

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 555**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/45** (2006.01)

**C07C 45/62** (2006.01)

**C07C 49/798** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2014 PCT/EP2014/060331**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191256**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2014 E 14725438 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 3004042**

54 Título: **Sustancias de reserva de aroma fotolábiles**

30 Prioridad:

**29.05.2013 DE 102013209988**

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

**25.03.2019**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf , DE**

72 Inventor/es:

**GERKE, THOMAS;  
KROPF, CHRISTIAN;  
HUCHEL, URSULA;  
GRIESBECK, AXEL y  
PORSCHEN, BJÖRN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 705 555 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Sustancias de reserva de aroma fotolábiles

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sustancias de reserva de aroma, a las propias sustancias de reserva de aroma seleccionadas y a agentes en los que se usan tales sustancias de reserva de aroma.

10 Los agentes de lavado o de limpieza, agentes cosméticos, adhesivos o tintas de impresión contienen en la mayoría de los casos sustancias aromáticas que confieren a los agentes un olor agradable. Las sustancias aromáticas enmascaran a este respecto no solo un olor eventual de las otras sustancias constitutivas, sino que pueden producir para el consumidor también una impresión de olor agradable.

15 En particular, en el sector de agentes de lavado y de limpieza son las sustancias aromáticas partes constituyentes importantes de la composición, dado que la colada tanto en el estado húmedo como también en el estado seco debe presentar un aroma agradable y a ser posible también fresco.

20 Básicamente, con el uso de sustancias aromáticas en agentes de lavado o de limpieza, agentes cosméticos, adhesivos o tintas de impresión se encuentra ante el problema de que en el caso de sustancias aromáticas se trata de compuestos más o menos volátiles, sin embargo a pesar de todo se pretende un efecto aromático prolongado. En particular en caso de aquellas sustancias aromáticas que representan las notas frescas y ligeras del perfume y debido a su alta presión de vapor evaporan de manera especialmente rápida, apenas puede conseguirse la persistencia deseada de la impresión de aroma.

25 Una posibilidad para la liberación retardada de sustancias aromáticas la representa el uso de las denominadas sustancias fotoactivables como sustancias de reserva de aroma. Mediante la acción de la luz solar u otra radiación electromagnética de determinada longitud de onda se induce la ruptura de un enlace covalente en la molécula de sustancia de reserva de aroma, de manera que se libera una sustancia aromática.

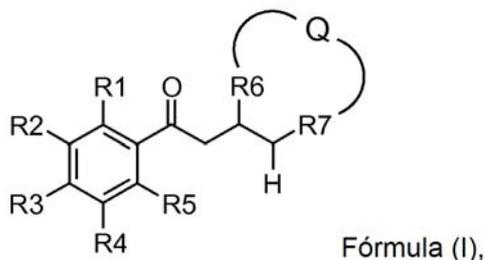
30 En este contexto divulga el documento WO 2011/101179 A1 cetonas especiales como sustancias fotoactivables que en presencia de luz solar en una fragmentación fotoquímica liberan una sustancia aromática con al menos un doble enlace cíclico.

35 Las sustancias de reserva de aroma mencionadas se preparan a este respecto partiendo de la sustancia aromática en una síntesis de dos etapas a través de una hidrobioración del al menos un doble enlace cíclico y una posterior reacción de sustitución.

40 Un inconveniente del procedimiento de síntesis descrito en el documento WO 2011/101179 A1 es que las sustancias aromáticas que además del al menos un doble enlace cíclico tienen adicionalmente uno o varios dobles enlaces semicíclicos y/o exocíclicos, no pueden hacerse reaccionar de manera selectiva o no pueden hacerse reaccionar en absoluto para dar las sustancias de reserva de aroma deseadas, dado que durante la hidrobioración de la sustancia aromática reacciona en primer lugar de manera regioselectiva el doble enlace menos impedido estéricamente. Un inconveniente de estos isómeros de constitución indeseados es que estos en caso de radiación con luz se disocian de nuevo solo de manera insuficiente o no se disocian de nuevo en absoluto y no liberan de nuevo la sustancia aromática almacenada.

50 Por tanto, el objetivo de la presente invención era la facilitación de un procedimiento sencillo para la preparación selectiva de una sustancia de reserva de aroma que por un lado garantizara una liberación eficaz de la sustancia aromática almacenada y que por otro lado almacenara sustancias aromáticas que, además de al menos un doble enlace cíclico, pudieran presentar dobles enlaces semicíclicos y/o exocíclicos adicionales.

Este objetivo se solucionó mediante un procedimiento para la preparación de una cetona de fórmula general (I)



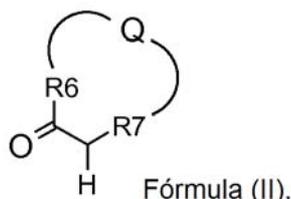
55 en la que R1, R2, R3, R4 y R5 en cada caso independientemente entre sí pueden representar hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alquilo

lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, acilo, arilo o heteroarilo con 1 a 15 átomos de carbono, -OH, -NH<sub>2</sub>, halógeno, -NH-alquilo, -N(alquilo)<sub>2</sub> o -N<sup>+</sup>(alquilo)<sub>3</sub>, o R1 y R2 o R2 y R3 pueden representar un resto cicloalquilo, cicloalqueno, arilo o heterociclo sustituido o no sustituido que forma puente y

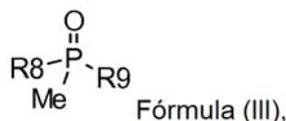
5 R6 y R7 independientemente entre sí representan un átomo de C secundario, terciario o cuaternario y

Q representa un grupo sustituido o no sustituido que forma puente con R6 y R7 con 1 a 10 átomos de carbono, en el que

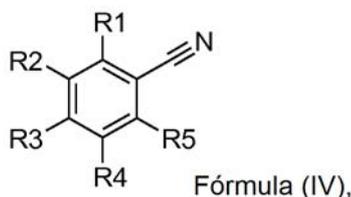
10 a) una cetona de fórmula general (II)



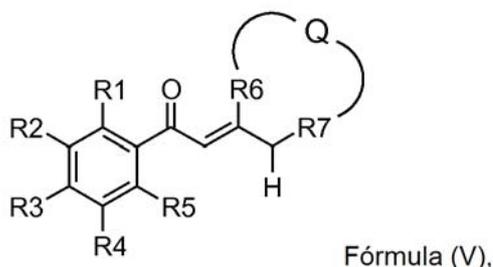
15 en la que los restos R6, R7 y Q son idénticos a la fórmula general (I), se hace reaccionar en presencia de un fosfonato de fórmula general (III)



20 en la que R8 y R9 en cada caso independientemente entre sí representan un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, con un benzonitrilo de fórmula general (IV)



25 en la que los restos R1, R2, R3, R4 y R5 son idénticos a la fórmula general (I), y a continuación b) la cetona alfa,beta-insaturada de fórmula general (V) obtenida con la etapa a)



30 en la que los restos R1 a R7 y Q son idénticos a la fórmula general (I), se hidrogena de manera selectiva para dar una cetona de fórmula general (I).

35 Por el término átomo de C secundario en el sentido de la invención ha de entenderse un átomo de carbono que está unido de manera covalente con dos átomos de carbono adicionales. Por el término átomo de C terciario o bien átomo de C cuaternario ha de entenderse en el sentido de la invención un átomo de C que está unido de manera covalente con tres o bien cuatro átomos de carbono adicionales, pudiendo ser un átomo de C terciario o bien un átomo de C cuaternario en el sentido de la invención también un átomo de carbono que está unido de manera covalente con solo dos (terciario) o bien tres (cuaternario) átomos de carbono adicionales y con respecto a uno de los dos o bien tres átomos de carbono forma un doble enlace.

Pudo encontrarse de manera sorprendente que mediante el procedimiento de acuerdo con la invención de manera sencilla pueden obtenerse de manera selectiva sustancias de reserva de aroma de fórmula general (I), en las que están almacenadas sustancias aromáticas con al menos un doble enlace cíclico y que mediante radiación con luz liberan de nuevo de manera eficaz la sustancia aromática almacenada con al menos un doble enlace cíclico.

5 En el caso del término "sustancia aromática" se trata en el sentido de esta invención no de la cetona de fórmula general (II) para la síntesis de la sustancia de reserva de aroma de fórmula general (I), sino del compuesto que se libera durante la exposición a la luz de la sustancia de reserva de aroma. Esto diferencia el procedimiento de acuerdo con la invención del procedimiento descrito en el documento WO 2011/101179 A1, donde se usa la sustancia aromática que va a liberarse como compuesto de partida.

10 En una forma de realización preferente de la invención, la cetona de fórmula general (II) presenta al menos un doble enlace semicíclico o exocíclico.

15 Las sustancias aromáticas con al menos un doble enlace cíclico y al menos un doble enlace semicíclico o exocíclico no pudieron almacenarse hasta ahora de manera selectiva en sustancias de reserva de aroma de fórmula general (I), dado que la etapa de hidrobioración del procedimiento conocido en el estado de la técnica para la preparación de tales sustancias de reserva de aroma se realiza preferentemente en el doble enlace menos impedido estéricamente. Por el contrario, el procedimiento de acuerdo con la invención permite, independientemente del número de dobles enlaces semicíclicos o exocíclicos de la sustancia aromática liberada, la preparación selectiva de la sustancia de reserva de aroma deseada de fórmula general (I).

20 En otra forma de realización preferente de la invención, en el caso de la parte que forma puente -CH-R7-Q-R6- de la cetona de fórmula general (II) se trata de un hidrocarburo.

25 Las sustancias aromáticas para dar la cetona descrita anteriormente de fórmula general (II), en las que el grupo carbonilo de la cetona de fórmula general (II) es un grupo metileno o metino, se caracterizan por su alta presión de vapor y debido a su grado de funcionalización con frecuencia bajo pueden unirse químicamente solo con dificultad a medios de soporte convencionales. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención es ahora posible facilitar sustancias de reserva de aroma que liberen de manera dirigida estas sustancias aromáticas durante un espacio de tiempo más largo.

30 En una forma de realización especialmente preferente de la invención, en el caso de la cetona de fórmula general (II) se trata de dihidrocarvona.

35 A partir de la dihidrocarvona se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención una sustancia de reserva de aroma de fórmula general (I), que durante la radiación con luz libera limoneno que es una de las sustancias aromáticas más importantes en el campo de los agentes de lavado y de limpieza. El olor de limoneno se asocia con frecuencia con frescor, lo que para el consumidor se encuentra como sinónimo de limpieza/pureza.

40 En otra forma de realización preferente de la invención, los restos R8 y R9 del fosfonato de fórmula general (III) en cada caso independientemente entre sí son restos metoxi, etoxi, propoxi, butoxi o isopropoxi.

45 Los fosfonatos con estos restos R8 y R9 ofrecen un buen compromiso de buena solubilidad y estabilidad del fosfonato, baja exigencia estérica y buena reactividad.

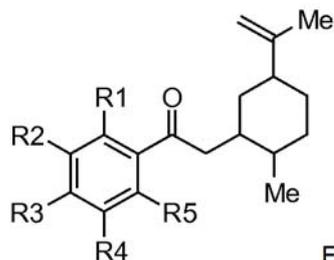
En otra forma de realización preferente de la invención, los restos R1 a R5 en cada caso independientemente entre sí representan hidrógeno, grupos metilo o metoxi, prefiriéndose especialmente grupos metoxi.

50 Los nitrilos con estos restos R1 a R5 o bien están disponibles comercialmente o son muy accesibles de manera sintética e influyen en el espectro de absorción de la sustancia de reserva de aroma de manera ventajosa. Así, mediante la elección adecuada de los restos R1 a R5 puede elevarse o ralentizarse la velocidad de liberación de la sustancia aromática almacenada durante la radiación con preferentemente luz solar natural o lámparas habituales en el comercio.

55 En aún otra forma de realización preferente de la invención, el agente de hidrogenación se selecciona del grupo de los borohidruros de metal alcalino, prefiriéndose especialmente borohidruro de sodio.

60 Los borohidruros de metal alcalino y en particular borohidruro de sodio pueden manipularse fácilmente debido a su forma sólida e hidrogenan selectivamente el doble enlace semicíclico de la cetona alfa,beta-insaturada (V).

Otro objeto de la invención es una cetona de fórmula general (VI),



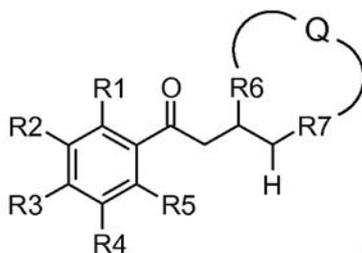
Fórmula (VI),

5 en la que R1, R2, R3, R4 y R5 en cada caso independientemente entre sí pueden representar hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, acilo, arilo o heteroarilo con 1 a 15 átomos de carbono, -OH, -NH<sub>2</sub>, halógeno, -NH-alquilo, -N(alquilo)<sub>2</sub> o -N<sup>+</sup>(alquilo)<sub>3</sub>, o R1 y R2 o R2 y R3 pueden representar un resto cicloalquilo, cicloalqueno, arilo o heterociclo sustituido o no sustituido que forma puen-  
10 te, que puede prepararse mediante

- a) la reacción de dihidrocarvona con un benzonitrilo de fórmula general (IV) en presencia de un fosfonato de fórmula general (III), y posterior  
15 b) hidrogenación selectiva de la cetona alfa,beta-insaturada obtenida en la etapa a) para dar una cetona de fórmula general (VI).

Una cetona de fórmula general (VI) es especialmente interesante desde el punto vista perfumístico, dado que la sustancia aromática almacenada (limoneno) es uno de los componentes base más importantes de muchas composiciones de perfume. El limoneno libre está constituido exclusivamente por carbono e hidrógeno, es volátil y tiene además de un doble enlace cíclico un doble enlace exocíclico, por tanto el almacenamiento dirigido de limoneno con aplicación del procedimiento de acuerdo con el documento WO 2011/101179 A1 como cetona de fórmula general (VI) no era posible hasta ahora.  
20

Otro objeto de la invención es un agente que contiene una cetona de fórmula general (I)  
25

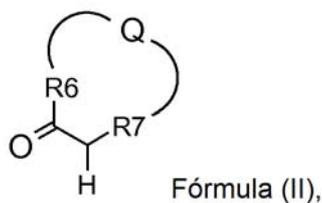


Fórmula (I),

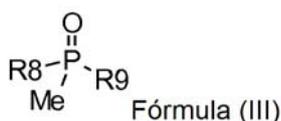
en la que R1, R2, R3, R4 y R5 en cada caso independientemente entre sí pueden representar hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, acilo, arilo o heteroarilo con 1 a 15 átomos de carbono, -OH, -NH<sub>2</sub>, halógeno, -NH-alquilo, -N(alquilo)<sub>2</sub> o -N<sup>+</sup>(alquilo)<sub>3</sub>, o R1 y R2 o R2 y R3 pueden representar un resto cicloalquilo, cicloalqueno, arilo o heterociclo sustituido o no sustituido que forma puen-  
30 te y

R6 y R7 independientemente entre sí representan un átomo de C secundario, terciario o cuaternario y  
35 Q representa un grupo sustituido o no sustituido que forma puen- te con R6 y R7 con 1 a 10 átomos de carbono, que puede prepararse mediante un procedimiento en el que

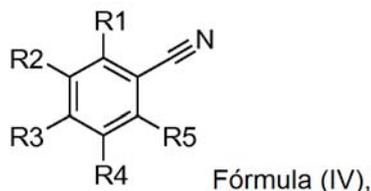
- a) una cetona de fórmula general (II)



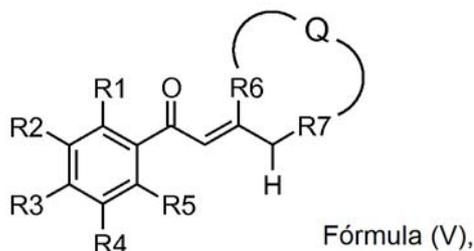
5 en la que los restos R6, R7 y Q son idénticos a la fórmula general (I), se hace reaccionar en presencia de un fosfonato de fórmula general (III)



10 en la que R8 y R9 en cada caso independientemente entre sí representan un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, con un benzonitrilo de fórmula general (IV)



15 en la que los restos R1, R2, R3, R4 y R5 son idénticos a la fórmula general (I), y a continuación b) la cetona alfa,beta-insaturada de fórmula general (V) obtenida con la etapa a)



20 en la que los restos R1 a R7 y Q son idénticos a la fórmula general (I), se hidrogena de manera selectiva para dar una cetona de fórmula general (I), en el que la cetona de fórmula general (I) es una cetona de fórmula general (VI).

25 Un agente que contiene una cetona de fórmula general (I) proporciona también tras un tiempo de almacenamiento largo una impresión de aroma agradable, dado que las sustancias aromáticas almacenadas en las sustancias de reserva de aroma solo se liberan de nuevo mediante radiación con preferentemente luz solar natural o lámparas habituales en el comercio. Así se impide una evaporación anticipada de la sustancia aromática.

En una forma de realización preferente de la invención, en el caso del agente se trata de un agente de lavado o de limpieza, agente cosmético, adhesivo o una tinta de impresión.

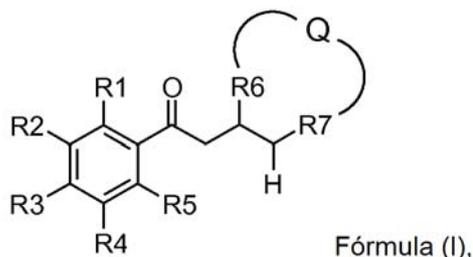
30 En particular en el caso de agentes de lavado o de limpieza se desea de manera expresa una impresión de aroma fresca por parte del consumidor. Un agente de lavado o de limpieza que contiene una cetona de fórmula general (VI) es por tanto especialmente ventajoso, dado que la cetona es una sustancia de reserva de limoneno y el olor de limoneno lo asocia el consumidor con frescor.

35 En otra forma de realización preferente de la invención, el agente contiene la cetona de fórmula general (I) en cantidades entre el 0,0001 % y el 10 % en peso, ventajosamente entre el 0,0005 % y el 5 % en peso, más

ventajosamente entre el 0,001 % y el 3 % en peso, en particular entre el 0,005 % y el 2 % en peso, refiriéndose el % en peso en cada caso al agente total.

5 Dado que una cetona de fórmula general (I) tiene una presión de vapor considerablemente más baja que su correspondiente sustancia aromática, pueden usarse cantidades más bajas de la sustancia de reserva de aroma que la propia sustancia aromática para conseguir un efecto de aroma que persiste durante mucho tiempo, lo que es ventajoso desde el punto de vista ecológico y económico.

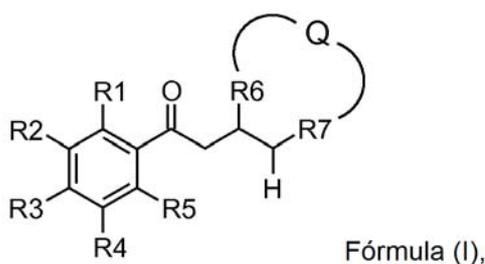
10 Se ha divulgado el uso de una cetona de fórmula general (I)



15 en la que R1, R2, R3, R4 y R5 en cada caso independientemente entre sí pueden representar hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, acilo, arilo o heteroarilo con 1 a 15 átomos de carbono, -OH, -NH<sub>2</sub>, halógeno, -NH-alquilo, -N(alquilo)<sub>2</sub> o -N<sup>+</sup>(alquilo)<sub>3</sub>, o R1 y R2 o R2 y R3 pueden representar un resto cicloalquilo, cicloalqueno, arilo o heterociclo sustituido o no sustituido que forma puente y

20 R6 y R7 independientemente entre sí representan un átomo de C secundario, terciario o cuaternario y Q representa un grupo sustituido o no sustituido que forma puente con R6 y R7 con 1 a 10 átomos de carbono, que puede prepararse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, en un agente de lavado o de limpieza, agente cosmético, adhesivo o una tinta de impresión para la prolongación de la impresión de aroma del agente de lavado o de limpieza, del agente cosmético, del adhesivo o de la tinta de impresión.

25 Igualmente se ha divulgado el uso de una cetona de fórmula general (I)



30 en la que R1, R2, R3, R4 y R5 en cada caso independientemente entre sí pueden representar hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, acilo, arilo o heteroarilo con 1 a 15 átomos de carbono, -OH, -NH<sub>2</sub>, halógeno, -NH-alquilo, -N(alquilo)<sub>2</sub> o -N<sup>+</sup>(alquilo)<sub>3</sub>, o R1 y R2 o R2 y R3 pueden representar un resto cicloalquilo, cicloalqueno, arilo o heterociclo sustituido o no sustituido que forma puente y

35 R6 y R7 independientemente entre sí representan un átomo de C secundario, terciario o cuaternario y Q representa un grupo sustituido o no sustituido que forma puente con R6 y R7 con 1 a 10 átomos de carbono, que puede prepararse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, para la prolongación de la impresión de aroma sobre una superficie tratada con un agente de lavado o de limpieza, agente cosmético, adhesivo o tinta de impresión.

40 A continuación se explicará la invención con más detenimiento, entre otras cosas por medio de ejemplos.

45 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de una cetona de fórmula general (I) se trata de un procedimiento de dos etapas, en el que en primer lugar se hace reaccionar una cetona de fórmula general (II) en presencia de un fosfonato de fórmula general (III) con un benzonitrilo de fórmula general (IV) y a

continuación la cetona alfa,beta-insaturada de fórmula general (V) obtenida se hidrogena de manera selectiva para dar una cetona de fórmula general (I).

5 Preferentemente se realiza la reacción de la cetona de fórmula general (II) con el fosfonato de fórmula general (III) y el nitrilo de fórmula general (IV) en un disolvente. Los disolventes adecuados son disolventes polares apróticos tal como por ejemplo tetrahidrofurano (THF), dietiléter, acetona, diclorometano, dimetilformamida (DMF), etilenglicoldimetiléter (DME) o mezclas de los mismos. En particular THF, dietiléter y DME son disolventes especialmente preferentes en el sentido de esta invención.

10 La reacción se realiza preferentemente en presencia de una base. Como base puede usarse una base conocida por el experto que puede desprotonar el fosfonato de fórmula general (III). Preferentemente se usan bases fuertes tal como por ejemplo hidruros de metal alcalino, bis(trimetilsilil)amidas de metal alcalino, alcoholatos de metal alcalino o n-butil-litio, no estando limitada la base a los ejemplos mencionados en este caso. Se prefiere especialmente en el sentido de esta invención n-butil-litio.

15 La temperatura de reacción se encuentra preferentemente entre -100 °C y 100 °C y se adapta de manera correspondiente a la reactividad de los reactivos individuales. A este respecto puede ascender la temperatura de la solución de reacción por ejemplo en primer lugar a -78 °C y puede elevarse en el transcurso de la reacción gradualmente hasta por ejemplo temperatura ambiente, o sea de 20 a 25 °C.

20 Un nitrilo de fórmula general (IV) se prefiere cuando los restos R1, R2, R3, R4 y R5 en cada caso independientemente entre sí representan hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, acilo, arilo o heteroarilo con 1 a 15 átomos de carbono, -OH, -NH<sub>2</sub>, halógeno, -NH-alquilo, -N(alquilo)<sub>2</sub> o -N<sup>+</sup>(alquilo)<sub>3</sub>, o R1 y R2 o R2 y R3 representan un resto cicloalquilo, cicloalqueno, arilo o heterociclo sustituido o no sustituido que forma puente.

25 En otra forma de realización preferente de la invención, cuatro de los cinco sustituyentes arilo R1, R2, R3, R4 y R5 representan hidrógeno. Preferentemente, R1, R2, R4 y R5 representan hidrógeno, mientras que el sustituyente en la posición para R3 representa un átomo de halógeno, en particular -F, -Cl, -Br o -I, NO<sub>2</sub>, un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de C. En una forma de realización sumamente preferente de la invención, R3 representa -Cl, -Br, -NO<sub>2</sub> o un grupo alquilo o alcoxi que comprende 1 a 4 átomos de C. Preferentemente, en el caso del grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido se trata de un grupo metilo o etilo y/o en el caso del grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido se trata de un grupo metoxi, etoxi, isopropoxi o terc-butoxi, prefiriéndose muy especialmente un grupo metoxi.

30 Una sustitución en la posición para R3 se prefiere especialmente, dado que la estructura electrónica del anillo aromático puede modificarse en este caso de la manera más eficaz, de manera que el máximo de absorción de una cetona de fórmula general (I) puede adaptarse fácilmente a una determinada longitud de onda.

Igualmente se prefiere una cetona de fórmula general (I), en la que R1, R2, R3, R4 y R5 representan hidrógeno.

35 El nitrilo de fórmula general (IV) se usa con respecto al fosfonato de fórmula general (III) en una relación de preferentemente 1:5 a 5:1, más preferentemente de 1:2 a 2:1 y de manera especialmente preferente de 1:1,5 a 1,5:1.

40 Una cetona de fórmula general (II) se prefiere cuando los restos R6 y R7 independientemente entre sí representan un átomo de C secundario, terciario o cuaternario y Q representa un grupo sustituido o no sustituido que forma puente con R6 y R7 con 1 a 10 átomos de carbono.

45 En otra forma de realización preferente de la invención, R6 y R7 en la fórmula (II) independientemente entre sí representan un átomo de carbono secundario o terciario. En una forma de realización muy especialmente preferente de la invención, uno de los dos restos R6 y R7 representa un átomo de carbono secundario, mientras que el otro resto en cada caso R6 o R7 representa un átomo de carbono terciario.

50 En otra forma de realización preferente de la invención, Q representa un grupo sustituido o no sustituido que forma puente con R6 y R7, seleccionándose la parte de Q que forma puente con R6 y R7 de modo que exista un anillo de cuatro, cinco, seis, siete u ocho miembros. Q se prefiere especialmente cuando la parte de Q que forma puente con R6 y R7 se selecciona de modo que exista un anillo de cinco o seis miembros.

55 En otra forma de realización preferente de la invención, la cetona de fórmula general (II) contiene al menos un doble enlace semicíclico o exocíclico. El almacenamiento de una sustancia aromática con al menos un doble enlace cíclico a través de este doble enlace cíclico, presentando la sustancia aromática al menos un doble enlace semicíclico o exocíclico adicional, representa un resto especial, dado que con frecuencia no puede conseguirse ninguna selectividad suficiente entre los dobles enlaces o incluso la sustancia aromática se almacena de manera selectiva a

través del doble enlace semicíclico o exocíclico. Estos isómeros indeseados no se disocian en absoluto con radiación con luz solar natural o una lámpara que puede obtenerse comercialmente o al menos no en velocidad suficiente, de modo que la impresión de aroma de una mezcla de aceite de perfume de múltiples componentes puede modificarse de manera decisiva. El procedimiento de acuerdo con la invención permite, por el contrario, el almacenamiento selectivo de una sustancia aromática con al menos un doble enlace cíclico a través de su doble enlace cíclico, independientemente del número y de las propiedades químicas de otros dobles enlaces semicíclicos o exocíclicos.

La parte que forma puente -CH-R7-Q-R6- de la cetona de fórmula general (II) es preferentemente un hidrocarburo, tal como se ha descrito ya anteriormente.

En una forma de realización muy especialmente preferente de la invención, la cetona de fórmula general (II) es dihidrocarvona.

La cetona de fórmula general (II) se usa con respecto al fosfonato de fórmula general (III) en una relación de preferentemente 1:20 a 20:1, más preferentemente de 1:10 a 10:1, aún más preferentemente de 1:5 a 5:1 y lo más preferentemente de 1:2 a 2:1.

La purificación de la cetona alfa,beta-insaturada formada de fórmula general (V) se realiza preferentemente mediante destilación, cristalización y/o procedimientos de separación cromatográficos que los conoce el experto.

La hidrogenación de la cetona alfa,beta-insaturada de fórmula general (V) se realiza preferentemente en presencia de un catalizador y de un borohidruro de metal alcalino y conduce de manera selectiva a una cetona de fórmula general (I). Preferentemente, el catalizador es paladio adsorbido sobre carbón activo, tal como se conoce suficientemente en el estado de la técnica. Un borohidruro de metal alcalino especialmente preferente es borohidruro de sodio.

La hidrogenación se realiza preferentemente en un disolvente. Los disolventes adecuados pueden seleccionarse por ejemplo del grupo de los alcoholes, agua, ésteres de ácido carboxílico, haloalcanos, disolventes aromáticos o mezclas de los mismos, siendo tolueno un disolvente especialmente preferente en el sentido de esta invención.

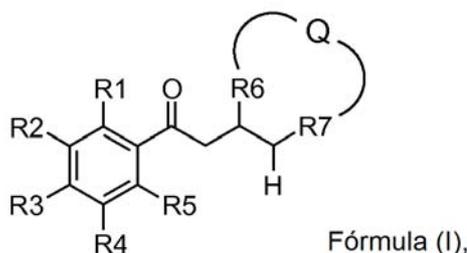
La hidrogenación de la cetona alfa,beta-insaturada de fórmula general (V) tiene lugar preferentemente a temperatura ambiente, por tanto de 20 a 25 °C, y presión normal, o sea de 0,9 a 1,1 bar. Eventualmente puede ser preferente, sin embargo, realizar la hidrogenación a temperaturas más bajas o más altas y/o en particular a presión más alta.

Otro objeto de la invención es una cetona de fórmula general (VI), que puede obtenerse mediante reacción de

- a) dihidrocarvona con un benzonitrilo de fórmula general (IV) en presencia de un fosfonato de fórmula general (III), y posterior
- b) hidrogenación selectiva de la cetona alfa,beta-insaturada obtenida en la etapa a) para dar una cetona de fórmula general (VI).

Las cetonas de fórmula general (VI) no pudieron prepararse hasta ahora de manera selectiva, sin embargo son especialmente interesantes desde el punto de vista perfumístico, dado que la sustancia aromática almacenada es limoneno. El limoneno es uno de los componentes base más importantes para mezclas de aceite de perfume de múltiples componentes y facilita al consumidor una impresión de aroma fresco que se asocia a la limpieza.

Otro objeto de la invención es un agente que contiene al menos un compuesto de fórmula general (I),



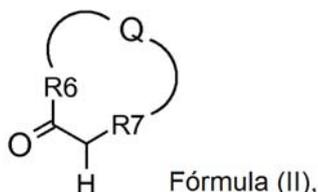
en la que R1, R2, R3, R4 y R5 en cada caso independientemente entre sí pueden representas hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, acilo, arilo o heteroarilo con 1 a 15 átomos de carbono, -OH, -NH<sub>2</sub>, halógeno, -NH-alquilo, -N(alquilo)<sub>2</sub> o -N<sup>+</sup>(alquilo)<sub>3</sub>, o R1 y R2 o R2 y R3 pueden representar un resto cicloalquilo, cicloalqueno, arilo o heterociclo sustituido o no sustituido

que forma puente y R6 y R7 independientemente entre sí representan un átomo de C secundario, terciario o cuaternario y

Q representa un grupo sustituido o no sustituido que forma puente con R6 y R7 con 1 a 10 átomos de carbono, que puede prepararse mediante un procedimiento en el que

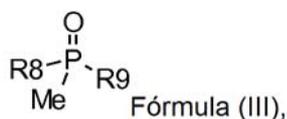
5

a) una cetona de fórmula general (II)



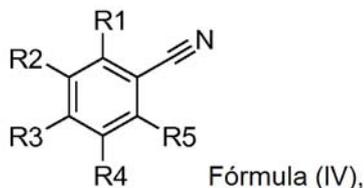
10

en la que los restos R6, R7 y Q son idénticos a la fórmula general (I), se hace reaccionar en presencia de un fosfonato de fórmula general (III)



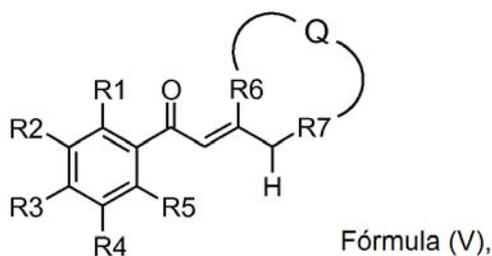
15

en la que R8 y R9 en cada caso independientemente entre sí representan un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, con un benzonitrilo de fórmula general (IV)



20

en la que los restos R1, R2, R3, R4 y R5 son idénticos a la fórmula general (I), y a continuación b) la cetona alfa,beta-insaturada de fórmula general (V) obtenida con la etapa a)



25

en la que los restos R1 a R7 y Q son idénticos a la fórmula general (I), se hidrogena de manera selectiva para dar una cetona de fórmula general (I), en el que la cetona de fórmula general (I) es una cetona de fórmula general (VI).

30

En una forma de realización preferente de la invención, en el caso del agente se trata de un agente de lavado o de limpieza, agente cosmético, adhesivo o una tinta de impresión, prefiriéndose especialmente agentes de lavado o de limpieza y agentes cosméticos.

35

En una forma de realización preferente de la invención, un agente de este tipo contiene la cetona de fórmula general (I) en cantidades entre el 0,0001 % y el 10 % en peso, ventajosamente entre el 0,0005 % y el 5 % en peso, más ventajosamente entre el 0,001 % y el 3 % en peso, en particular entre el 0,005 % y el 2 % en peso, refiriéndose el % en peso en cada caso al agente total.

En una forma de realización preferente de la invención, un agente que contiene una cetona de fórmula general (I), tal como por ejemplo agente de lavado o de limpieza, agente cosmético, adhesivo o tinta de impresión, contiene al menos otra sustancia aromática. Las sustancias aromáticas o los aceites de perfume usados preferentemente no están sometidos a limitaciones de ningún tipo. Así pueden usarse preferentemente como sustancias aromáticas compuestos de sustancia aromática sintéticos o naturales del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos (aldehídos aromáticos), cetonas (cetonas aromáticas), alcoholes, hidrocarburos, ácidos, ésteres de ácido carbónico, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos saturados y / o insaturados y mezclas de los mismos.

Como aldehídos aromáticos o cetonas aromáticas pueden usarse a este respecto todos los aldehídos aromáticos y cetonas aromáticas habituales, que se usan normalmente para provocar una sensación de aroma agradable. Los aldehídos aromáticos y las cetonas aromáticas adecuados los conoce generalmente el experto. Las cetonas aromáticas pueden comprender todas las cetonas que pueden conferir un aroma deseado o una sensación de frescor. Pueden usarse también mezclas de distintas cetonas. Las cetonas que pueden usarse son por ejemplo alfa-damascona, delta-damascona, iso-damascona, carvona, gamma-metilionona, Iso-E-Super, 2,4,4,7-tetrametil-oct-6-en-3-ona, bencilacetona, beta-damascona, damascenona, dihidrojasmonato de metilo, metilcedrilona, hediona y mezclas de las mismas. Los aldehídos aromáticos adecuados pueden ser cualquier aldehído que proporcione de manera correspondiente a las cetonas aromáticas un aroma deseado o una sensación de frescor. Puede tratarse a su vez de aldehídos individuales o mezclas de aldehídos. Los aldehídos adecuados son por ejemplo melonal, triplal, ligustral, adoxal, lilial etc.. Los aldehídos aromáticos y las cetonas aromáticas pueden presentar una estructura alifática, cicloalifática, aromática, etilénicamente insaturada o una combinación de estas estructuras. Pueden encontrarse además otros heteroátomos o estructuras policíclicas. Las estructuras pueden presentar sustituyentes adecuados tal como grupos hidroxilo o amino. Las sustancias aromáticas adecuadas del tipo de los ésteres son por ejemplo acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-terc-butilciclohexilo y etc.. Los compuestos de sustancia aromática del tipo de los hidrocarburos son por ejemplo terpenos tal como limoneno y pineno. Las sustancias aromáticas adecuadas del tipo éter son por ejemplo benciletiléter y ambroxano. Los alcoholes de sustancia aromática adecuados son por ejemplo 10-undecen-1-ol, 2,6-dimetilheptan-2-ol, 2-metilbutanol, 2-metilpentanol, 2-fenoxietanol, 2-fenilpropanol y etc.. Las sustancias aromáticas o bien aceites de perfume pueden ser también mezclas de sustancias aromáticas naturales, tal como son accesibles a partir de fuentes vegetales. En el caso de las sustancias aromáticas o bien aceites de perfume puede tratarse también de aceites esenciales, tal como por ejemplo esencia de raíz de angélica, esencia de anís, esencia de flores de árnica etc.. La cantidad total de la al menos otra sustancia aromática en el agente, tal como por ejemplo agente de lavado o de limpieza, agente cosmético, adhesivo o tinta de impresión asciende preferentemente a entre el 0,001 % y el 5 % en peso, ventajosamente a entre el 0,01 % y el 4 % en peso, más ventajosamente a entre el 0,1 % y el 3 % en peso así como de manera muy especialmente preferente a entre el 0,5 % y el 2 % en peso, con respecto al agente total. Preferentemente se usan mezclas de distintas sustancias aromáticas de las distintas clases de sustancias aromáticas mencionadas anteriormente, que generan en común una nota de aroma agradable.

En una forma de realización preferente de la invención, los agentes, tal como por ejemplo agentes de lavado o de limpieza, agentes cosméticos, adhesivos o tintas de impresión, contienen al menos un tensioactivo, preferentemente seleccionado del grupo que está constituido por tensioactivos aniónicos, catiónicos, ni iónicos, zwitteriónicos, tensioactivos anfóteros o sus mezclas.

Un agente preferente puede ser sólido o líquido, prefiriéndose agentes líquidos, en particular agentes de lavado o de limpieza o agentes auxiliares de lavado. En particular para el caso de que el agente sea un agente de lavado o de limpieza, se prefiere que este contenga al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que está constituido por tensioactivos aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos y anfóteros. En particular para el caso de que el agente sea un agente de lavado suavizante ("2 en 1"), se prefiere que este contenga un componente suavizante así como al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que está constituido por tensioactivos aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos y anfóteros. Los agentes auxiliares de lavado se usan para el pretratamiento dirigido de la colada antes del lavado en caso de manchas o fuerte suciedad. A los agentes auxiliares de lavado pertenecen por ejemplo agentes de pretratamiento, agentes de ablandamiento, agentes decolorantes y sal quitamanchas. En particular para el caso de que el agente sea un suavizante, se prefiere que este contenga un componente suavizante. Los suavizantes se prefieren como agentes, dado que estos solo entran en contacto con los materiales textiles en la última etapa de un proceso de lavado de material textil convencional, el ciclo de enjuagado, y por consiguiente una cantidad de las sustancias aromáticas lo más grande posible puede colocarse sobre el material textil, sin que exista el riesgo de que las sustancias aromáticas se separen de nuevo en las etapas posteriores. Se prefiere muy especialmente que el componente suavizante sea un compuesto de amonio cuaternario, alquilado, estando interrumpida al menos una cadena alquílica por un grupo éster o amido. El componente suavizante comprende por ejemplo compuestos de amonio cuaternario tal como compuestos de monoalqu(en)iltrimetilamonio, compuestos de dialqu(en)ildimetilamonio, mono-, di- o triésteres de ácidos grasos con alcanolaminas. Los hidrolizados de proteína cuaternizados o aminas protonadas representan otros componentes suavizantes que pueden usarse. Además son componentes suavizantes adecuados también polímeros catiónicos. Igualmente pueden usarse polímeros policuaternizados (por ejemplo Luviquat® Care de BASF) y también biopolímeros catiónicos a base de quitina y sus derivados, por ejemplo el polímero que puede obtenerse con la denominación comercial Chitosan® (fabricante: Cognis). Otros componentes suavizantes adecuados comprenden poliaminas protonadas o cuaternizadas. Los componentes suavizantes

especialmente preferentes son compuestos de amonio cuaternario alquilado, de los que al menos una cadena de alquilo está interrumpida por un grupo éster y/o grupo amido. Se prefieren muy especialmente metosulfato de N-metil-N-(2-hidroxi-etil)-N,N-(diseboaciloxietil)amonio o metosulfato de bis-(palmitoiloxietil)-hidroxietilmetilamonio.

5 El agente, en particular en forma de suavizantes, puede contener también componentes suavizantes no iónicos, tal como sobre todo alcanosatos de polioxialquilenglicerol, polibutilenos, ácidos grasos de cadena larga, etanolamidas de ácidos grasos etoxiladas, alquilpoliglucósidos, en particular mono-, di- y -triésteres de sorbitano, y ésteres de ácidos grasos de ácidos policarboxílicos. En el suavizante como agente está contenido ventajosamente el componente suavizante en cantidades del 0,1 % al 80 % en peso, habitualmente del 1 % a 40 % en peso, preferentemente del 2 % al 20 % en peso y en particular del 3 % al 15 % en peso y la al menos una sustancia aromática o la mezcla de distintas sustancias aromáticas en cantidades de ventajosamente el 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente del 1 % al 13 % en peso y en particular del 2 % al 8 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total del agente.

10 Como componente adicional puede contener el agente eventualmente uno o varios tensioactivos no iónicos, pudiéndose usar aquéllos que se usan habitualmente también en agentes de lavado.

15 Se prefiere además que el agente, en particular en forma de un agente de lavado o de limpieza, contenga adicionalmente otras sustancias constitutivas ventajosas que las conoce el experto. Así puede contener el agente, tal como en particular agente de lavado o de limpieza, adicionalmente a los tensioactivos y/o compuestos suavizantes otras sustancias constitutivas que mejoran adicionalmente las propiedades técnicas de aplicación y/o estéticas del agente. En el contexto de la presente invención, los agentes preferentes contienen adicionalmente una o varias sustancias del grupo de las sustancias soporte, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, agentes reguladores del pH, profragancias, agentes de fluorescencia, colorantes, agentes hidrótopos, inhibidores de la espuma, aceites de silicona, agentes antirredeposición, blanqueadores ópticos, inhibidores del agrisado, agentes que impiden el encogimiento, agentes protectores frente a arrugas, agentes inhibidores de la transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, agentes conservantes, agentes inhibidores de la corrosión, antiestáticos, agentes de amargor, agentes auxiliares del planchado, agentes de fobización e impregnación, agentes de resistencia al hinchamiento y desplazamiento, sales de relleno neutras así como absorbedores UV. Como sustancias soporte que pueden estar contenidas en los agentes pueden mencionarse en particular silicatos, silicatos de aluminio tal como en particular zeolitas, carbonatos, sales de ácidos di- y policarboxílicos orgánicos así como mezclas de estas sustancias.

20 Como agente de limpieza puede usarse el agente, por ejemplo, para la limpieza de superficies duras. A este respecto puede tratarse por ejemplo de agente lavavajillas que se usan para la limpieza manual o a máquina de la vajilla. Puede tratarse también de agentes de limpieza industriales o domésticos habituales, con los que se limpian superficies duras tal como superficies de muebles, azulejos, baldosas, revestimientos de pared y de suelo. Como superficies duras se tienen en cuenta además de la vajilla también todas las otras superficies duras, en particular de vidrio, cerámica, plástico, madera o metal, en el hogar y la industria. A este respecto puede tratarse, tal como también en el caso de todos los otros agentes, de formulaciones sólidas o líquidas, pudiéndose encontrar las formulaciones sólidas como polvo, granulado, material extruido, en forma de cuentas, como comprimido o como cuerpos moldeados prensados y/o fundidos. En el caso de formulaciones líquidas puede tratarse de soluciones, emulsiones, dispersiones, suspensiones, microemulsiones, geles o pastas.

25 La preparación de agentes sólidos, es decir agentes de lavado o de limpieza, no causa ninguna dificultad y puede realizarse en principio de manera conocida, por ejemplo mediante secado por pulverización o granulación, añadiéndose más tarde eventualmente compuestos de peroxígeno opcionales y catalizadores de blanqueo opcionales. Para la preparación de agentes con elevada densidad aparente, en particular en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, se prefiere un procedimiento que presenta una etapa de extrusión. La preparación de agentes líquidos no causa igualmente ninguna dificultad y puede realizarse igualmente de manera conocida. La incorporación de las sustancias de reserva de aroma puede realizarse en particular junto con otras sustancias aromáticas.

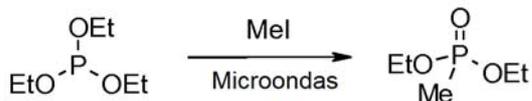
30 Además se ha divulgado el uso de una cetona de fórmula general (I), que puede prepararse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, en un agente de lavado o de limpieza, agente cosmético, adhesivo o una tinta de impresión para la prolongación de la impresión de aroma del agente de lavado o de limpieza, agente cosmético, adhesivo o de la tinta de impresión. Mediante el uso de la cetona de fórmula general (I) en un agente descrito anteriormente se enmascara de manera eficaz un olor posiblemente desagradable de otras sustancias constitutivas de un agente descrito anteriormente durante un espacio de tiempo largo.

35 Igualmente se ha divulgado el uso de una cetona de fórmula general (I), que puede prepararse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, para la prolongación de la impresión de aroma sobre una superficie tratada con un agente de lavado o de limpieza, agente cosmético, adhesivo o tinta de impresión. Una cetona de fórmula general (I) genera sobre una superficie dura o blanda tratada con la cetona una impresión de aroma prolongada percibida por parte del consumidor como agradable y fresca, que en particular en el caso de agentes de lavado o de limpieza se asocia a limpieza y pureza.

65

## Ejemplos

## Preparación de dietilmetilfosfonato



5

Se añadieron 17,4 ml (100 mmol, 1 eq) de fosfito de trietilo y 11,3 ml (180 mmol, 1,8 eq) de yodometano en un vial para microondas y se selló este. En el intervalo de 5 min se calentó con una potencia de 50 W hasta 120 °C y se mantuvo esta temperatura durante otros 5 min. A continuación se separó el yodometano en exceso y el yodoetano producido a 40 °C a alto vacío, de manera que se obtuvieron 14,9 g (98 %) de dietilmetilfosfonato.

10

M (C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>P) = 152,13 g/mol

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ [ppm] = 3,65-3,53 (m, 4x H de CH<sub>2</sub>), 0,97 (d, J = 17,5 Hz, 3x H de CH<sub>3</sub> en P), 0,83 (t, J = 7,2 Hz, 3x H de Et).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ [ppm] = 60,3 (2x CH<sub>2</sub>), 15,4 (2x CH<sub>3</sub>), 10,1 (1x CH<sub>3</sub>).

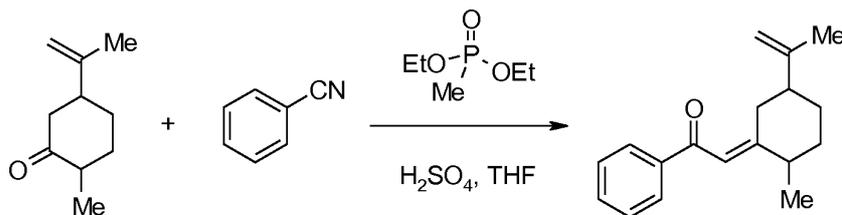
15

RMN-<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ [ppm] = 31,2 (1x P).

EM (EtOAc, EI): m/z [%] = 152 [M<sup>+</sup>] (4 %), 137 (9 %), 125 (86 %), 123 (13 %), 109 (9 %), 108 (24 %), 107 (24 %), 97 (100 %), 93 (6 %), 91 (6 %), 81 (18 %), 80 (35 %), 79 (89 %), 65 (14 %).

## Preparación de 1-benzoilmetilenmeteno

20



Se disolvieron 3,9 ml (26,3 mmol, 1 eq) de dietilmetilfosfonato en 130 ml de THF, se enfrió la solución hasta -78 °C, se añadieron gota a gota 20,0 ml (31,6 mmol, 1,2 eq) de n-BuLi (c = 1,6 mol/l) y se agitó la mezcla durante 90 min. Entonces se añadieron gota a gota 3,0 ml (28,9 mmol, 1,1 eq) de benzonitrilo y se dejó descongelar la mezcla en el intervalo de 90 min hasta -15 °C. Entonces se añadieron gota a gota 2,2 ml (13,2 mmol, 0,5 eq) de dihidrocarvona, se agitó la mezcla durante otros 30 min a -15 °C y después se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Finalmente se añadieron 10 ml de ácido sulfúrico (c = 2,5 mol/l), se agitaron durante otros 60 min, se añadieron 30 ml de agua, se separaron las fases, se extrajo la fase acuosa dos veces con 50 ml de dietiléter, se lavaron las fases orgánicas combinadas con 50 ml de solución saturada de cloruro de sodio y se secaron en sulfato de magnesio. Se separó el disolvente a vacío, de manera que se obtuvo el producto bruto como mezcla de diastereómeros.

25

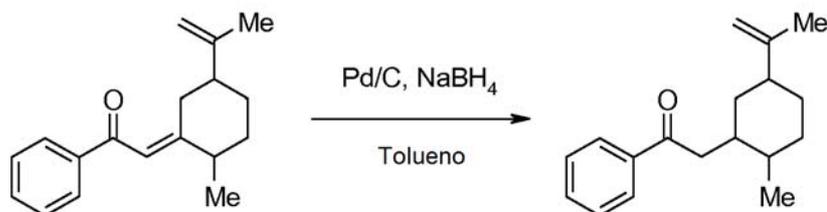
30

M (C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O) = 254,37 g/mol

EM (EtOAc, EI): m/z [%] = 254 [M<sup>+</sup>] (57 %), 211 (47 %), 197 (9 %), 178 (10 %), 165 (11 %), 149 (12 %), 134 (11 %), 128 (11 %), 119 (25 %), 115 (17 %), 107 (20 %), 106 (16 %), 105 (100 %), 94 (13 %), 93 (18 %), 91 (32 %), 79 (16 %), 78 (17 %), 77 (45 %), 51 (10 %).

35

## Preparación de 3-fenacilmenteno



40

Se disolvió 1,0 g (3,9 mmol, 1 eq) de 1-benzoilmetilenmenteno en 15 ml de tolueno, se añadieron 0,5 ml (7,9 mmol, 2 eq) de ácido acético y 106 mg (98,3 μmol, 0,025 eq) de Pd/C (10 %) y finalmente se añadieron 0,6 g (15,7 mmol, 4 eq) de borohidruro de sodio. Se agitó durante una hora, entonces se desactivó el borohidruro de sodio en exceso con ácido clorhídrico (c = 0,1 mol/l), se neutralizó con solución saturada de hidrogenocarbonato de sodio, se separó por filtración el catalizador a través de un filtro fino, se separaron las fases, se extrajo la fase acuosa dos veces con 50 ml de dietiléter, se lavaron la fases orgánicas combinadas con 50 ml de agua y se secaron en sulfato de

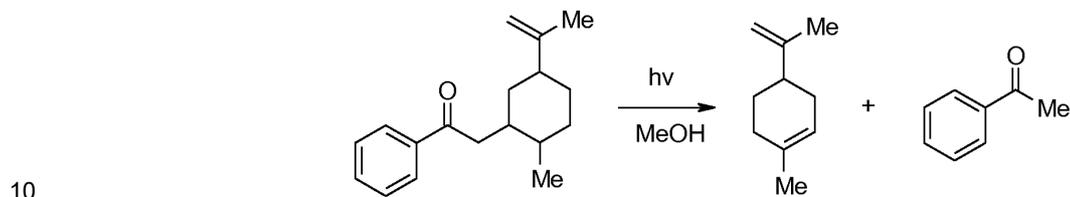
45

magnesio. El disolvente se separó a vacío, de manera que se obtuvieron 756 mg de producto bruto de 3-fenacilmenteno.

M (C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O) = 256,38 g/mol

5 EM (EtOAc, EI): m/z [%] = 256 [M<sup>+</sup>] (8 %), 238 (12 %), 213 (10 %), 207 (13 %), 181 (10 %), 170 (13 %), 145 (12 %), 136 (34 %), 128 (11 %), 121 (55 %), 120 (85 %), 119 (24 %), 107 (22 %), 105 (100 %), 95 (15 %), 94 (37 %), 93 (42 %), 92 (16 %), 91 (35 %), 81 (18 %), 79 (30 %), 78 (25 %), 77 (70 %), 67 (22 %), 51 (16 %).

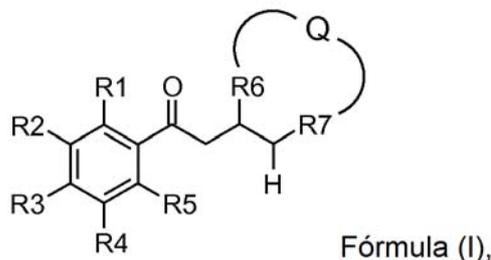
Exposición a la luz de 3-fenacilmenteno



15 Se disolvieron 110 mg de 3-fenacilmenteno en 10 ml de metanol ( $c = 4 \times 10^{-2}$  mol/l) y se expuso a la luz con  $\lambda_{\text{máx}} = 300$  nm durante 18 h. La reacción se siguió por medio de cromatografía de gases. Tras 18 h se ha disociado en gran parte el 3-fenacilmenteno, se detectaron nuevas señales por medio de RMN que pueden asignarse a limoneno y acetofenona.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una cetona de fórmula general (I)



5

en la que R1, R2, R3, R4 y R5 en cada caso independientemente entre sí pueden representar hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, acilo, arilo o heteroarilo con 1 a 15 átomos de carbono, -OH, -NH<sub>2</sub>, halógeno, -NH-alquilo, -N(alquilo)<sub>2</sub> o -N<sup>+</sup>(alquilo)<sub>3</sub>, o R1 y R2 o R2 y R3 pueden representar un resto cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo o heterociclo sustituido o no sustituido que forma puente y

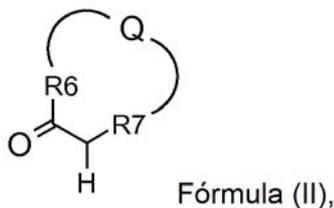
10

R6 y R7 independientemente entre sí representan un átomo de C secundario, terciario o cuaternario y

15

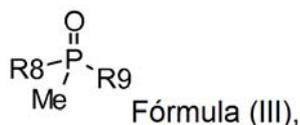
Q representa un grupo sustituido o no sustituido que forma puente con R6 y R7 con 1 a 10 átomos de carbono, caracterizado por que

a) una cetona de fórmula general (II)



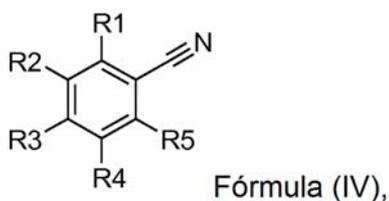
20

en la que los restos R6, R7 y Q son idénticos a la fórmula general (I), se hace reaccionar en presencia de un fosfonato de fórmula general (III)



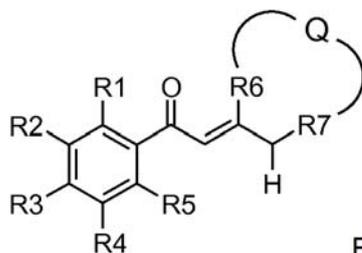
25

en la que R8 y R9 en cada caso independientemente entre sí representan un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, con un benzonitrilo de fórmula general (IV)



30

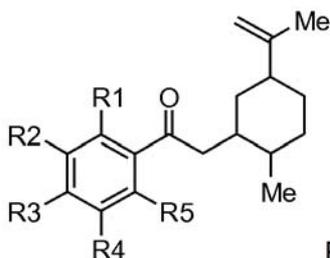
en la que los restos R1, R2, R3, R4 y R5 son idénticos a la fórmula general (I), y a continuación b) la cetona alfa,beta-insaturada de fórmula general (V) obtenida con la etapa a)



Fórmula (V),

en la que los restos R1 a R7 y Q son idénticos a la fórmula general (I),  
se hidrogena de manera selectiva para dar una cetona de fórmula general (I).

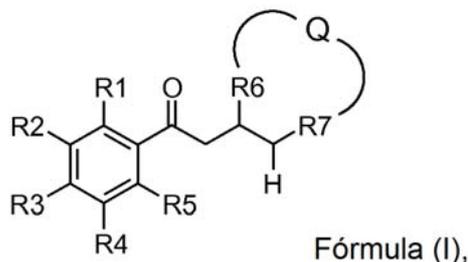
- 5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la cetona de fórmula general (II) presenta al menos un doble enlace semicíclico o exocíclico.
- 10
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la parte que forma puente -CH-R7-Q-R6- de la cetona de fórmula general (II) es un hidrocarburo.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la cetona de fórmula general (II) es dihidrocarvona.
- 15
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los restos R8 y R9 del fosfonato de fórmula general (III) son en cada caso independientemente entre sí restos metoxi, etoxi, propoxi, butoxi o isopropoxi.
- 20
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los restos R1 a R5 en cada caso independientemente entre sí representan hidrógeno, grupos metilo o metoxi, en el que se prefieren especialmente grupos metoxi.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el agente de hidrogenación se selecciona del grupo de los borohidruros de metal alcalino y de manera especialmente preferente es borohidruro de sodio.
- 25
8. Cetona de fórmula general (VI),



Fórmula (VI),

- 30
- en la que R1, R2, R3, R4 y R5 en cada caso independientemente entre sí pueden representar hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, acilo, arilo o heteroarilo con 1 a 15 átomos de carbono, -OH, -NH<sub>2</sub>, halógeno, -NH-alquilo, -N(alquilo)<sub>2</sub> o -N<sup>+</sup>(alquilo)<sub>3</sub>, o R1 y R2 o R2 y R3 pueden representar un resto cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo o heterociclo sustituido o no sustituido
- 35
- que forma puente,  
que puede prepararse mediante
- a) la reacción de dihidrocarvona con un benzonitrilo de fórmula general (IV) en presencia de un fosfonato de fórmula general (III), y posterior
- 40
- b) hidrogenación selectiva de la cetona alfa,beta-insaturada obtenida en la etapa a) para dar una cetona de fórmula general (VI).

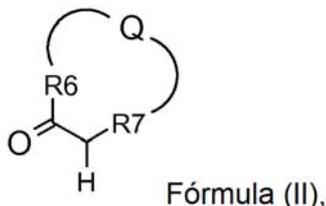
9. Agente que contiene una cetona de fórmula general (I)



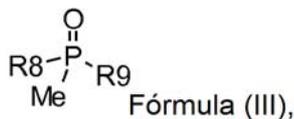
5 en la que R1, R2, R3, R4 y R5 en cada caso independientemente entre sí pueden representar hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, acilo, arilo o heteroarilo con 1 a 15 átomos de carbono, -OH, -NH<sub>2</sub>, halógeno, -NH-alquilo, -N(alquilo)<sub>2</sub> o -N<sup>+</sup>(alquilo)<sub>3</sub>, o R1 y R2 o R2 y R3 pueden representar un resto cicloalquilo, cicloalqueno, arilo o heterociclo sustituido o no sustituido que forma puente y

10 R6 y R7 independientemente entre sí representan un átomo de C secundario, terciario o cuaternario y Q representa un grupo sustituido o no sustituido que forma puente con R6 y R7 con 1 a 10 átomos de carbono, que puede prepararse mediante un procedimiento, caracterizado por que

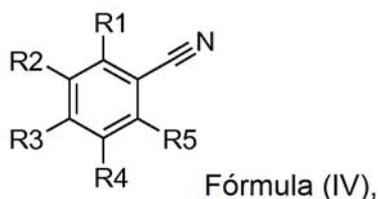
15 a) una cetona de fórmula general (II)



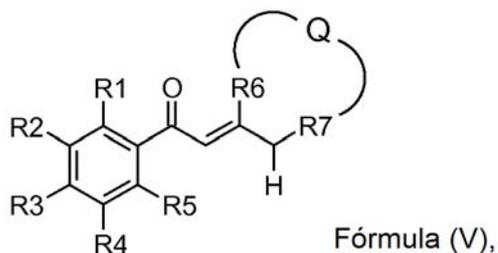
20 en la que los restos R6, R7 y Q son idénticos a la fórmula general (I), se hace reaccionar en presencia de un fosfonato de fórmula general (III)



25 en la que R8 y R9 en cada caso independientemente entre sí representan un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 15 átomos de carbono, con un benzonitrilo de fórmula general (IV)



30 en la que los restos R1, R2, R3, R4 y R5 son idénticos a la fórmula general (I), y a continuación b) la cetona alfa,beta-insaturada de fórmula general (V) obtenida con la etapa a)



5 en la que los restos R1 a R7 y Q son idénticos a la fórmula general (I),  
se hidrogena de manera selectiva para dar una cetona de fórmula general (I),  
en el que la cetona de fórmula general (I) es una cetona de fórmula general (VI).

10. Agente según la reivindicación 9, caracterizado por que en el caso del agente se trata de un agente de lavado o de limpieza, agente cosmético, adhesivo o una tinta de impresión.

10 11. Agente según una de las reivindicaciones 9 a 10, caracterizado por que este contiene la cetona de fórmula general (I) en cantidades entre el 0,0001 % y el 10 % en peso, ventajosamente entre el 0,0005 % y el 5 % en peso, más ventajosamente entre el 0,001 % y el 3 % en peso, en particular entre el 0,005 % y el 2 % en peso, refiriéndose el % en peso en cada caso al agente total.