieren a una composición de consumo que es una mezcla de compuestos que incluyen, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, lactonas, nitrilos, aceites naturales, aceites sintéticos y mercaptanos, que se mezclan de modo que los olores combinados de los componentes individuales produzcan una fragancia agradable o deseada. La formulación de fragancia de la presente invención es una composición de consumo que comprende un compuesto de la presente invención. La formulación de fragancia de la presente invención comprende un compuesto de la presente invención y además un compuesto de fragancia complementario como se ha definido antes.

La expresión "producto de fragancia" significa un producto de consumo que contiene un ingrediente de fragancia que añade fragancia o enmascara el mal olor. Los productos de fragancia pueden incluir, por ejemplo, perfumes, colonias, pastillas de jabón, jabones líquidos, geles de ducha, baños de espuma, cosméticos, productos para el cuidado de la piel tales como cremas, lociones y productos de afeitado, productos para el cuidado del cabello para el lavado con champú, aclarado, acondicionado, decoloración, coloración, teñido y peinado, desodorantes y antitranspirantes, productos para el cuidado femenino como tampones y compresas femeninas, productos para el cuidado del bebé como pañales, baberos y toallitas, productos para el cuidado familiar como pañuelos de baño, pañuelos faciales, pañuelos de papel o toallas de papel, productos para telas tales como suavizantes de telas y ambientadores, productos para el cuidado del aire tales como ambientadores y sistemas de liberación de fragancias, preparaciones cosméticas, agentes de limpieza y desinfectantes tales como detergentes, materiales para lavar platos, composiciones para fregar, limpiadores de cristales y metal tales como limpiadores de ventanas, limpiadores de encimeras, limpiadores de suelos y alfombras, limpiadores de inodoros y aditivos de blanqueadores, agentes de lavado tales agentes de lavado multiusos, de uso intensivo y de lavado a mano o de telas finas, incluidos detergentes para ropa y aditivos de aclarado, productos dentales y de higiene oral tales como pastas de dientes, geles dentales, hilos dentales, limpiadores de dentaduras postizas, adhesivos para dentaduras postizas, dentífricos, blanqueadores dentales y enjuagues bucales, productos nutricionales y de salud y productos alimenticios tales como productos de aperitivos y bebidas. El producto de fragancia de la presente invención es un producto de consumo que contiene un compuesto de la presente invención. El producto de fragancia de la presente invención contiene un compuesto de la presente invención y además un compuesto de fragancia complementario como se ha definido antes.

El término "mejorar" en la frase "mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia" se entiende que significa elevar la formulación de fragancia a un carácter más deseable. El término "potenciar" se entiende que significa hacer que la formulación de fragancia sea más eficaz o proporcionar a la formulación de fragancia un carácter mejorado. El término "modificar" se entiende que significa proporcionar a la formulación de fragancia un cambio de carácter.

La expresión "cantidad olfativa aceptable" se entiende que significa la cantidad de un compuesto en una formulación de fragancia, en donde el compuesto contribuirá con sus características olfativas individuales. Sin embargo, el efecto olfativo de la formulación de fragancia será la suma del efecto de cada uno de los ingredientes de la fragancia. Por lo tanto, el compuesto de la presente invención se puede usar para mejorar o potenciar las características de aroma de la formulación de fragancia, o modificar la reacción olfativa aportada por otros ingredientes en la formulación. La cantidad olfativa aceptable puede variar dependiendo de muchos factores que incluyen otros ingredientes, sus cantidades relativas y el efecto olfativo que se desea.

La cantidad de los compuestos de la presente invención usados en una formulación de fragancia varía de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 70 por ciento en peso, preferiblemente de 0,005 a aproximadamente 50 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso. Los expertos en la técnica podrán usar la cantidad deseada para proporcionar el efecto e intensidad de fragancia deseada. Además de los compuestos de la presente invención, también se pueden usar otros materiales junto con la formulación de fragancia para encapsular y/o suministrar la fragancia. Algunos materiales bien conocidos son, por ejemplo, pero no se limitan a, polímeros, oligómeros, otros materiales no polímeros tales como tensioactivos, emulsionantes, lípidos incluyendo grasas, ceras y fosfolípidos, aceites orgánicos, aceites minerales, vaselina, aceites naturales, fijadores de perfume, fibras, almidones, azúcares y materiales de superficie sólidos tales como zeolitas y sílice.

Cuando se usan en una formulación de fragancia, estos ingredientes proporcionan notas adicionales para hacer que una formulación de fragancia sea más deseable y perceptible, y añaden la percepción de valor. Las cualidades de olor que se encuentran en estos materiales ayudan a embellecer y potenciar la armonía final, así como a mejorar el rendimiento de los otros materiales en la fragancia.

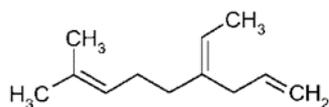
Además, también se ha encontrado sorprendentemente que los compuestos de la presente invención proporcionan un rendimiento superior del ingrediente y poseen ventajas inesperadas en aplicaciones que contrarrestan el mal olor tales como sudor corporal, olor ambiental tal como moho y hongos, baño, y etc. Los compuestos de la presente invención eliminan sustancialmente la percepción de malos olores y/o evitan la formación de dichos malos olores, por lo tanto, se pueden usar con una gran cantidad de productos funcionales.

Se proporcionan ejemplos de productos funcionales en la presente memoria para ilustrar los diferentes aspectos de la presente invención. Sin embargo, no pretenden limitar el alcance de la presente invención. Los productos funcionales pueden incluir, por ejemplo, una composición ambientador de habitaciones convencional (o desodorante) tal como pulverizadores ambientadores de habitaciones, un aerosol u otro pulverizador, difusores de fragancia, una mecha u otro sistema líquido, o un sólido, por ejemplo velas o una base de cera como en almohadillas perfumadas y plásticos, polvos en sobres o pulverizadores secos o geles, como en barras de gel sólido, desodorantes para ropa aplicados mediante aplicaciones de lavadora como en detergentes, polvos, líquidos, blanqueadores o suavizantes de telas, renovadores de telas, pulverizadores de lino, bloques para armarios, pulverizadores en aerosoles para armarios, o zonas de almacenamiento de ropa o en tintorería para superar las notas de disolvente residual en la ropa, accesorios de baño como toallitas de papel, pañuelos de baño, pañales sanitarios, toallitas, paños desechables, pañales desechables y desodorantes para cubos de pañales, limpiadores tales como desinfectantes y limpiadores de inodoros, productos cosméticos como antitranspirantes y desodorantes, desodorantes corporales generales en forma de polvos, aerosoles, líquidos o sólidos, o productos para el cuidado del cabello como pulverizadores para el cabello, acondicionadores, aclarados, colorantes y tintes para el cabello, ondas permanentes, depilatorios, alisadores para el cabello, aplicaciones de peluquería tales como pomadas, cremas y lociones, productos para el cuidado del cabello medicinales que contiene ingredientes tales como sulfuro de selenio, alquitrán de hulla o salicilatos o champús, o productos para el cuidado de los pies como polvos, líquidos o colonias para pies, productos para después del afeitado y lociones corporales, o jabones y detergentes sintéticos como barras, líquidos, espumas o polvos, control del olor, como durante los procedimientos de fabricación, como en la industria del acabado textil y la industria de la impresión (tintas y papel), control de efluentes tales como en los procedimientos implicados en la fabricación de pasta de papel, recinto para animales y procesamiento de carne, tratamiento de aguas negras, bolsas de basura o eliminación de basura, o en el control del olor de productos como en productos textiles terminados, productos de caucho terminados o ambientadores de automóviles, productos agrícolas y para el cuidado de mascotas como perros y efluentes de residuos de gallinas y animales domésticos y productos para el cuidado de mascotas tales como desodorantes, champú o agentes de limpieza, o material de arena para animales y en sistemas de aire cerrados a gran escala como auditorios y metro y sistemas de transporte.

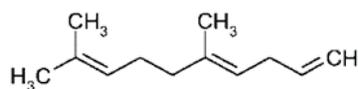
Por tanto, se verá que la composición de la invención normalmente es una en la que el agente que contrarresta el mal olor está presente junto con un vehículo por medio del cual o desde el cual se puede introducir el agente que contrarresta el mal olor en el espacio de aire en donde está presente el mal olor, o sustrato sobre el que se ha depositado el mal olor. Por ejemplo, el vehículo puede ser un propulsor de aerosol tal como un clorofluorometano, o un sólido tal como una cera, material plástico, caucho, polvo inerte o gel. En un ambientador de aire tipo mecha, el vehículo es un líquido sustancialmente inodoro de baja volatilidad. En varias aplicaciones, una composición de la invención contiene un agente tensioactivo o un desinfectante, mientras que, en otros, el agente que contrarresta el mal olor está presente en un sustrato fibroso. En muchas composiciones de la invención también está presente un componente de fragancia que imparte una fragancia a la composición. Se pueden usar todas las fragancias indicadas antes.

- Se entiende que una cantidad eficaz que contrarresta el mal olor, significa la cantidad del agente que contrarresta el mal olor de la invención usado en un producto funcional que es organolépticamente eficaz para reducir un mal olor dado mientras se reduce la intensidad combinada del nivel de olor, en donde el mal olor dado está presente en el espacio de aire o se ha depositado en un sustrato. La cantidad exacta de agente que contrarresta el mal olor usado puede variar dependiendo del tipo de agente que contrarresta el mal olor, el tipo de vehículo usado y el nivel de contrarrestación del mal olor deseado. En general, la cantidad de agente que contrarresta el mal olor presente es la dosis habitual requerida para obtener el resultado deseado. Dicha dosis es conocida por el experto en la técnica. En una realización preferida, cuando se usa junto con productos funcionales sólidos o líquidos malolientes, p. ej., jabón y detergente, los compuestos de la presente invención pueden estar presentes en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 50 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 por ciento en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 por ciento en peso, y cuando se usa junto con productos funcionales gaseoso malolientes, los compuestos de la presente invención pueden estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 10 mg por metro cúbico de aire.
- Lo siguiente se proporciona como realizaciones específicas de la presente invención. Otras modificaciones de esta invención serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. Se entiende que dichas modificaciones están dentro del alcance de esta invención. Como se usa en la presente memoria todos los porcentajes son porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario, se entiende que ppm significa partes por millón, se entiende que L es litro, se entiende que ml es mililitro, se entiende que g es gramo, se entiende que Kg es kilogramo, se entiende que mol es mol, se entiende que psi es libras de fuerza por pulgada cuadrada y mm de Hg es milímetros (mm) de mercurio (Hg). Se entiende que IFF, como se usa en los ejemplos, significa International Flavors & Fragrances Inc., Nueva York, NY, EE.UU.

Ejemplo preparativo I



Estructura 1



Estructura 2

- Preparación de 4-etiliden-8-metil-nona-1,7-dieno (Estructura 1) y 5,9-dimetil-deca-1,4,8-trieno (Estructura 2): Un matraz de fondo redondo de 3 litros se purgó con nitrógeno, se cargó con bromuro de cobalto (CoBr_2) (91 g, 0,42 mol), 1,2-bis-(difeniolfosfino)etano ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$) (167 g, 0,42 mol) y yoduro de zinc (ZnI_2) (41 g, 0,63 mol). La mezcla resultante se disolvió en cloruro de metileno desgasificado (CH_2Cl_2) (2,0 litros). Se añadió mirceno ($(\text{CH}_3)_2\text{CCH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CHCH}_2)$) (585 g, 4,2 mol) seguido de borohidruro de tetrabutilamonio ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{BH}_4)$) (152 g, 0,63 mol). Después se burbujeó etileno gaseoso a través de la reacción a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se envejeció durante 48 horas y después se filtró a través de un tapón de gel de sílice. El disolvente se separó a vacío. El residuo que quedaba se destiló a través de una columna empaquetada con anillos cerámicos para dar una mezcla de 4-etiliden-8-metil-nona-1,7-dieno (Estructura 1) y 5,9-dimetil-deca-1,4,8-trieno (Estructura 2) en una relación 4:1 (600 g, 3,6 mol).

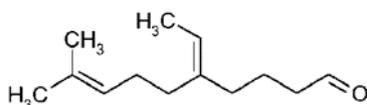
- El 4-etiliden-8-metil-nona-1,7-dieno tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 5,71-5,86 (m, 1H), 5,32 (m, 1H), 4,94-5,20 (m, 3H), 2,80 (d, $J=6,4\text{Hz}$, 2H), 1,97-2,13 (m, 4H), 1,69 (s, 3H), 1,58-1,64 (m, 6H).

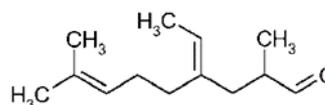
El 5,9-dimetil-deca-1,4,8-trieno tiene las siguientes características espectrales de RMN:

- RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 5,71-5,86 (m, 1H), 5,32 (m, 1H), 4,94-5,20 (m, 3H), 2,76 (dd, $J=6,4, 6,2\text{ Hz}$, 2H), 1,97-2,13 (m, 4H), 1,58-1,72 (m, 9H).

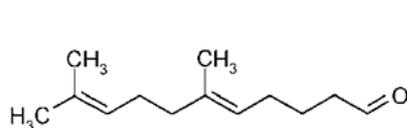
Ejemplo de referencia II



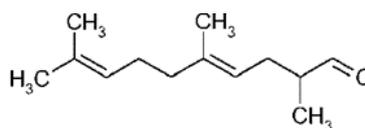
Estructura 3



Estructura 4



Estructura 5



Estructura 6

Preparación de 5-etiliden-9-metil-dec-8-enal (Estructura 3), 4-etiliden-2,8-dimetil-non-7-enal (Estructura 4), 6,10-dimetil-undeca-5,9-dienal (Estructura 5) y 2,5,9-trimetil-deca-4,8-dienal (Estructura 6): La mezcla de 4-etiliden-8-metil-nona-1,7-dieno y 5,9-dimetil-deca-1,4,8-trieno preparada antes en el ejemplo I) (275 g, 1,67 mol) se sometió a gas de síntesis presurizado en presencia de tris(trifenilfosfina)rodio-hidridocarbonilo. La mezcla de reacción se calentó a 100°C durante 6 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla resultante se destiló a presión reducida para dar una mezcla de 5-etiliden-9-metil-dec-8-enal (Estructura 3), 4-etiliden-2,8-dimetil-non-7-enal (Estructura 4), 6,10-dimetil-undeca-5,9-dienal (Estructura 5) y 2,5,9-trimetil-deca-4,8-dienal (Estructura 6) en una relación 64:15:11:5 (150 g, 0,77 mol).

El 5-etiliden-9-metil-dec-8-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 9,77 (t, $J=1,7$ Hz, 1H), 5,28 (q, $J=6,6$ Hz, 1H), 5,09 (t, $J=6,8$ Hz, 1H), 2,41 (td, $J=7,3$, 1,7 Hz, 2H), 1,96-2,12 (m, 6H), 1,65-1,77 (m, 2H), 1,68 (s, 3H), 1,60 (s, 3H), 1,58 (d, $J=7,1$ Hz, 3H).

El 4-etiliden-2,8-dimetil-non-7-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 9,65 (d, $J=1,8$ Hz, 1H), 5,28 (q, $J=6,6$ Hz, 1H), 5,09 (t, $J=6,8$ Hz, 1H), 2,44-2,57 (m, 1H), 1,88-2,20 (m, 6H), 1,68 (s, 3H), 1,60 (s, 3H), 1,58 (d, $J=7,1$ Hz, 3H), 1,06 (d, $J=7,0$ Hz, 3H).

El 6,10-dimetil-undeca-5,9-dienal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

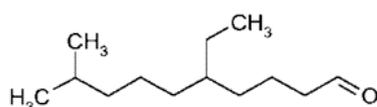
RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 9,77 (t, $J=1,7$ Hz, 1H), 5,06-5,15 (m, 2H), 2,41 (td, $J=7,3$, 1,7 Hz, 2H), 1,88-2,20 (m, 8H), 1,56-1,63 (m, 9H).

El 2,5,9-trimetil-deca-4,8-dienal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

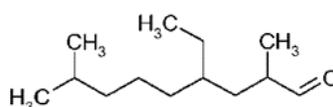
RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 9,65 (d, $J=1,8$ Hz, 1H), 5,06-5,15 (m, 2H), 2,44-2,57 (m, 1H), 1,88-2,20 (m, 6H), 1,56-1,63 (m, 9H), 1,06 (d, $J=7,0$ Hz, 3H).

Se describió que la mezcla de 5-etiliden-9-metil-dec-8-enal, 4-etiliden-2,8-dimetil-non-7-enal, 6,10-dimetil-undeca-5,9-dienal y 2,5,9-trimetil-deca-4,8-dienal tenía notas fuertes florales, especiadas, verdes, cítricas, muguets y ozónicas, pero con caracteres metálicos y de caucho.

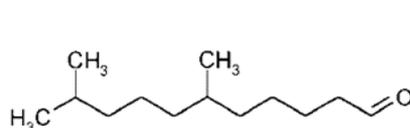
Ejemplo III



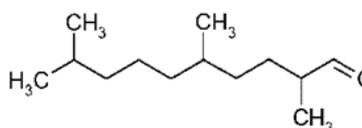
Estructura 7



Estructura 8



Estructura 9



Estructura 10

Preparación de 5-etil-9-metil-decanal (Estructura 7), 4-etil-2,8-dimetil-nonanal (Estructura 8), 6,10-dimetil-undecanal (Estructura 9) y 2,5,9-trimetil-decanal (Estructura 10): La mezcla de 5-etiliden-9-metil-dec-8-enal, 4-etiliden-2,8-dimetil-non-7-enal, 6,10-dimetil-undeca-5,9-dienal y 2,5,9-trimetil-deca-4,8-dienal (preparada antes en el ejemplo II) (136 g, 0,70 mol) se sometió a hidrógeno presurizado en presencia de paladio sobre carbón y se calentó a 60°C durante 6 horas. La mezcla resultante se filtró y se sometió a destilación fraccionada para dar una mezcla de 5-etil-9-metil-decanal (Estructura 7), 4-etil-2,8-dimetil-nonanal (Estructura 8), 6,10-dimetil-undecanal (Estructura 9) y 2,5,9-trimetil-decanal (Estructura 10) en una relación 64:15:11:5 (111 g, 0,56 mol).

El 5-etil-9-metil-decanal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,77 (t, $J=1,8$ Hz, 1H), 2,41 (td, $J=7,3$, 1,8 Hz, 2H), 1,47-1,66 (m, 3H), 1,10-1,34 (m, 11H), 0,87 (d, $J=6,7$ Hz, 6H), 0,84 (t, $J=7,3$ Hz, 3H).

El 4-etil-2,8-dimetil-nonanal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,57 (t, $J=1,9$ Hz, 1H), 2,50 (td, $J=7,2$, 1,9 Hz, 2H), 1,47-1,70 (m, 3H), 1,10-1,32 (m, 11H), 0,86 (d, $J=6,7$ Hz, 6H), 0,87 (t, $J=7,2$ Hz, 3H).

El 6,10-dimetil-undecanal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

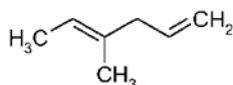
- 5 RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,75 (t, $J=1,8$ Hz, 1H), 2,42 (td, $J=7,1$, 1,8 Hz, 2H), 1,40-1,58 (m, 3H), 1,04-1,28 (m, 11H), 0,86 (d, $J=6,5$ Hz, 6H), 0,84 (t, $J=7,2$ Hz, 3H).

El 2,5,9-trimetil-decanal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

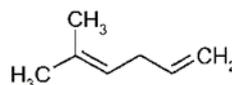
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,57 (t, $J=1,7$ Hz, 1H), 2,36 (td, $J=7,1$, 1,7 Hz, 2H), 1,40-1,52 (m, 3H), 1,05-1,30 (m, 11H), 0,86 (d, $J=6,5$ Hz, 6H), 0,85 (t, $J=7,1$ Hz, 3H).

- 10 Se describió que la mezcla de 5-etil-9-metil-decanal, 4-etil-2,8-dimetil-nonanal, 6,10-dimetil-undecanal y 2,5,9-trimetil-decanal tenía notas fuertes de madera, especiadas, cítricas y dulces.

Ejemplo preparativo IV



Estructura 11



Estructura 12

- 15 Preparación de 4-metil-hexa-1,4-dieno (Estructura 11) y 5-metil-hexa-1,4-dieno (Estructura 12): El 4-metil-hexa-1,4-dieno (Estructura 11) y 5-metil-hexa-1,4-dieno (Estructura 12) se prepararon de forma similar según el ejemplo I usando isopreno (375 g, 5,5 mol). Se obtuvo la mezcla de 4-metil-hexa-1,4-dieno y 5-metil-hexa-1,4-dieno en una relación 5:4 (401 g, 4,18 mol).

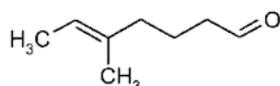
El 4-metil-hexa-1,4-dieno tiene las siguientes características espectrales de RMN:

- 20 RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 5,78-5,83 (m, 1H), 5,29 (q, $J=7,3$ Hz, 1H), 4,93-5,06 (m, 2H), 2,73-2,75 (m, 2H), 1,67 (s, 3H), 1,58 (d, $J=6,6$ Hz, 3H).

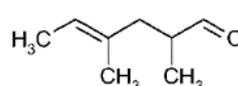
El 5-metil-hexa-1,4-dieno tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 5,71-5,83 (m, 1H), 5,15 (q, $J=7,3$ Hz, 1H), 4,93-5,06 (m, 2H), 2,77 (d, $J=6,6$ Hz, 2H), 1,72 (s, 3H), 1,62 (s, 3H).

Ejemplo de referencia V



Estructura 13



Estructura 14

- 25 Preparación de 5-metil-hept-5-enal (Estructura 13) y 2,4-dimetil-hex-4-enal (Estructura 14): El 5-metil-hept-5-enal (Estructura 13) y 2,4-dimetil-hex-4-enal (Estructura 14) se prepararon de forma similar según el ejemplo II usando la mezcla de 4-metil-hexa-1,4-dieno y 5-metil-hexa-1,4-dieno (preparada antes en BIV) (404 g, 4,2 mol). Se obtuvo la mezcla de 5-metil-hept-5-enal y 2,4-dimetil-hex-4-enal en una relación 4:1 (228 g, 1,8 mol).

- 30 El 5-metil-hept-5-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

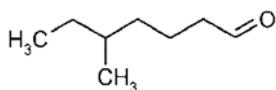
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,77 (t, $J=1,8$ Hz, 1H), 5,26 (q, $J=6,8$ Hz, 1H), 2,41 (td, $J=7,3$, 1,8 Hz, 2H), 2,08 (d, $J=7,6$ Hz, 2H), 1,66-1,78 (m, 2H), 1,64 (s ancho, 3H), 1,55 (d, $J=6,8$ Hz, 3H).

El 2,4-dimetil-hex-4-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

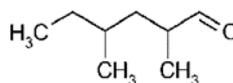
- 35 RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 9,66 (d, $J=1,84$ Hz, 1H), 5,36 (q, $J=6,8$ Hz, 1H), 2,04-2,58 (m, 3H), 1,69 (s ancho, 3H), 1,58 (d, $J=6,8$ Hz, 3H), 1,06 (d, $J=7,0$ Hz, 3H).

Se describió que la mezcla de 5-metil-hept-5-enal y 2,4-dimetil-hex-4-enal tenía rasgos verdes y ozónicos, pero metálicos, de caucho y de pescado.

Ejemplo de referencia VI



Estructura 15



Estructura 16

Preparación de 5-metil-heptanal (Estructura 15) y 2,4-dimetil-hexanal (Estructura 16)

5 El 5-metil-heptanal (Estructura 15) y 2,4-dimetil-hexanal (Estructura 16) se prepararon de forma similar según el ejemplo III usando la mezcla de 5-metil-hept-5-enal y 2,4-dimetil-hex-4-enal (preparada antes en el ejemplo V) (150 g, 1,10 mol). Se obtuvo la mezcla de 5-metil-heptanal y 2,4-dimetil-hexanal en una relación 4:1 (72 g, 0,56 mol).

El 5-metil-heptanal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

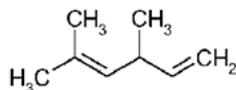
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,71 (t, $J=1,7$ Hz, 1H), 2,31-2,40 (m, 2H), 1,48-1,66 (m, 2H), 1,22-1,34 (m, 3H), 1,05-1,17 (m, 2H), 0,77-0,86 (m, 6H).

El 2,4-dimetil-hexanal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

10 RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,52-9,57 (m, 1H), 2,30-2,41 (m, 1H), 1,05-1,72 (m, 5H), 1,01 (d, $J=6,0$ Hz, 3H), 0,77-0,86 (m, 6H).

Se describió que la mezcla de 5-metil-heptanal y 2,4-dimetil-hexanal tenía notas florales, verdes y de fruta, pero con un rasgo ozónico y percepción de disolventes.

Ejemplo preparativo VII

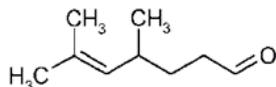


Estructura 17

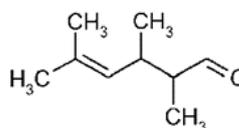
15 Preparación de 3,5-dimetil-hexa-1,4-dieno (Estructura 17): El 3,5-dimetil-hexa-1,4-dieno (Estructura 17) se preparó de forma similar según el ejemplo I usando metilpentadieno ($(\text{CH}_3)_2\text{CCHCHCH}_2$) (500 g, 6,0 mol). Se obtuvo el 3,5-dimetil-hexa-1,4-dieno (365 g, 3,3 mol).

20 RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 5,75 (ddd, $J=17,0, 10,4, 6,2$ Hz, 1H), 4,85-5,01 (m, 3H), 2,99-3,10 (m, 1H), 1,70 (d, $J=1,3$ Hz, 3H), 1,62 (d, $J=1,4$ Hz, 3H), 1,03 (d, $J=6,9$ Hz, 3H).

Ejemplo de referencia VIII



Estructura 18



Estructura 19

25 Preparación de 4,6-dimetil-hept-5-enal (Estructura 18) y 2,3,5-trimetil-hex-4-enal (Estructura 19): El 4,6-dimetil-hept-5-enal (Estructura 18) y 2,3,5-trimetil-hex-4-enal (Estructura 19) se prepararon de forma similar según el ejemplo II usando 3,5-dimetil-hexa-1,4-dieno (preparado antes en el ejemplo VII) (911 g, 8,2 mol). Se obtuvo la mezcla de 4,6-dimetil-hept-5-enal y 2,3,5-trimetil-hex-4-enal en una relación 4:1 (817 g, 5,8 mol).

El 4,6-dimetil-hept-5-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

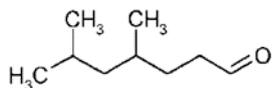
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,73 (t, $J=1,8$ Hz, 1H), 4,83 (d ancho, $J=9,5$ Hz, 1H), 2,30-2,43 (m, 3H), 1,68 (s, 3H), 1,59 (s, 3H), 1,40-1,73 (m, 2H), 0,93-1,06 (m, 3H).

30 El 2,3,5-Trimetil-hex-4-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

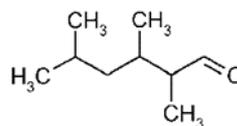
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,62 (d, $J=2,8$ Hz, 1H), 5,02 (d ancho, $J=9,8$ Hz, 1H), 2,63-2,82 (m, 1H), 2,17-2,27 (m, 1H), 1,70 (s, 3H), 1,64 (s, 3H), 0,93-1,06 (m, 6H).

Se describió que la mezcla de 4,6-dimetil-hept-5-enal y 2,3,5-trimetil-hex-4-enal tenía notas florales, verdes, vegetales y químicas

35 Ejemplo de referencia IX



Estructura 20



Estructura 21

- Preparación de 4,6-dimetil-heptanal (Estructura 20) y 2,3,5-trimetil-hexanal (Estructura 21): El 4,6-dimetil-heptanal (Estructura 20) y 2,3,5-trimetil-hexanal (Estructura 21) se prepararon de forma similar según el ejemplo III usando 4,6-dimetil-hept-5-enal y 2,3,5-trimetil-hex-4-enal (preparados antes en el ejemplo VIII) (94 g, 0,67 mol). Se obtuvo la mezcla de 4,6-dimetil-heptanal y 2,3,5-trimetil-hexanal en una relación 4:1 (48 g, 0,33 mol).

El 4,6-dimetil-heptanal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

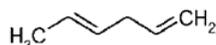
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,77 (t, $J=1,8$ Hz, 1H), 2,36-2,50 (m, 2H), 1,35-1,72 (m, 4H), 0,81-1,23 (m, 9H).

El 2,3,5-trimetil-hexanal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,65-9,69 (m, 1H), 2,21-2,33 (m, 1H), 1,35-1,72 (m, 4H), 0,81-1,23 (m, 10H).

- Se describió que la mezcla de 4,6-dimetil-heptanal y 2,3,5-trimetil-hexanal tenía notas florales, especiadas y verdes, pero con un rasgo de disolventes.

Ejemplo preparativo X

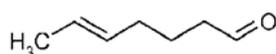


Estructura 22

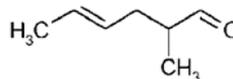
- Preparación de hexa-1,4-dieno (Estructura 22): El hexa-1,4-dieno se preparó de forma similar según el ejemplo I usando butadieno ($\text{CH}_2(\text{CH})_2\text{CH}_2$) (300 g, 5,5 mol) con etileno gaseoso. Se obtuvo el hexa-1,4-dieno (315 g, 3,8 mol).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 5,81 (m, 1H), 5,38-5,58 (m, 2H), 4,95-5,07 (m, 2H), 2,77-2,83 (m, 2H), 1,62 (m, 3H).

Ejemplo de referencia XI



Estructura 23



Estructura 24

- Preparación de hept-5-enal (Estructura 23) y 2-metil-hex-4-enal (Estructura 24): El hept-5-enal (Estructura 23) y 2-metil-hex-4-enal (Estructura 24) se prepararon de forma similar según el ejemplo II usando hexa-1,4-dieno (preparado antes en el ejemplo X) (615 g, 7,4 mol). Se obtuvo la mezcla de hept-5-enal y 2-metil-hex-4-enal en una relación 4:1 (660 g, 5,8 mol).

El hept-5-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

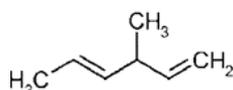
- RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,77 (t, $J=1,6$ Hz, 1H), 5,29-5,62 (m, 2H), 2,37-2,49 (m, 2H), 2,02-2,21 (m, 2H), 1,66-1,75 (m, 2H), 1,60 (d, $J=6,7$ Hz, 3H).

El 2-metil-hex-4-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

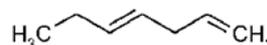
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,66 (t, $J=1,0$ Hz, 1H), 5,29-5,62 (m, 2H), 2,14-2,47 (m, 3H), 1,62 (d, $J=7,0$ Hz, 3H), 1,11 (d, $J=6,8$ Hz, 3H).

- Se describió que la mezcla de hept-5-enal y 2-metil-hex-4-enal tenía notas flores y verdes, pero con rasgos gaseoso y oleosos.

Ejemplo preparativo XII



Estructura 25



Estructura 26

Preparación de 3-metil-hexa-1,4-dieno (Estructura 25) y hepta-1,4-dieno (Estructura 26): El 3-metil-hexa-1,4-dieno (Estructura 25) y hepta-1,4-dieno (Estructura 26) se prepararon de forma similar según el ejemplo I usando piperileno ($\text{CH}_2(\text{CH})_3\text{CH}_3$) (244 g, 3,5 mol) con etileno gaseoso. Se obtuvo la mezcla de 3-metil-hexa-1,4-dieno y hepta-1,4-dieno en una relación 8:1 (100 g, 1,0 mol).

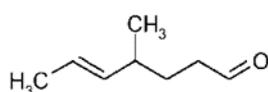
5 El 3-metil-hexa-1,4-dieno tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 5,72-5,83 (m, 1H), 5,39-5,49 (m, 1H), 5,19-5,27 (m, 1H), 4,88-5,01 (m, 2H), 3,13-3,24 (m, 1H), 1,63 (dd, $J=6,8, 1,8$ Hz, 3H), 1,06 (d, $J=6,8$ Hz, 3H).

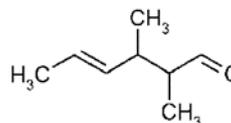
El hepta-1,4-dieno tiene las siguientes características espectrales de RMN:

10 RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 5,72-5,86 (m, 1H), 5,30-5,49 (m, 2H), 4,93-5,05 (m, 2H), 2,75-2,82 (m, 2H), 1,99-2,11 (m, 2H), 0,96 (t, $J=7,5$ Hz, 3H).

Ejemplo de referencia XIII



Estructura 27



Estructura 28

15 Preparación de 4-metil-hept-5-enal (Estructura 27) y 2,3-dimetil-hex-4-enal (Estructura 28): El 4-metil-hept-5-enal (Estructura 27) y 2,3-dimetil-hex-4-enal (Estructura 28) se prepararon de forma similar según el ejemplo II usando la mezcla de 3-metil-hexa-1,4-dieno y hepta-1,4-dieno (preparado antes en el ejemplo XII) (957 g, 9,9 mol). Se obtuvo la mezcla de 4-metil-hept-5-enal y 2,3-dimetil-hex-4-enal en una relación 7:3 (848 g, 6,7 mol).

El 4-metil-hept-5-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

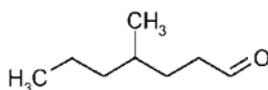
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,75 (t, $J=1,8$ Hz, 1H), 5,05-5,55 (m, 2H), 2,45-2,56 (m, 1H), 2,22-2,45 (m, 2H), 1,43-1,74 (m, 2H), 1,59 (dd, $J=6,9, 1,8$ Hz, 3H), 0,98 (d, $J=6,7$ Hz, 3H).

20 El 2,3-dimetil-hex-4-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

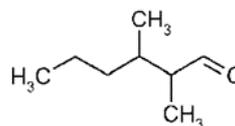
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,64 (d, $J=2,5$ Hz, 1H), 5,05-5,55 (m, 2H), 2,75-2,95 (m, 1H), 2,17-2,32 (m, 1H), 1,64 (dd, $J=6,9, 1,8$ Hz, 3H), 0,99-1,10 (m, 6H).

Se describió que la mezcla de 4-metil-hept-5-enal y 2,3-dimetil-hex-4-enal tenía notas verdes, afrutadas y ozónicas, pero con rasgos grasos y químicos.

25 Ejemplo de referencia XIV



Estructura 29



Estructura 30

30 Preparación de 4-metil-heptanal (Estructura 29) y 2,3-dimetil-hexanal (Estructura 30): El 4-metil-heptanal (Estructura 29) y 2,3-dimetil-hexanal (Estructura 30) se prepararon de forma similar según el ejemplo III usando la mezcla de 4-metil-hept-5-enal y 2,3-dimetil-hex-4-enal (preparada antes en el ejemplo XIII) (100 g, 0,79 mol). Se obtuvo la mezcla de 4-metil-heptanal y 2,3-dimetil-hexanal en una relación 7:3 (76 g, 0,59 mol).

El 4-metil-heptanal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

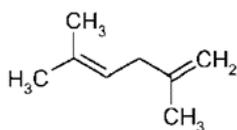
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,74-9,79 (m, 1H), 2,37-2,50 (m, 2H), 0,79-1,74 (m, 13H).

El 2,3-dimetil-hexanal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

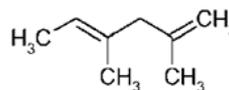
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,64-9,69 (m, 1H), 2,23-2,39 (m, 1H), 0,79-1,74 (m, 14H).

35 Se describió que la mezcla de 4-metil-heptanal y 2,3-dimetil-hexanal tenía notas verdes y químicas con rasgos grasos y de caucho adicionales.

Ejemplo preparativo XV



Estructura 31



Estructura 32

Preparación de 2,5-dimetil-hexa-1,4-dieno (Estructura 31) y 2,4-dimetil-hexa-1,4-dieno (Estructura 32): El 2,5-dimetil-hexa-1,4-dieno (Estructura 31) y 2,4-dimetil-hexa-1,4-dieno (Estructura 32) se prepararon de forma similar según el ejemplo I usando isopreno ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2$) (400 g, 5,8 mol) con propileno gaseoso. Se obtuvo la mezcla de 2,5-dimetil-hexa-1,4-dieno y 2,4-dimetil-hexa-1,4-dieno en una relación 3:1 (264 g, 2,4 mol).

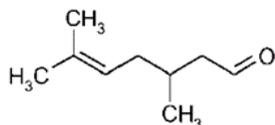
El 2,5-dimetil-hexa-1,4-dieno tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 5,14-5,20 (m, 1H), 4,65-4,75 (m, 2H), 2,64-2,74 (m, 2H), 1,56-1,75 (m, 9H).

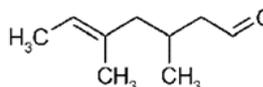
El 2,4-dimetil-hexa-1,4-dieno tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 5,30-5,37 (m, 1H), 4,65-4,75 (m, 2H), 2,64-2,74 (m, 2H), 1,56-1,75 (m, 9H).

10 Ejemplo de referencia XVI



Estructura 33



Estructura 34

Preparación de 3,6-dimetil-hept-5-enal (Estructura 33) y 3,5-dimetil-hept-5-enal (Estructura 34): El 3,6-dimetil-hept-5-enal (Estructura 33) y 3,5-dimetil-hept-5-enal (Estructura 34) se prepararon de forma similar según el ejemplo II usando la mezcla de 2,5-dimetil-hexa-1,4-dieno y 2,4-dimetil-hexa-1,4-dieno (preparada antes en el ejemplo XV) (957 g, 9,9 mol). Se obtuvo la mezcla de 3,6-dimetil-hept-5-enal y 3,5-dimetil-hept-5-enal en una relación 4:1 (753 g, 5,3 mol).

El 3,6-dimetil-hept-5-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

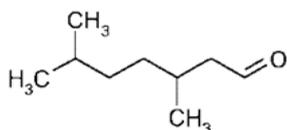
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,74 (t, $J=2,3$ Hz, 1H), 5,06-5,16 (m, 1H), 1,90-2,34 (m, 5H), 1,70 (s, 3H), 1,59 (s, 3H), 0,97 (d, $J=6,6$ Hz, 3H).

20 El 3,5-dimetil-hept-5-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

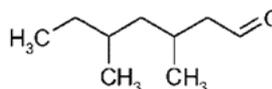
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,74 (t, $J=2,3$ Hz, 1H), 5,27-5,36 (m, 1H), 2,34-2,46 (m, 1H), 1,91-2,25 (m, 4H), 1,66-1,70 (m, 3H), 1,54-1,62 (m, 3H), 0,96 (d, $J=6,5$ Hz, 3H).

Se describió que la mezcla de 3,6-dimetil-hept-5-enal y 3,5-dimetil-hept-5-enal tenía notas de madera, florales, verdes, cítricas, afrutadas y ozónicas, pero con rasgo plástico.

25 Ejemplo de referencia XVII



Estructura 35



Estructura 36

Preparación de 3,6-dimetil-heptanal (Estructura 35) y 3,5-dimetil-heptanal (Estructura 36): El 3,6-dimetil-heptanal (Estructura 35) y 3,5-dimetil-heptanal (Estructura 36) se prepararon de forma similar según el ejemplo III usando la mezcla de 3,6-dimetil-hept-5-enal y 3,5-dimetil-hept-5-enal (preparada antes en el ejemplo XVI) (97 g, 0,69 mol). Se obtuvo la mezcla de 3,6-dimetil-heptanal y 3,5-dimetil-heptanal en una relación 4:1 (46 g, 0,32 mol).

El 3,6-dimetil-heptanal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

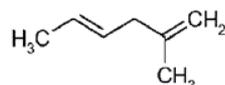
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 9,76 (t, $J=2,3$ Hz, 1H), 2,35-2,45 (m, 1H), 2,17-2,28 (m, 1H), 1,92-2,10 (m, 1H), 1,43-1,58 (m, 1H), 1,12-1,40 (m, 4H), 0,96 (d, $J=6,7$ Hz, 3H), 0,84-0,91 (m, 6H).

El 3,5-dimetil-heptanal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 9,76 (t, J=2,3 Hz, 1H), 2,28-2,10 (m, 3H), 1,30 (m, 5H), 0,9 (d, 3H, J=6,6 Hz), 0,84 (d, 3H, J=6,5 Hz), 0,83 (d, 3H, J=7,2 Hz).

Se describió que la mezcla de 3,6-dimetil-heptanal y 3,5-dimetil-heptanal tenía notas florales, especiadas, verdes, cítricas y dulces.

5 Ejemplo preparativo XVIII

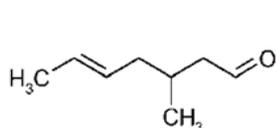


Estructura 37

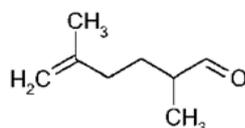
Preparación de 2-metil-hexa-1,4-dieno (Estructura 37): El 2-metil-hexa-1,4-dieno se preparó de forma similar según el ejemplo I usando butadieno (300 g, 5,5 mol) con propileno gaseoso. Se obtuvo el 2-metil-hexa-1,4-dieno (279 g, 2,8 mol).

10 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 5,51-5,60 (m, 1H), 5,39-5,49 (m, 1H), 4,68-4,74 (m, 2H), 2,74 (d, J=7,3 Hz, 2H), 1,73 (s, 3H), 1,58-1,66 (m, 3H)

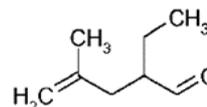
Ejemplo de referencia XIX



Estructura 38



Estructura 39



Estructura 40

15 Preparación de 3-metil-hept-5-enal (Estructura 38), 2,5-dimetil-hex-5-enal (Estructura 39) y 2-etil-4-metil-pent-4-enal (Estructura 40): El 3-metil-hept-5-enal (Estructura 38), 2,5-dimetil-hex-5-enal (Estructura 39) y 2-etil-4-metil-pent-4-enal (Estructura 40) se prepararon de forma similar según el ejemplo II usando 2-metil-hexa-1,4-dieno (preparado antes en el ejemplo XVIII) (539 g, 5,6 mol). Se obtuvo la mezcla de 3-metil-hept-5-enal, 2,5-dimetil-hex-5-enal y 2-etil-4-metil-pent-4-enal en una proporción 4:3:2 (298 g, 2,3 mol).

El 3-metil-hept-5-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

20 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 9,76 (t, J=2,2 Hz, 1H), 5,30-5,61 (m, 2H), 1,43-2,48 (m, 5H), 1,60 (d, J=6,8 Hz, 3H), 1,12 (d, J=7,0 Hz, 3H).

El 2,5-dimetil-hex-5-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

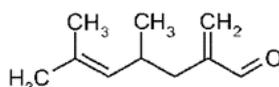
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 9,64 (d, J=1,9 Hz, 1H), 4,65-4,83 (m, 2H), 1,43-2,48 (m, 5H), 1,73 (s, 3H), 0,98 (d, J=6,5 Hz, 3H).

25 El 2-etil-4-metil-pent-4-enal tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 9,58 (d, J=2,6 Hz, 1H), 4,65-4,83 (m, 2H), 1,43-2,48 (m, 5H), 1,73 (s, 3H), 0,93 (t, J=7,5 Hz, 3H).

Se describió que la mezcla de 3-metil-hept-5-enal, 2,5-dimetil-hex-5-enal y 2-etil-4-metil-pent-4-enal tenía notas especiadas, aldehydicas, verdes y de madera, pero con rasgo cumínico.

30 Ejemplo de referencia XX

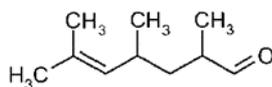


Estructura 41

35 Preparación de 4,6-dimetil-2-metileno-hept-5-enal (Estructura 41): Un matraz de fondo redondo de 3 litros se equipó con un agitador de hélice se cargó con di-n-butilamina ((CH₃(CH₂)₃)₂NH) (8,2 g, 0,064 mol), ácido acético (3,8 g, 0,064 mol) y disolución de formaldehído (35%, 118 g, 1,3 mol) y después se calentó a 50°C. Se alimentó la mezcla de 4,6-dimetil-hept-5-enal y 2,3,5-trimetil-hex-4-enal (preparada antes en el ejemplo VIII) (149 g, 1,06 mol). Cuando el análisis por cromatografía de gas-líquido (GLC) indicaba que se había completado la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadió tolueno. Las capas resultantes se agitaron en un embudo de

separación y se separaron. La capa acuosa se extrajo más con tolueno y las capas orgánicas se combinaron, se lavaron con disolución de salmuera seguido de disolución de carbonato sódico. La destilación simple de la mezcla resultante dio el 4,6-dimetil-2-metilen-hept-5-enal (115 g, 0,75 mol).

Ejemplo de referencia XXI



Estructura 42

5

Preparación de 2,4,6-trimetil-hept-5-enal (Estructura 42): El 4,6-dimetil-2-metilen-hept-5-enal (preparado antes en el ejemplo XX) (116 g, 0,76 mol) se sometió a hidrógeno presurizado en presencia de paladio sobre carbón y se calentó a 60°C durante 6 horas. La mezcla resultante se filtró y se sometió a destilación fraccionada para dar el 2,4,6-trimetil-hept-5-enal que se obtuvo (82 g, 0,53 mol).

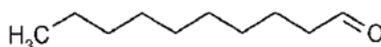
10 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 9,59 (d, J=1,8 Hz, 50% of 1H), 9,56 (d, J=1,8 Hz, 50% of 1H), 4,76-4,91 (m, 1H), 2,22-2,55 (m, 2H), 1,61-1,76 (m, 1H), 1,67 (s, 3H), 1,60 (s, 50% de 3H), 1,57 (s, 50% de 3H), 1,19-1,30 (m, 1H), 1,03-1,09 (m, 3H), 0,96 (d, J=6,5 Hz, 50% de 3H), 0,93 (d, J=6,7 Hz, 50% de 3H).

Se describió que el 2,4,6-trimetil-hept-5-enal tenía notas florales, aldehídicas y verdes pero débiles.

Ejemplo de referencia XXII

15 Además, se obtuvieron los siguientes aldehídos y se evaluaron sus propiedades de fragancia, respectivamente.

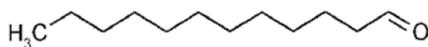
Decanal (disponible en el mercado en Taytonn Pte Ltd):



Estructura 43

Se describió que el decanal tenía notas cítricas, crujientes y limpias pero simples.

Dodecanal (disponible en el mercado en Kao Corporation):



Estructura 44

20

Se describió que el dodecanal tenía notas fuertes pero químicas.

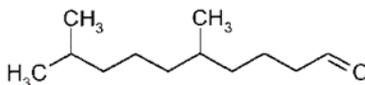
Tetradecanal (disponible en el mercado en Givaudan S.A.):



Estructura 45

Se describió que el tetradecanal tenía notas fuertes pero químicas y grasas.

25 El 5,9-dimetil-decanal se preparó según los ejemplos anteriores.



Estructura 46

Se describió que el 5,9-dimetil-decanal tenía notas especiadas y aldehídicas pero débiles y simples.

Ejemplo XXIII

A continuación, se dan las propiedades de fragancia de los compuestos anteriores:

ES 2 705 071 T3

Estructura N°	Compuesto	Perfil de olor
Mezcla de las estructuras 3, 4, 5 y 6 (estructuras de referencia)	5-Etiliden-9-metil-dec-8-enal, 4-etiliden-2,8-dimetil-non-7-enal, 6,10-dimetil-undeca-5,9-dienal y 2,5,9-trimetil-deca-4,8-dienal	Floral, especiado, verde, cítrico, muguet, ozónico, metálico y de caucho
Mezcla de las estructuras 7, 8, 9 y 10	5-Etil-9-metil-decanal, 4-etil-2,8-dimetil-nonanal, 6,10-dimetil-undecanal y 2,5,9-trimetil-decanal	De madera fuerte, especiado, cítrico y dulce,
Mezcla de las estructuras 13 y 14 (estructuras de referencia)	5-Metil-hept-5-enal y 2,4-dimetil-hex-4-enal	Verde, ozónico, metálico, de caucho y de pescado
Mezcla de las estructuras 15 y 16 (estructuras de referencia)	5-Metil-heptanal y 2,4-dimetil-hexanal	Floral, verde, afrutado, ozónico y de disolventes
Mezcla de las estructuras 18 y 19 (estructuras de referencia)	4,6-Dimetil-hept-5-enal y 2,3,5-trimetil-hex-4-enal	Floral, verde, vegetal y químico
Mezcla de las estructuras 20 y 21 (estructuras de referencia)	4,6-Dimetil-heptanal y 2,3,5-trimetil-hexanal	Floral, especiado, verde y de disolventes
Mezcla de las estructuras 23 y 24 (estructuras de referencia)	Hept-5-enal y 2-metil-hex-4-enal	Floral, verde, gaseoso y oleoso
Mezcla de las estructuras 27 y 28 (estructuras de referencia)	4-Metil-hept-5-enal y 2,3-dimetil-hex-4-enal	Verde, afrutado, ozónico, graso y químico
Mezcla de las estructuras 29 y 30 (estructuras de referencia)	4-Metil-heptanal y 2,3-dimetil-hexanal	Verde, químico graso y de caucho
Mezcla de las estructuras 33 y 34 (estructuras de referencia)	3,6-Dimetil-hept-5-enal y 3,5-dimetil-hept-5-enal	De madera, floral, verde, cítrico, afrutado, ozónico y plástico
Mezcla de las estructuras 35 y 36 (estructuras de referencia)	3,6-Dimetil-heptanal y 3,5-dimetil-heptanal	Floral, especiado, verde, cítrico y dulce
Mezcla de las estructuras 38, 39 y 40 (estructuras de referencia)	3-Metil-hept-5-enal, 2,5-dimetil-hex-5-enal y 2-etil-4-metil-pent-4-enal	Especiado, aldehídico, verde, de madera y cumínico
Estructura 42 (estructuras de referencia)	2,4,6-Trimetil-hept-5-enal	Floral, aldehídico, verde y débil
Estructura 43 (estructuras de referencia)	Decanal	Cítrico, crujiente, limpio y simple
Estructura 44 (estructuras de referencia)	Dodecanal	Fuerte y químico
Estructura 45 (estructuras de referencia)	Tetradecanal	Fuerte, químico y graso
Estructura 46 (estructuras de referencia)	5,9-Dimetil-decanal	Especiado, aldehídico, débil y simple

Las estructuras 7, 8, 9 y 10 presentaban olores fuertes y complejos particularmente deseables sin notas negativas, superiores a todas las demás estructuras. Sus propiedades ventajosas son inesperadas.

EJEMPLO XXIV

- 5 Establecimiento de modelos de mal olor: Se prepararon los modelos de malos olores de sudor, hongos/moho, baño y humo basándose en las formulaciones patentadas de los solicitantes para evaluar la eficacia de diferentes agentes que contrarrestan el mal olor.

- 10 Preparación de muestras de prueba: se colocaron dos placas de aluminio en un frasco de vidrio de 0,23 kg (8 oz). Se pipeteó un material de mal olor en una placa de aluminio y se pipeteó un compuesto aldehídico preparado antes (EJEMPLO I-XXI) diluido en un disolvente (1%) o un control con disolvente solo en la otra placa de aluminio. Después el frasco se tapó y las muestras se dejaron equilibrar durante una hora antes de la prueba.

- 15 Procedimiento de la prueba: Las muestras de prueba se presentaron en un orden con ocultación y aleatorio a 15-18 miembros de un panel interno (que consistía en hombres/mujeres con un intervalo de edades de 25 a 55). Sin embargo, se dispusieron diferentes muestras de olor en un orden alternativo (por ejemplo, sudor, moho/hongos, sudor, moho/hongos, y etc.).

Se instruyó a los miembros del panel para que siguieran las etapas de: i) oler los frascos que contenían solo los materiales de mal olor para su familiarización antes de la prueba; ii) destapar un frasco; iii) colocar su nariz a una distancia de aproximadamente 0,08-0,1 m (3-4 pulgadas) por encima de la abertura; iv) hacer olfateos cortos durante 3 segundos; y v) introducir una calificación de intensidad general e intensidad de mal olor en un ordenador portátil.

5 La intensidad global y de mal olor se clasificó usando la Escala de Magnitud Marcada (LMS, por sus siglas en inglés *Labeled Magnitude Scale*) [Green, et al., *Chemical Senses*, 21 (3), junio de 1996, 323-334]. El porcentaje de reducción del mal olor ("% RMO") representa la reducción percibida en la intensidad media del mal olor de la muestra que contiene el mal olor en presencia de un agente que contrarresta el mal olor en relación con el control negativo (mal olor solo).

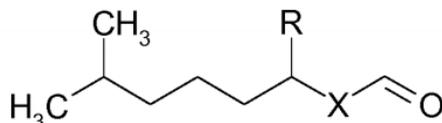
10 Resultados y discusión: Los rangos medios de la cobertura del mal olor para la prueba anterior fueron los siguientes:

Estructura No.	Mal olor	%MOR
Mezcla de las estructuras 3, 4, 5 y 6 (estructuras de referencia)	Sudor	57,94
	Moho/Hongo	57,34
	Baño	70,59
	Humo	52,64
Mezcla de las estructuras 7, 8, 9 y 10	Sudor	69,07
	Moho/Hongo	70,35
	Baño	73,77
	Humo	69,64
Mezcla de las estructuras 13 y 14 (estructuras de referencia)	Sudor	93,96
	Moho/Hongo	94,08
	Baño	91,97
	Humo	91,34
Mezcla de las estructuras 18 y 19 (estructuras de referencia)	Sudor	88,11
	Moho/Hongo	72,30
	Baño	86,08
	Humo	72,64
Mezcla de las estructuras 33 y 34 (estructuras de referencia)	Sudor	94,60
	Moho/Hongo	85,70
	Baño	92,79
	Humo	90,20
Mezcla de las estructuras 35 y 36 (estructuras de referencia)	Sudor	89,04
	Moho/Hongo	78,46
	Baño	91,05
	Humo	83,27
Estructura 42 (estructuras de referencia)	Sudor	64,41
	Moho/Hongo	59,44
	Baño	51,19
	Humo	55,74

Se demostró que los compuestos aldehídicos anteriores que incluían la estructura 7, 8, 9 y 10 eran eficaces para contrarrestar diferentes tipos de malos olores.

REIVINDICACIONES

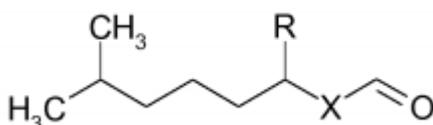
1. Un método para mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia por la adición de una cantidad olfativa aceptable de un compuesto de fórmula:



5 en donde R representa un grupo metilo o un etilo; y X representa un grupo alquileo que contiene 3 o 4 átomos de carbono;

con la condición de que el número total de átomos de carbono en el compuesto es 13.

2. Una formulación de fragancia que contiene una cantidad olfativa aceptable de un compuesto de fórmula:



10 en donde R representa un grupo metilo o un etilo; y X representa un grupo alquileo que contiene 3 o 4 átomos de carbono;

con la condición de que el número total de átomos de carbono en el compuesto es 13.

3. El método de la reivindicación 1, o la formulación de fragancia de la reivindicación 2, en donde el compuesto se selecciona del grupo que consiste en 5-etil-9-metil-decanal; 4-etil-2,8-dimetil-nonanal; 6,10-dimetil-undecanal; 2,5,9-trimetil-decanal; y una mezcla de los mismos.

4. El método de la reivindicación 3, o la formulación de fragancia de la reivindicación 3, en donde el compuesto es la mezcla de 5-etil-9-metil-decanal; 4-etil-2,8-dimetil-nonanal; 6,10-dimetil-undecanal y 2,5,9-trimetil-decanal.

5. El método de la reivindicación 1 o de la reivindicación 3 o de la reivindicación 4, o la formulación de fragancia de la reivindicación 2 o de la reivindicación 3 o de la reivindicación 4, en donde la cantidad olfativa aceptable es de 0,005 a 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia.

6. El método de la reivindicación 1 o de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, o la formulación de fragancia de la reivindicación 2 o de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en donde la cantidad olfativa aceptable es de 0,1 a 25 por ciento en peso de la formulación de fragancia.

7. El método de la reivindicación 1 o de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, o la formulación de fragancia de la reivindicación 2 o de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en donde la cantidad olfativa aceptable es de 0,5 a 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.

8. La formulación de fragancia de la reivindicación 2 o de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, que además comprende un material seleccionado del grupo que consiste en un polímero, un oligómero y un no polímero.

9. La formulación de fragancia de la reivindicación 8, en donde el no polímero se selecciona del grupo que consiste en un tensioactivo, un emulsionante, una grasa, una cera, un fosfolípido, un aceite orgánico, un aceite mineral, una vaselina, un aceite natural, un fijador de perfume, una fibra, un almidón, un azúcar y un material de superficie sólido.

10. La formulación de fragancia de la reivindicación 9, en donde el material de superficie sólido se selecciona del grupo que consiste en zeolita y sílice.

11. Un producto de fragancia que contiene la formulación de fragancia de la reivindicación 2 o de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10.

12. Un producto de fragancia de la reivindicación 11, en donde el producto de fragancia se selecciona del grupo que consiste en un perfume, una colonia, agua de tocador, un producto cosmético, un producto para el cuidado personal, un producto para el cuidado de telas, un producto de limpieza y un ambientador, un jabón en barra, un jabón líquido, un gel de ducha, un baño de espuma, un cosmético, un producto para el cuidado de la piel, un producto para el cuidado del cabello, un desodorante, un antitranspirante, un producto para el cuidado femenino, un producto para el cuidado del bebé, un producto para el cuidado familiar, un producto para telas, un producto para el cuidado del aire, un sistema de suministro de fragancia, una preparación cosmética, un agente de limpieza, un desinfectante, un agente de lavado, un producto de higiene oral y dental, un producto para el cuidado de la salud y nutricional y un

producto alimenticio.

- 5
13. El producto de fragancia de la reivindicación 12, en donde el producto de limpieza se selecciona del grupo que consiste en un detergente, un material para lavar platos, una composición de fregado, un limpiador de cristales, un limpiador de metales, un limpiador de encimeras, un limpiador de suelos, un limpiador de alfombras, un limpiador de baños y un aditivo blanqueador.
 14. El producto de fragancia de la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en donde el agente de lavado se selecciona del grupo que consiste en un detergente de lavado de ropa y un aditivo de aclarado.
 15. Un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 5-etil-9-metil-decanal; 4-etil-2,8-dimetil-nonanal y 6,10-dimetil-undecanal.