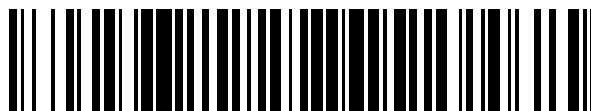


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 530**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

C07D 309/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2015 PCT/EP2015/072083**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16046360**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2015 E 15767522 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 3197987**

54 Título: **Uso de acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros**

30 Prioridad:

26.09.2014 EP 14186627

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

01.08.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**STORK, TIMON;
RÜDENAUER, STEFAN;
KLOS, MARGARETHE;
PELZER, RALF y
KRAUSE, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 721 530 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

Uso de acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros

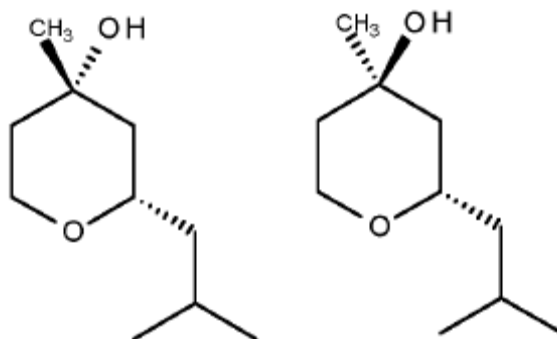
Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere al uso de acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros para el empleo como productos químicos fragantes. La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros y a los productos que pueden obtenerse según este procedimiento. La invención se refiere además a una composición fragante o aromatizante que contiene acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros, a un procedimiento para conferir y/o intensificar un olor o un sabor de un producto, así como a productos perfumados o aromatizados que contienen acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros.

Estado de la técnica

15 A pesar de una gran cantidad de productos químicos que tienen aromas, ya existentes (fragancias y saborizantes), existe una demanda permanente de nuevos componentes para poder cumplir con la gran cantidad de las propiedades deseadas para áreas de aplicación extraordinariamente diversas. Entre éstas se cuentan, por ejemplo, las propiedades organolépticas, es decir que los compuestos deben disponer de propiedades odoríferas (olfatorias) o gustativas ventajosas. Además, los productos químicos con aroma deberían tener también propiedades secundarias positivas adicionales, tales como, por ejemplo, un procedimiento de producción eficiente, la posibilidad de proporcionar mejores perfiles sensoriales como resultado de efectos sinérgicos con otras fragancias, una mayor estabilidad en determinadas condiciones de aplicación, una mayor abundancia, un mejor poder de adherencia, etc.

25 Los 4-hidroxi-4-metil-tetrahidropiranos sustituidos en la posición 2 son compuestos valiosos conocidos para emplear como productos químicos aromatizantes. Por lo tanto, la mezcla diaestereoisomérica cis/trans del 2-(2-metilpropil)-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano



30 se caracteriza, por ejemplo, por un agradable aroma a lirio del valle y es adecuada en particular medida para usar en calidad de producto químico aromatizante, por ejemplo, para la preparación de composiciones de sustancias aromatizantes. Sería deseable si otros productos químicos aromatizantes pudieran prepararse mediante derivatización sencilla de estos 4-hidroxi-4-metil-tetrahidropiranos sustituidos en la posición 2 de modo que resulten nuevos productos derivados rentables. Además, también serían deseables compuestos que, en combinación con 4-hidroxi-4-metil-tetrahidropiranos sustituidos en la posición 2, presentaran un perfil sensorial ventajoso.

35 La publicación EP 0383446 A2 describe la síntesis, así como las propiedades olfatorias, de una gran cantidad de diferentes ésteres de tetrahidropirano 2,4,4-trisustituidos. El ejemplo IX describe la síntesis de acetato de 2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo mediante esterificación de 2-isobutil-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano con anhídrido acético en presencia de ácido metanosulfónico. Si bien el producto de reacción fue sometido a una destilación fraccionada, no obstante, las fracciones obtenidas no fueron analizadas con respecto a los componentes allí contenidos ni con respecto a sus propiedades olfatorias. El espectro ilustrado de RMN (figura 17) permite concluir que hay una proporción cis/trans en el intervalo de 75 : 25 a 80 : 20. Para las fracciones subidas 11 a 17 se indica un perfil de olor similar al del sándalo, floral, como el de la rosa. Este documento no contiene indicación sobre la preparación y propiedades de acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros.

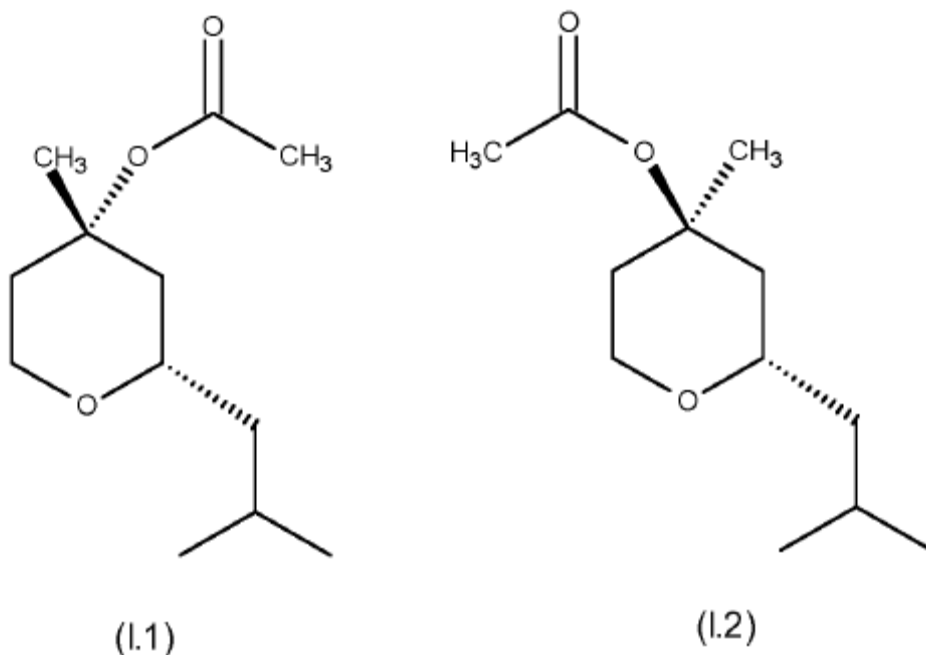
40 El objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar nuevos productos químicos aromatizantes con propiedades ventajosas. Estos deben disponer especialmente de propiedades olfativas agradables. Además, deben

ser capaces de proporcionar nuevos perfiles sensoriales ventajosos en combinación con otros productos químicos aromatizantes. Además, deben poder prepararse o aislarse de manera efectiva.

De manera sorprendente se ha encontrado ahora que este objetivo se logra mediante acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros y su uso en calidad de producto químico aromatizante.

Resumen de la invención

Es objetivo de la invención el uso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o de una mezcla de isómeros de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y diacetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2)

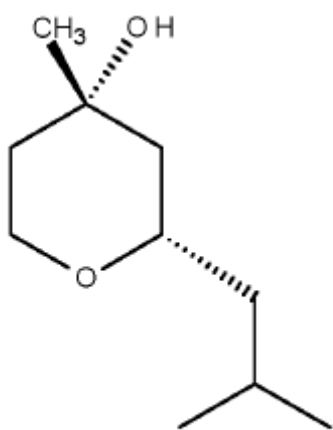


donde al usar una mezcla de isómeros la fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1), con respecto al peso total de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y diacetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2), se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso, o la fracción en peso de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2), con respecto al peso total de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2), se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso, en calidad de producto químico aromatizante.

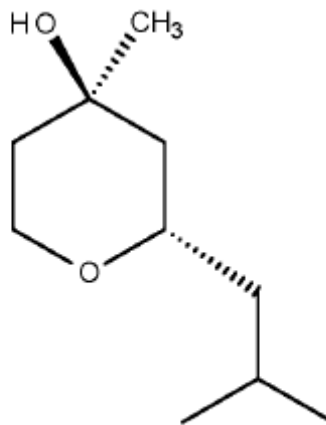
Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) de isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o de una mezcla de isómeros de (I.1) y (I.2), donde la fracción en peso de (I.1) o la fracción en peso de (I.2) en la mezcla de isómeros, con respecto al peso total de (I.1) y (I.2), se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso,

en el cual

i) se hace reaccionar una mezcla de isómeros de cis-2-(2-metilpropil)-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano (II.1) y trans-2-(2-metilpropil)-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano (II.2)



(II.1)



(II.2)

con un compuesto de la fórmula $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{-X}$, en la cual X representa Cl, Br o $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}$,

- 5 ii) opcionalmente la mezcla de reacción obtenida en la etapa i) se somete a una separación con la obtención de al menos una fracción que contiene (I.1) isoméricamente puro o (I.2) isoméricamente puro o una mezcla de isómeros de (I.1) y (I.2), donde la fracción en peso de (I.1) o la fracción en peso de (I.2) en la mezcla de isómeros, con respecto al peso total de (I.1) y (I.2), se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso.

Un objeto de la invención es acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1).

- 10 Otro objeto de la invención es una mezcla de isómeros de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) donde la fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso.
- 15 Otro objeto de la invención es acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2).

- Otro objeto de la invención es una mezcla de isómeros de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) donde la fracción en peso de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso.
- 20

Otro objeto de la invención es una composición de sustancias fragantes o aromatizantes que contiene

- 25 a) acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o una mezcla de isómeros de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2), donde la fracción en peso de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo)acetato (I.1) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso, o la fracción en peso de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso,
- 30 b) opcionalmente al menos otro producto químico aromatizantes diferente de los compuestos (I.1) y (I.2), y
- c) opcionalmente al menos un diluyente,

con la condición de que la composición contenga al menos un componente b) o c).

- 35 Otro objetivo de la invención es un procedimiento para conferir y/o reemplazar y/o intensificar un olor o sabor de un producto con una nota floral fresca, principalmente una nota similar a la de lirio, una nota cítrica, principalmente una nota similar a bergamota como, por ejemplo, la nota de acetato de linalilo o acetato de etilolinalilo, una nota de madera o una nota similar a la pimienta/nuez moscada, en el cual el producto se pone en contacto con una cantidad

organolépticamente efectiva de un acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o una mezcla de isómeros, donde la fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para conferir y/o intensificar un olor o un sabor de un producto con una nota similar al jazmín, una nota similar al cuero o una nota vigorosa similar a la fruta, en el cual el producto se pone en contacto con una cantidad organolépticamente efectiva de un acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o una mezcla de isómeros, donde la fracción en peso de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo)acetato (I.2) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso.

Otro objeto de la invención es un producto perfumado o aromatizado que comprende una cantidad organolépticamente efectiva de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o (I.1) altamente enriquecido con isómeros o (I.2) altamente enriquecido con isómeros, o que comprende una cantidad organolépticamente efectiva de una composición fragante o aromatizantes según la invención, tal como se ha descrito previamente o se describirá a continuación.

Otro objetivo de la invención es el uso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o de una mezcla de isómeros, donde la fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1), con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso, para reemplazar parcialmente o completamente el acetato de linalilo en una composición fragante o aromatizante que contiene acetato de linalilo o en un producto perfumado o aromatizado con acetato de linalilo.

Descripción de la invención

La invención presenta las siguientes ventajas:

-con acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros se proporcionan nuevos compuestos para el uso en calidad de producto químico aromatizante y especialmente como sustancia fragante, los cuales disponen de propiedades olfatorias muy ventajosas. Acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) y mezclas de isómeros con una fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) de al menos 90 % en peso, son adecuados para la preparación de perfumes con notas florales y similares a los cítricos como, por ejemplo, una nota similar a la de lirio, una nota similar a la de bergamota, una nota similar a la de acetato de linalilo (acetato de linalilo es uno de los componentes principales en el aceite de lavanda y aceite de bergamota), una nota de madera o una nota de pimienta/nuez moscada. El acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) y las mezclas de isómeros con una fracción en peso de acetato de trans-(2-Isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) de al menos 90 % en peso, son adecuados para la preparación de perfumes con una nota similar a la de jazmín, una nota similar a la del cuero, o una nota vigorosa similar a la fruta. Estas propiedades olfatorias se diferencian ostensiblemente de aquellas que se atribuyen a la mezcla según la publicación EP 0383446.

- Acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros hace posible la preparación de perfiles sensoriales ricos en matices por medio de efectos sinérgicos con otras sustancias fragantes. Por lo tanto, por ejemplo, al combinar acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros con 4-hidroxi-4-metil-tetrahidropiranos sustituidos en la posición 2 se logran perfiles olfatorios que son adecuados para composiciones florales con carácter de bergamota y frutal. Al combinar acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros con acetato de linalilo se logran perfiles olfatorios que igualmente son muy polifacéticos.

- La preparación de acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros puede integrarse fácilmente a la preparación de 2-isobutil-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano.

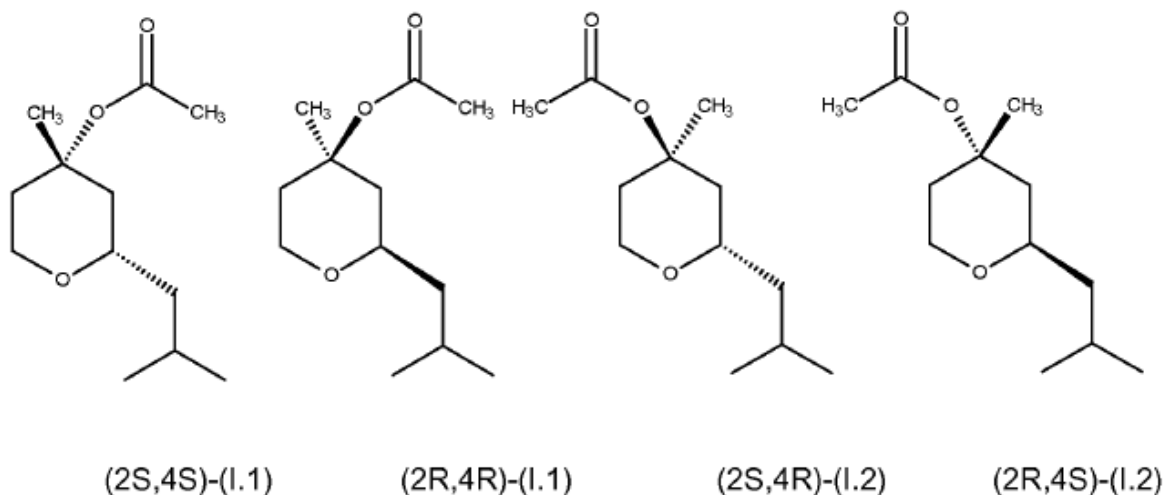
La preparación se logra, por ejemplo, a partir de 2-isobutil-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano mediante esterificación y destilación fraccionada subsiguiente del producto de esterificación.

Si en lo sucesivo no se indica de manera más exacta, los términos

acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2)

designan todos los enantiómeros en forma pura, mezclas ópticamente activas de los enantiómeros de estos compuestos, así como racematos ópticamente inactivos de cis-(I.1) y trans-(I.2). Si en lo sucesivo se habla de cis- y trans-diaestereoisómeros de los compuestos (I.1) o (I.2), solamente se ilustra respectivamente una de las formas enantioméricas. Únicamente para la ilustración se reproducen a continuación los isómeros del acetato de 2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo):

5



El compuesto de la fórmula (I.1) puede emplearse en forma estereoisoméricamente pura o como mezcla de isómeros de (2S,4S) y (2R,4R).

El compuesto de la fórmula (I.2) puede emplearse en forma estereoisoméricamente pura o como mezcla de isómeros de (2S,4R) y (2R,4S).

10

En una forma especial de realización según la invención se emplean racematos ópticamente inactivos.

En lo sucesivo una mezcla de isómeros de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2), donde la fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso, se designa como "acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) altamente enriquecido con isómeros" o como "(I.1) altamente enriquecido con isómeros".

15

En lo sucesivo, como acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro (I.1) se designa el isómero cis puro. Un acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro (I.1) no contiene (es decir, contiene 0 % en peso) de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2). El término "isoméricamente puro" se refiere en este contexto solamente a la isomería cis/trans y no a la enantiomería.

20

En lo sucesivo, una mezcla de isómeros de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2), donde la fracción en peso de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso, se designa como "acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) altamente enriquecido con monómeros" o como "(I.2) altamente enriquecido con monómeros".

25

En lo sucesivo, como acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro (I.2) se denomina el isómero trans puro. Un acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro (I.2) no contiene (es decir contiene 0 % en peso) de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1). El término "isoméricamente puro" se refiere en este contexto solamente a la isomería cis/trans y no a la enantiomería.

30

(I.1) altamente enriquecido con isómeros presenta preferiblemente una fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) de 90 a 99,999 % en peso, de modo particularmente preferido de 92 a 99,99 % en peso, principalmente de 95 a 99,9 % en peso.

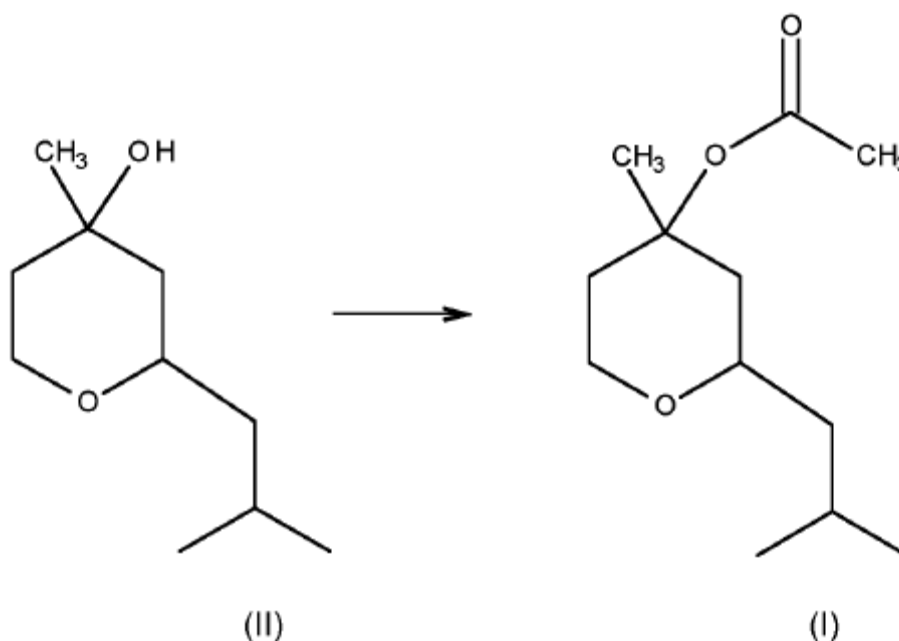
35

(I.2) altamente enriquecido con monómeros presenta preferiblemente una fracción en peso de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) de 90 a 99,999 % en peso, de modo particularmente preferible de 92 a 99,99 % en peso, principalmente de 95 a 99,9 % en peso.

Por una cantidad organolépticamente efectiva debe entenderse en el contexto de la presente invención una cantidad que sea suficiente, al aplicar adecuadamente, para provocar una impresión de fragancia en el usuario o consumidor. Al usar (I.1) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros se tiene especialmente la impresión de un olor agradable a lirio, aceite de bergamota o acetato de linalilo. Al usar (I. 2) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros se tiene la impresión especialmente de un olor agradable a jazmín.

Preparación de acetato de (2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros

La preparación de acetato de (2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o enriquecido con isómeros comprende preferentemente una esterificación de un 2-isopropil-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano de la fórmula general (II). La conversión del 2-isopropil-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano (II) en los acetatos correspondientes de la fórmula general (I) puede efectuarse según procedimientos habituales conocidos por el experto en la materia según el esquema siguiente.



Durante la reacción de esterificación, por regla general no cambia la configuración del componente de alcohol (II) empleado. Para la preparación de acetato de (2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o enriquecido con isómeros puede partirse, por lo tanto, en una primera forma de realización, de un componente de alcohol (II) isoméricamente puro o de un componente de alcohol (II) que ya se haya enriquecido eficientemente alto con el isómero deseado. En una segunda forma de realización, para la esterificación se emplea una mezcla de isómeros que todavía no se haya enriquecido de manera suficientemente alta con el isómero deseado y que del producto de la esterificación a continuación se haya aislado una fracción enriquecida de manera suficiente con el isómero deseado.

Otro objetivo de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de (I.1) isoméricamente puro o (I.2) isoméricamente puro o de (I.1) altamente enriquecido con isómeros o (I.2) de altamente enriquecido con isómeros, en el cual se hace reaccionar

i) una mezcla de isómeros de cis-2-(2-metilpropilo)-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano (II.1) y trans-2-(2-metilpropilo)-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano (II.2) con un compuesto de la fórmula $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{-X}$, donde X representa Cl, Br o $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}$,

ii) opcionalmente, la mezcla de reacción obtenida en la etapa i) se somete a una separación con la obtención de al menos una fracción que contiene (I.1) isoméricamente puro o (I.2) isoméricamente puro o (I.1) altamente enriquecido con isómeros o (I.2) altamente enriquecido con isómeros.

Para el experto en la materia son conocidos los procedimientos para la preparación del 2-isopropil-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano (II), por ejemplo, mediante reacción de isoprenol con prenal e hidrogenación subsiguiente. Procedimientos adecuados se han descrito, por ejemplo, en las publicaciones WO 2011/147919, WO 2011/154330 y WO 2010/133473, a las cuales se hace aquí referencia en su totalidad.

Para la esterificación puede hacerse reaccionar el 2-isopropil-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano de la fórmula general (II) con ácido acético o un derivado adecuado del mismo. Derivados adecuados son, por ejemplo, los haluros ácidos y/o anhídridos ácidos. Es decir, el compuesto (II) reacciona con un compuesto de la fórmula $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{-X}$, donde X representa Cl, Br o $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

5 La esterificación se efectúa preferentemente en presencia de un catalizador de esterificación. Como catalizadores de esterificación pueden emplearse los catalizadores habituales para esto, por ejemplo, ácidos minerales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico; catalizadores anfóteros, principalmente compuesto de titanio, estaño (IV) o circonio tales como tetraalcoxítitanios, por ejemplo, tetrabutóxítitanio y óxido de estaño (IV). El catalizador de esterificación se emplea en una cantidad efectiva que habitualmente se encuentra en el intervalo de 0,05 a 10 % en peso, preferentemente 0,1 a 5 % en peso, con respecto a la suma del componente ácido (o anhídrido) y componente de alcohol.

La esterificación puede efectuarse por regla general a presión ambiental o a presión reducida o elevada. La esterificación se realiza preferiblemente a presión ambiental o a presión reducida.

15 La esterificación puede realizarse en ausencia de un disolvente adicionado o en presencia de un disolvente orgánico. Si la esterificación se realiza en presencia de un disolvente, este es preferentemente un disolvente orgánico inerte en las condiciones de reacción. Esto incluye, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos o éteres. El disolvente se selecciona preferiblemente entre pentano, hexano, heptano, ligroína, éter de petróleo, ciclohexano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobencenos, éter dibutílico, THF, dioxano y mezclas de los mismos.

La esterificación se realiza habitualmente en un intervalo de temperatura de 0 a 200 °C, preferiblemente 10 a 150 °C.

25 La esterificación puede efectuarse en ausencia o presencia de un gas inerte. Por un gas inerte entendemos por regla general un gas que no reacciona en las condiciones de reacción dadas con los productos de partida, reactivos, disolventes que participan en la reacción o con los productos resultantes. Esto incluye, por ejemplo, nitrógeno o argón.

30 En una forma especial de realización, para la preparación de un acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo)acetato isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o de un acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo)acetato isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o de un (I.1) altamente enriquecido con isómeros o de un (I.2) altamente enriquecido con isómeros se somete una mezcla de reacción de la síntesis del acetato de 2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo a una separación con la obtención de una fracción, que aísla cis-(I.1) isoméricamente puro o trans-(I.2) isoméricamente puro o una fracción enriquecida con el isómero cis o con el isómero trans.

35 Los procedimientos habituales mencionados previamente para la preparación de acetato de 2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo conducen a productos de reacción con una proporción cis/trans en el intervalo de aproximadamente 80 : 20 a 20 : 80. Por consiguiente, la mezcla de reacción de la síntesis de acetato de (2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) por lo regular también presenta una proporción de cis/trans en el intervalo de aproximadamente 80 : 20 a 20 : 80. Obviamente, para la preparación del acetato de 2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo básicamente puede emplearse un 2-isopropil-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano con una proporción cualquiera de cis/trans. Aquí puede tratarse, por ejemplo, de corrientes disponibles industrialmente de la síntesis del 2-isopropil-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropiran o su tratamiento.

El aislamiento de una fracción que contiene (I.1) isoméricamente puro o (I.2) isoméricamente puro o (I.1) altamente enriquecido con isómeros o (I.2) altamente enriquecido con isómeros (= etapa ii)) se efectúa preferiblemente por medio de destilación fraccionada.

45 Los dispositivos adecuados para la separación por destilación comprenden columna de destilación tales como columnas de platos que pueden equiparse con etapas de burbujas, placas de tamiz, bandejas de tamiz, empaques, cuerpos de relleno, válvulas, extracciones laterales, etc., evaporadores tales como evaporadores de película delgada, evaporadores de película descendente, evaporadores de circulación forzada, evaporadores Sambay, etc., y combinaciones de los mismos.

50 Las columnas de destilación pueden tener piezas internas, efectivas para la separación, que se seleccionan con preferencia de bandejas de separación, empaques estructurados, por ejemplo, empaques de tela o lámina de metal, tales como Sulzer Mellapak®, Sulzer BX, Montz B1 o Montz A3 o Kühni Rombopak, o lechos irregulares de cuerpos de relleno tales como, por ejemplo, anillos de Dixon, anillos de Raschig, anillos de alto flujo o súper anillos de Raschig. Los empaques estructurados, con preferencia empaques de tela o lámina de metal, con un área de superficie específica de 100 a 750 m^2/m^3 , principalmente 250 a 500 m^2/m^3 , han demostrado ser particularmente
55 útiles. Estos permiten altas eficiencias de separación a la vez que bajas pérdidas de presión.

Uso de acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros

El procedimiento descrito anteriormente hace posible la preparación de acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros

5 El acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) de la fórmula (I. 1) según la invención y usado según la invención tiene una fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) de 90 a 100 % en peso, preferiblemente de 90 a 99,999 % en peso, de modo particularmente preferible de 92 a 99,99 % en peso, principalmente de 95 a 99,9 % en peso.

10 El acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) de la fórmula (I.2) según la invención es usado según la invención presenta una fracción en peso de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) de 90 a 100 % en peso, preferiblemente de 90 a 99,999 % en peso, de modo particularmente preferible de 92 a 99,99 % en peso, principalmente de 95 a 99,9 % en peso.

15 Una forma preferida de realización es el uso de (I.1) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros para la preparación de una fragancia con una nota similar a la del lirio, una nota similar bergamota, una nota similar al acetato de linalilo, una nota amaderada o una nota de pimienta/nuez moscada.

Otra forma preferida de realización es el uso de (I.2) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros para la preparación de una fragancia con una nota similar a la del jazmín, una nota similar a la del cuero o una nota frutal vigorosa.

20 Otra forma preferida de realización es el uso de (I.1) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros para el reemplazo parcial o total de acetato de linalilo en una composición fragante o aromatizantes que contiene acetato de linalilo o en un producto perfumado o aromatizado con acetato de linalilo.

Otros productos químicos aromatizantes:

25 El acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros según la invención y usado según la invención se emplea en una realización preferida de la invención en combinación con al menos otro producto químico aromatizante diferente de los compuestos (I.1) y (I.2). Los compuestos químicos aromatizantes diferentes de los compuestos (I.1) y (I.2) son sustancias aromatizantes. Composiciones de compuestos aromatizantes según la invención contienen entonces, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o más sustancias aromatizantes.

30 Otras sustancias aromatizantes y especialmente esencias se encuentran, por ejemplo, en S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, Vol. I y II, Montclair, N. J., 1969, editado por el autor, o K. Bauer, D. Garbe y H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 4rd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001.

En particular pueden mencionarse: extractos de materias primas naturales tales como aceites esenciales, concretos, absolutos, resinas, resinoides, bálsamos, tinturas tales como, por ejemplo

35 Tintura ámbar gris, aceite de amyris, aceite de semillas de angélica, aceite de raíz de angélica, aceite de anís, aceite de valeriana, aceite de albahaca, absoluto de musgo de árbol, aceite de pimienta racemosa, aceite de artemisa, resina de benjuí, aceite de bergamota, cera de abejas absoluta, aceite de alquitrán de abedul, aceite de almendra agria, aceite de ajedrea, aceite de hoja de buchú, aceite de cabreuva, aceite de cade, aceite de cálamo, aceite de alcanfor, aceite de cananga, aceite de cardamomo, aceite de cascarilla, aceite de cassia, absoluto de cassia, absoluto de castóreo, aceite de hoja de cedro, aceite de madera de cedro, aceite de cistus, aceite de citronela, 40 aceite de limón, bálsamo de copaiba, aceite balsámico de copaiba, aceite de cilantro, aceite de raíz del costus, aceite de comino, aceite de ciprés, aceite de davana, aceite de hierba de eneldo, aceite de semilla de eneldo, absoluto de Eau de brouts, absoluto de musgo de roble, aceite de elemí, aceite de estragón, aceite de eucalipto citriodora, aceite de eucalipto, aceite de hinojo, aceite de agujas de abeto, aceite de gálbano; resina de gálbano, aceite de geranio, aceite de pomelo, aceite de madera de guaiacum, bálsamo de gurjun, aceite balsámico de gurjun, 45 absoluto de helichrysum, aceite de helichrysum, aceite de jengibre, absoluto de raíz de lirio, aceite de raíz de lirio, absoluto de jazmín, aceite de cálamo, aceite de manzanilla azul, aceite de manzanilla común, aceite de semilla de zanahoria, aceite de cascarilla, aceite de las agujas de pino, aceite de hierbabuena, aceite de alcaravea, aceite de ládano, absoluto de ládano, resina de ládano, absoluto de lavandina, aceite de lavandina, absoluto de lavanda, aceite de lavanda, aceite de citronela, aceite de apio de monte, aceite de lima destilado, aceite de lima prensado, 50 aceite de linalool, aceite de litsea cubeba, aceite de hoja de laurel, aceite de macis, aceite de mejorana, aceite de mandarina, aceite de corteza de massoia (Cryptocarya), absoluto de mimosa, aceite de semilla de abelmosco o hibisco, tintura de almizcle, aceite de salvia sclarea (esclárea), aceite de nuez moscada, absoluto de mirra, aceite de mirra, aceite de mirto, aceite de la hoja de clavo, aceite de la flor de clavo, aceite de nerolí, absoluto de olibanum, aceite de olibanum, aceite de opopanax, absoluto de azahar, aceite de naranja, aceite de organum, aceite de palmarosa, aceite de patchouli, aceite de perilla, aceite balsámico de Perú, aceite de la hoja del perejil, aceite de semillas de perejil, aceite de petitgrain, aceite de menta, aceite de pimienta, aceite de pimiento, aceite de pino, 55 aceite de poleo, absoluto de rosa, aceite de palo de rosa, aceite de rosa, aceite de romero, aceite de salvia dalmata, aceite de salvia española, aceite de sándalo, aceite de semillas de apio, aceite de espiga de lavanda, aceite de anís

- estrellado, aceite de styrax, aceite de tagetes, aceite de aguja de abeto, aceite de tea tree (árbol de té), aceite de trementina, aceite de tomillo, bálsamo de tolú, absoluto de tonka, absoluto de nardo, extracto de vainilla, absoluto de la hoja de violeta, aceite de verbena, aceite de vetiver, aceite de bayas de enebro, aceite de lias de vino, aceite de ajeno, aceite de pyrola, aceite de ylang ylang, aceite de hisopo, absoluto de civeta, aceite de la hoja de canela, aceite de la corteza de canela, y fracciones de los mismos, o ingredientes aislados de los mismos;
- 5 fragancias individuales del grupo de hidrocarburos, tales como, por ejemplo 3-careno, alfa-pineno, beta-pineno, alfa-terpineno, gamma-terpineno, p-cimeno, bisaboleno, canfeno, cariofileno, cedreno, farneseno, limoneno, longifoleno, mirceno, ocimeno, valenceno, (E,Z)-1,3,5-undecatrieno, estireno, difenilmetano;
- 10 de los alcoholes alifáticos tales como, por ejemplo, hexanol, octanol, 3-octanol, 2,6-dimetilheptanol, 2-metil-2-heptanol, 2-metil-2-octanol, (E)-2-hexenol, (E) y (Z)-3-hexenol, 1-octen-3-ol; mezcla de 3,4,5,6,6-pentametil-3/4-hepten-2-ol y 3,5,6,6-tetrametil-4-metilenoheptan-2-ol, (E,Z)-2,6-nonadienol, 3,7-dimetil-7-metoxioctan-2-ol, 9-decenol, 10-undecenol, 4-metil-3-decen-5-ol,
- 15 de los aldehídos alifáticos y acetales de los mismos tales como, por ejemplo, hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, dodecanal, tridecanal, 2-metiloctanal, 2-metilnonanal, (E)-2-hexenal, (Z)-4-heptenal, 2,6-dimetil-5-heptenal, 10-undecenal, (E)-4-decenal, 2-dodecenal, 2,6,10-trimetil-9-undecenal, 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal, heptanal-dietilacetil, 1,1-dimetoxi-2,2,5-trimetil-4-hexeno; citroneliloxiacetaldehído, 1-(1-metoxipropoxi)-(E/Z)-3-hexeno;
- 20 de las cetonas alifáticas y oximas de las mismas tales como, por ejemplo, 2-heptanona, 2-octanona, 3-octanona, 2-nonanona, 5-metil-3-heptanona, 5-metil-3-heptanona oxima, 2,4,4,7-tetrametil-6-octen-3-ona, 6-metil-5-hepten-2-ona;
- de los compuestos alifáticos que contienen azufre tales como, por ejemplo, 3-metiltiohexanol, acetato de 3-metiltiohexilo, 3-mercaptohexanol, acetato de 3-mercaptohexilo, butirato de 3-mercaptohexilo, acetato de 3-acetiltiohexilo, 1-menteno-8-tiol,
- 25 de los nitrilos alifáticos tales como, por ejemplo, nitrilo de ácido 2-nonenico, nitrilo de ácido 2-undecilénico, nitrilo de ácido 2-tridecilénico, nitrilo de ácido 3,12-tridecadienoico, nitrilo de ácido 3,7-dimetil-2,6-octadienoico, nitrilo de ácido 3,7-dimetil-6-octenoico;
- 30 de los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos tales como, por ejemplo, formiato de (E) y (Z)-3-hexenilo, acetoacetato de etilo, acetato de isoamilo, acetato de hexilo, acetato de 3,5,5-trimetilhexilo, acetato de 3-metil-2-butenilo, acetato de (E)-2-hexenilo, acetato de (E) y (Z)-3-hexenilo, acetato de octilo, acetato de 3-octilo, acetato de 1-octen-3-ilo, butirato de etilo, butirato de butilo, butirato de isoamilo, butirato de hexilo, isobutirato de (E) y (Z)-3-hexenilo, crotonato de hexilo, isovalerato de etilo, 2-metilpentanoato de etilo, hexanoato de etilo, hexanoato de alilo, heptanoato de etilo, heptanoato de alilo, octanoato de etilo, (E,Z)-2,4-decadienoato de etilo, 2-octinato de metilo, 2-noninato de metilo; acetato de alilo-2-isoamiloxi, 2,6-octadienoato de metil-3,7-dimetilo, crotonato de 4-metil-2-pentilo;
- 35 de los alcoholes de terpeno acíclicos tales como, por ejemplo, geraniol, nerol, linalool, lavandulol, nerolidol, farnesol, tetrahidrolinalool, 2,6-dimetil-7-octen-2-ol, 2,6-dimetil-7-octen-2-ol, 2-metil-6-metilen-7-octen-2-ol, 2,6-dimetil-5,7-octadien-2-ol, 2,6-dimetil-3,5-octadien-2-ol, 3,7-dimetil-4,6-octadien-3-ol, 3,7-dimetil-1,5,7-octatrien-3-ol, 2,6-dimetil-2,5,7-octatrien-1-ol, y los formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovaleratos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, tiglinatos y 3-metil-2-butenos de los mismos;
- 40 de los aldehídos y cetonas de terpeno acíclicos tales como, por ejemplo, geranial, neral, citronellal, 7-hidroxi-3,7-dimetil-7-octenal, 7-metoxi-3,7-dimetil-7-octenal, 2,6,10-trimetil-9-undecenal, geranilacetona, así como también el dimetil- y dietilacetil de geranial, neral, 7-hidroxi-3,7-dimetil-7-octenal; de los alcoholes de terpeno cíclicos tales como, por ejemplo, mentol, isopulegol, alfa-terpineol, terpineol-4-ol, mentan-8-ol, mentan-1-ol, mentan-7-ol, borneol, isoborneol, óxido de linalool, nopol, cedrol, ambrinol, vetiverol, guajol y sus formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovaleratos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, tiglinatos y 3-metil-2-butenos;
- 45 de los aldehídos y cetonas de terpeno cíclicos tales como, por ejemplo, mentona, isomentona, 8-mercaptomentano-3-ona, carvona, alcanfor, fenchona, alfa-ionona, beta-ionona, alfa-n-metilionona, beta-n-metilionona, alfa-isometilionona, beta-isometilionona, alfa-irona, alfadamascona, beta-damascona, beta-damasconona, delta-damascona, gamma-damascona; 1-(2,4,4-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona, 1,3,4,6,7,8a-hexahidro-1,1,5,5-tetrametil-2H-2,4a-metanonaftalen-8(5H)ona; 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal, nootkatona, dihidronootkatona, 4,6,8-megastigmatrien-3-ona, alfa-sinensal, beta-sinensal, aceite de cedro acetilado (metil cedril cetona);
- 50 de los alcoholes cíclicos tales como, por ejemplo, 4-terbutilciclohexanol, 3,3,5-trimetilciclohexanol, 3-isocanfilciclohexanol, 2,6,9-trimetil-2,2,5,9-ciclododecatrien-1-ol, 2-isobuti 1-4-metil-2,2,5,9-ciclododecatrien-1-ol,
- 55 de los alcoholes cicloalifáticos tales como, por ejemplo, alfa-3,3-trimetilciclohexilmetanol, 1-(4-isopropilciclohexil)etanol, 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)butanol, 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-2-

buten-1-ol, 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-2-buten-1-ol, 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)pentan-2-ol; 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-4-penten-2-ol, 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-4-penten-2-ol, 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)pentan-3-ol, 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)hexan-3-ol;

5 de los éteres cíclicos y cicloalifáticos tales como, por ejemplo, cineol, éter cedril-metilico, éter ciclododecil-metilico, 1,1-dimetoxiciclododecano, (etoximetoxi)ciclododecano, alfa-cedreno epóxido, 3a,6,6,9a-tetrametildodecahidronafto[2,1-b]furano, 3a-etil-6,6,9a-trimetildodecahidronafto[2,1-b]furano, 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo-[10.1.0]trideca-4,8-dieno, óxido rosa, 2-(2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il)-5-metil-5-(1-metilpropil)-1,3-dioxano,

10 de las cetonas cíclicas y macrocíclicas tales como, por ejemplo, 4-ter-butilciclohexanona, 2,2,5-trimetil-5-pentilciclopentanona, 2-heptilciclopentanona, 2-pentilciclopentanona, 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, 3-metil-cis-2-penten-1-il-2-ciclopenten-1-ona, 3-metil-2-pentil-2-ciclopenten-1-ona, 3-metil-4-ciclopentadecanona, 3-metil-5-ciclopentadecanona, 3-metilciclopentadecanona, 4-(1-etoxivinil)-3,3,5,5-tetrametilciclohexanona, 4-ter-pentilciclohexanona, 5-ciclohexadecen-1-ona, 6,7-dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)-indanona, ciclohexadecen-1-ona, 7-ciclohexadecen-1-ona, (7/8)-ciclohexadecen-1-ona, 9-cicloheptadecen-1-ona, ciclopentadecanona, ciclohexadecanona,

15 de los aldehídos cicloalifáticos tales como, por ejemplo, 2,4-dimetil-3-ciclohexencarbaldehído, 2-metil-4-(2,2,6-trimetilciclohexen-1-il)-2-butenal, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexencarbaldehído, 4-(4-metil-3-penten-1-il)-3-ciclohexencarbaldehído,

20 de las cetonas cicloalifáticas tales como, por ejemplo, 1-(3,3-dimetilciclohexil)-4-penten-1-ona, 2,2-dimetil-1-(2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il)-1-propanona, 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona, 2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2-naftalenil-metil-cetona, metil-2,6,10-trimetil-2,5,9-ciclododecatrienil-cetona, ter-butil (2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il)-cetona,

25 de los ésteres de alcoholes cíclicos tales como, por ejemplo, acetato de 2-ter-butilciclohexilo, acetato de 4-ter-butilciclohexilo, acetato de 2-ter-pentilciclohexilo, acetato de 4-ter-pentilciclohexilo, acetato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, acetato de decahidro-2-naftilo, crotonato de 2-ciclopentilciclopentilo, acetato de 3-pentiltetrahidro-2H-piran-4-ilo, acetato de decahidro-2,5,5,8a-tetrametil-2-naftilo, acetato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5 o 6-indenilo, propionato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5 o 6-indenilo, isobutirato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5 o 6-indenilo, acetato de 4,7-metanooctahidro-5 o 6-indenilo,

de los ésteres de alcoholes cicloalifáticos tales como, por ejemplo, crotonato de 1-ciclohexiletilo;

30 de los ésteres de ácidos carboxílicos cicloalifáticos tales como, por ejemplo, propionato de alil-3-ciclohexilo, oxiacetato de alil-ciclohexilo, dihidrojasmonato de cis- y trans-metilo, jasmonato de cis y trans-metilo, carboxilato de metil-2-hexil-3-oxociclopentano, 2-etil-6,6-dimetil-2-ciclohexencarboxilato de etilo, 2,3,6,6-tetrametil-2-ciclohexencarboxilato de etilo, 2-metil-1,3-dioxolan-2-acetato de etilo, carboxilato de etil-2-etil-6,6-dimetil-2-cyclohexeno; carboxilato de etil-2,3,6,6-tetrametil-2-ciclohexeno; etil-2-metil-1,3-dioxolan-2-acetato;

35 de los alcoholes aralifáticos tales como, por ejemplo, alcohol bencílico, alcohol 1-feniletílico, alcohol 2-feniletílico, 3-fenilpropanol, 2-fenilpropanol, 2-fenoxietanol, 2,2-dimetil-3-fenilpropanol, 2,2-dimetil-3-(3-metilfenil)propanol, alcohol 1,1-dimetil-2-feniletílico, 1,1-dimetil-3-fenilpropanol, 1-etil-1-metil-3-fenilpropanol, 2-metil-5-fenilpentanol, 3-metil-5-fenilpentanol, 3-fenil-2-propen-1-ol, alcohol 4-metoxibencílico, 1-(4-isopropilfenil)etanol;

40 de los ésteres de alcoholes aralifáticos y ácidos carboxílicos alifáticos tales como, por ejemplo, acetato de bencilo, propionato de bencilo, isobutirato de bencilo, isovalerato de bencilo, acetato de 2-feniletilo, propionato de 2-feniletilo, isobutirato de 2-feniletilo, isovalerato de 2-feniletilo, acetato de 1-feniletilo, acetato de alfatriclorometilbencilo, acetato de alfa,alfa-dimetilfeniletilo, butirato de alfa,alfa-dimetilfeniletilo, acetato de cinamilo, isobutirato de 2-fenoxietilo, acetato de 4-metoxibencilo;

45 de los éteres aralifáticos tales como, por ejemplo, 2-feniletil-metil-éter, 2-feniletil-isoamil-éter, 2-feniletil-1-etoxetil-éter, dimetilacetal de fenilacetaldehído, dietilacetal de fenilacetaldehído, dimetilacetal de hidratropa-aldehído, glicerina-acetal de fenilacetaldehído, 2,4,6-trimetil-4-fenil-1,3-dioxano, 4,4a,5,9b-tetrahidroindeno[1,2-d]-m-dioxina, 4,4a,5,9b-tetrahidro-2,4-dimetilindeno[1,2-d]-m-dioxina;

50 de los aldehídos aromáticos y aralifáticos tales como, por ejemplo, benzaldehído, fenilacetaldehído, 3-fenilpropanal, hidratroaaldehído, 4-metilbenzaldehído, 4-metilfenilacetaldehído, 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal, 2-metil-3-(4-isopropilfenil)-propanal, 2-metil-3-(4-ter-butilfenil)propanal, 2-metil-3-(4-isobutilfenil)propanal, 3-(4-ter-butilfenil)propanal, cinamaldehído, alfa-butilcinamaldehído, alfa-amilcinamaldehído, alfa-hexilcinamaldehído, 3-metil-5-fenilpentanal, 4-metoxibenzaldehído, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, 4-hidroxi-3-etoxibenzaldehído, 3,4-metilenodioxibenzaldehído, 3,4-dimetoxibenzaldehído; 2-metil-3-(4-metoxifenil)propanal; 2-metil-3-(4-metilendioxifenil)propanal;

55 de las cetonas aromáticas y aralifáticas tales como, por ejemplo, acetofenona, 4-metilacetofenona, 4-metoxiacetofenona, 4-ter-butil-2,6-dimetilacetofenona, 4-fenil-2-butanona, 4-(4-hidroxifenil)-2-butanona, 1-(2-naftalenil)etanona, 2-benzofuraniletanona; (3-metil-2-benzofuranil)etanona, benzofenona, 1,1,2,3,3,6-hexametil-5-

indanilmetilcetona, 6-ter-butil-1,1-dimetil-4indanilmetilcetona, 1-[2,3-dihidro-1,1,2,6-tetrametil-3-(1-metiletil)-1H-5-indenil]etanona, 5',6',7',8'-tetrahidro-3',5',6',8',8'-hexametil-2-acetonaftona;

5 de los ácidos carboxílicos aromáticos y aralífáticos y sus ésteres como, por ejemplo, ácido benzoico; ácido fenilacético; benzoato de metilo; benzoato de etilo; benzoato de hexilo; benzoato de bencilo; acetato de metilfenilo; acetato de etilfenilo; acetato de geranilfenilo; acetato de feniletilfenilo; cinamato de metilo; cinamato de etilo; cinamato de bencilo; cinamato de feniletilo; cinamato de cinamilo; fenoxiacetato de alilo; salicilato de metilo; salicilato de isoamilo; salicilato de hexilo; salicilato de ciclohexilo; salicilato de cis-3-hexenilo; salicilato de bencilo; salicilato de feniletilo; benzoato de metil-2,4-dihidroxi-3,6-dimetilo; glicidato de etil-3-fenilo; glicidato de etil-3-metil-3-fenilo;

10 de los compuestos aromáticos que contienen nitrógeno tales como, por ejemplo, 2,4,6-trinitro-1,3-dimetil-5-ter-butilbenceno, 3,5-dinitro-2,6-dimetil-4-ter-butilacetofenona, nitrilo de ácido cinámico, nitrilo de ácido 3-metil-5-fenil-2-pentenoico, nitrilo de ácido 3-metil-5-fenilpentanoico, antranilato de metilo, antranilato de metil-N-metilo, bases de Schiff de antranilato de metilo con 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal, 2-metil-3-(4-ter-butilfenil)propanal o 2,4-dimetil-3-ciclohexencarbaldehído, 6-isopropilquinolina, 6-isobutilquinolina, 6-secbutilquinolina, 2-(3-fenilpropil)piridina, indol, escatol, 2-metoxi-3-isopropilpirazina, 2-isobutil-3-metoxipirazina,

15 de los fenoles, éteres fenílicos y ésteres fenílicos tales como, por ejemplo, estragol, anetol, eugenol, éter eugenil-metilico, isoeugenol, éter isoeugenil-metilico, timol, carvacrol, éter difenílico, éter beta-naftil-metilico, éter beta-naftil-etílico, éter beta-naftil-isobutílico, 1,4-dimetoxibenceno, acetato de eugenilo, 2-metoxi-4-metilfenol, 2-etoxi-5-(1-propenil)fenol, acetato de p-cresilfenilo,

20 de los compuestos heterocíclicos como, por ejemplo, 2,5-dimetil-4-hidroxi-2H-furan-3-ona; 2-etil-4-hidroxi-5-metil-2H-furan-3-ona; 3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona; 2-etil-3-hidroxi-4H-piran-4-ona;

25 de las lactonas como, por ejemplo, 1,4-octanolida; 3-metil-1,4-octanolida; 1,4-nonanolida; 1,4-decanolida; 8-decen-1,4-olida; 1,4-undecanolida; 1,4-dodecanolida; 1,5-decanolida; 1,5-dodecanolida; 4-metil-1,4-decanolida; 1,15-pentadecanolida; cis- y trans-11-pentadecen-1,15-olida; cis- y trans-12-pentadecen-1,15-olida; 1,16-hexadecanolida; 9-hexadecen-1,16-olida; 10-oxa-1,16-hexadecanolida; 11-oxa-1,16-hexadecanolida; 12-oxa-1,16-hexadecanolida; 1,12-dodecandioato de etileno; 1,13-tridecandioato de etileno; cumarina; 2,3-dihidrocumarina; octahidrocumarina.

30 El otro producto químico aromatizante, diferente de los compuestos (I.1) y (I.2), se selecciona preferentemente entre 2-isobutil-4-metil-tetrahidro-2H-piran-4-ol, acetato de linalilo, 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal, 4-isopropil-ciclohexilmetanol, 4-(octahidro-4,7-metano-5H-inden-5-iliden)butanal, 4-(4-hidroxi-4-metilpentilo)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 3-(4-hidroxi-4-metilpentilo)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 2,5,7,7-tetrametiloctanal, 2-metil-3-(4-ter.-butilfenilo)propanal, 3-(4-ter.-butilfenilo)propanal, linalool, etillinalool, tetrahidrolinalool y 2-metil-4-fenil-2-butanol).

Composición fragante o aromatizante

Otro objeto de la invención es una composición fragante o aromatizante que contiene

35 a) acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o una mezcla de isómeros de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2), donde la fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso, o la fracción en peso de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo de 90 % en peso a menos de 100 % en peso,

b) opcionalmente al menos otro producto químico aromatizante, diferente de los compuestos (I.1) y (I.2), y

c) opcionalmente al menos un diluyente,

45 con la condición de que la composición contenga al menos un componente b) o c).

La composición fragante o aromatizante según la invención contiene el componente a) en una fracción de peso de 0,1 a 95 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,1 a 90 % en peso, principalmente de 0,1 a 80 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

50 La composición fragante o aromatizante contiene más preferiblemente el componente a) en una fracción de peso de 0,1 a 70 % en peso, aún más preferiblemente 1 a 50 % en peso, con respecto al peso total de la composición. En una forma especial de realización, la composición fragante o aromatizante según la invención contiene el componente a) en una fracción de peso de 2 a 30 % en peso, más especialmente de 3 a 15 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

En una forma preferida de realización, la composición fragante o aromatizante según la invención contiene el componente a) como único producto químico aromatizante.

En otra forma preferida de realización, la composición fragante o aromatizante según la invención contiene al menos otro producto químico aromatizante b), diferente de los compuestos (I.1) y (I.2).

- 5 Otros productos químicos aromatizantes b) adecuados son los previamente mencionados a los cuales se hace referencia aquí en su totalidad.

La proporción de cantidad en peso entre el componente a) y el componente b) se encuentra preferiblemente en un intervalo de 100 : 1 a 1 : 100, de modo particularmente preferible de 50 : 1 a 1 : 50.

- 10 La composición fragante o aromatizante puede contener opcionalmente al menos un diluyente c). Diluyentes adecuados pueden emplearse individualmente o como mezcla de 2 o más de 2 diluyentes. Diluyentes adecuados son aquellos que se emplean habitualmente en calidad de disolvente para sustancias fragantes o aromatizantes.

La composición fragante o aromatizante contiene preferiblemente en calidad de diluyente c) al menos un compuesto que es líquido a 20 °C y 1013 milibares.

- 15 Los compuestos del componente a) en el componente c) tienen preferiblemente una solubilidad a 20 °C de al menos 0,1 mg/ml, de modo particularmente preferido de al menos 0,5 mg/ml. Si están presentes, los compuestos del componente b) en el componente c) tienen preferiblemente una solubilidad a 20 °C de al menos 0,1 mg/ml, de modo particularmente preferido de al menos 0,5 mg/ml.

El componente c) se selecciona preferiblemente entre monoalcoholes alifáticos y cicloalifáticos, polioles, éteres alifáticos de cadena abierta, éteres cíclicos, mono- y poliéteres de poliol, ésteres y mezclas de los mismos.

- 20 Monoalcoholes alifáticos y cicloalifáticos adecuados son, por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, ter.-butanol y ciclohexanol.

Polioles adecuados son etilenglicol, propilenglicol, 1,2-butilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol o glicerina.

Éteres alifáticos de cadena abierta y éteres cíclicos adecuados son, por ejemplo, éter dietílico, éter dipropílico, éter diisopropílico, éter metil-tert-butílico, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, 1,4-dioxano o morfolina.

- 25 Mono- y poliéteres de poliol adecuados son, por ejemplo, éter monometílico de etilenglicol, éter dimetílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter dietílico de etilenglicol, éter monoetilico de propilenglicol, éter dietílico de propilenglicol o éter monoetilico de dietilenglicol.

- 30 Ésteres adecuados son acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de iso-propilo, acetato de n-butilo, acetato de sec- butilo, acetato de ter- butilo, acetato de isobutilo, acetato de isoamilo, butiratos de etilo, lactato de etilo, carbonato de dietilo, carbonatos de etileno, carbonato de propileno, citrato de trietilo, miristato de isopropilo, ftalato de dietilo, ésteres dialquílicos de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, especialmente ésteres diisononílicos de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (Hexamoll ® DINCH, BASF SE), etc.

Producto perfumado o aromatizado

- 35 El acetato de cis- o trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro o altamente enriquecido con isómeros según la invención y usado según la invención puede incorporarse a una serie de productos o aplicarse a dichos productos.

- 40 Los odorizantes según la invención pueden emplearse en la preparación de artículos perfumados. Las propiedades olfatorias, como las propiedades de la sustancia (como solubilidad en disolventes corrientes y la compatibilidad con otros componentes corrientes de productos de este tipo), así como la inocuidad toxicológica de los odorizantes según la invención enfatizan su aptitud particular para los propósitos mencionados de empleo. Las propiedades positivas contribuyen al hecho de que los odorizantes usado según la invención y las composiciones odorizantes según la invención se emplean de manera particularmente preferida en productos de perfumería, productos para el cuidado corporal, artículos higiénicos, detergentes para telas y limpiadores para superficies sólidas.

- 45 El artículo perfumado se selecciona, por ejemplo, entre productos de perfumería, productos para el cuidado del cuerpo, artículos higiénicos, detergentes para textiles y productos de limpieza para superficies sólidas. Artículos perfumados preferidos según la invención también se seleccionan entre:

Productos de perfumería seleccionados entre extractos de perfume, Eau de Parfums, Eau de Toilettes, Eau de Colognes, Eau de Solide, Extrait Parfum, ambientadores en forma líquida, de gel o en forma aplicada sobre un soporte sólido, espráis en aerosol, limpiadores y aceites fragantes;

- 50 Productos para el cuidado personal seleccionados entre lociones para la afeitada, productos para antes de la afeitada, colonias para salpicarse, jabones sólidos y líquidos, geles para la ducha, champús, jabones para

5 afeitar, espumas para afeitar, aceites para el baño, emulsiones cosméticas del tipo aceite en agua, del tipo agua en aceite y del tipo agua en aceite en agua como, por ejemplo, lociones y cremas para la piel, lociones y cremas para la cara, lociones y cremas para la protección solar, lociones y cremas para después de tomar sol, lociones y cremas para las manos, lociones y cremas para los pies, lociones y cremas depiladoras, lociones y cremas para después de afeitarse, lociones y cremas para bronceado, productos para el cuidado del cabello, como por ejemplo, espráis para el cabello, geles para el cabello, lociones fijadoras para el cabello, enjuagues para el cabello, champú para el cabello, pinturas permanentes y semi permanentes para el cabello, productos para modelar el cabello, como ondulado en frío y productos para alisar el cabello, tónicos para el cabello, cremas y lociones para el cabello, desodorantes y antitranspirantes como, por ejemplo, aerosoles para axila, roll-on, desodorantes en barra, cremas desodorantes, productos para cosmética decorativa como, por ejemplo, sombras para párpados, esmaltes de uñas, maquillaje, lápices labiales, máscaras (rímel), dentífricos, seda dental;

10 Artículos higiénicos seleccionados entre velas, aceites para lámparas, varillas de incienso, insecticidas, repelentes, propelentes, removedores de óxido, rayitas refrescantes perfumadas, almohadillas para la axila, pañales, toallas higiénicas, papel higiénico, toallitas desmaquillantes, pañuelos de papel, desodorizantes para lavavajillas;

15 Productos limpiadores para superficies sólidas seleccionados entre productos limpiadores perfumados ácidos, alcalinos y neutros como, por ejemplo, limpiadores de pisos, limpiadores de vidrio de ventanas, detergentes lavavajillas, limpiadores de baños y sanitarios, leche abrasiva, limpiadores sólidos y líquidos para cuartos de baño, limpiadores en polvo y en forma de espuma para alfombras, ceras y abrillantadores tales como abrillantadores de muebles, ceras para pisos, cremas para zapatos, desinfectantes, desinfectantes de superficies y limpiadores para sanitarios, limpiadores para frenos, limpiadores de cañerías, descalcificadores, limpiadores de hornos y parrillas, removedores de algas y de musgo, removedores de moho, limpiadores de fachadas;

20 Detergentes para telas seleccionados entre detergentes líquidos, detergentes en polvo, productos para el pretratamiento de lavandería tales como blanqueadores, productos para remojo y removedores de manchas, suavizantes de tela jabones para lavar, pastillas para lavar.

25 Según otro aspecto, los productos odorizantes usado según la invención y las composiciones odorizantes según la invención son adecuados para el empleo en artículos perfumados que contienen tensioactivos. Más precisamente se buscan principalmente para perfumar formulaciones que contienen tensioactivos como, por ejemplo, agentes de limpieza (principalmente, detergentes lavavajillas y productos de limpieza para todo propósito), con frecuencia sustancias odorizantes y/o composiciones odorizantes con una nota alta de rosa y naturalidad pronunciada.

30 Según otro aspecto pueden usarse sustancias odorizantes usadas según la invención y composiciones odorizantes según la invención como agentes para proveer (a) al pelo o (b) a fibras textiles de la nota de olor a rosa.

35 Las sustancias odorizantes a usar según la invención y las composiciones odorizantes según la invención son adecuadas, por lo tanto, de manera particularmente bien para el empleo en artículos perfumados que contienen tensioactivos.

Se prefiere si el artículo perfumado es uno de los siguientes:

40 - un producto para limpieza ácido, alcalino o neutro que principalmente se selecciona del grupo compuesto por limpiadores para todo propósito, limpiadores para pisos, limpiadores para videos de ventanas, detergentes lavavajillas, limpiadores para baños y sanitarios, leche abrasiva, limpiadores sólidos y líquidos para cuartos de baño, limpiadores en forma de polvo y de espuma para alfombras, detergentes líquidos, detergentes en forma de polvo, productos para el pretratamiento de lavandería tales como blanqueadores, agentes de remojo y removedores de manchas, suavizantes de ropa de lavandería, jabones para lavar, pastillas para lavar, desinfectantes, desinfectantes para superficies,

45 -un ambientador en forma líquida, de gel o aplicada sobre un soporte sólido o en forma de spray en aerosol,

- una cera o un abrillantador que se selecciona principalmente del grupo que se compone de abrillantadores de muebles, ceras para pisos y cremas para zapatos, o

50 - un producto para el cuidado corporal que principalmente se selecciona del grupo compuesto por geles para ducha y champús, jabones para afeitar, espumas para afeitar, aceites de baño, emulsiones cosméticas del tipo aceite en agua, del tipo agua en aceite y del tipo agua en aceite en agua como, por ejemplo, cremas y lociones para la piel, cremas y lociones para la cara, cremas y lociones para protección solar, cremas y lociones para después de tomar el sol, cremas y lociones para las manos, cremas y lociones para los pies, cremas y lociones depiladoras, cremas y lociones para después de afeitarse, cremas y lociones para bronceado, productos para el cuidado del pelo como, por ejemplo, espráis para el pelo, geles para el pelo, lociones fijadoras de pelo, enjuagues para el pelo, productos para tinturar pelo permanentes y semipermanentes, productos para modelar el pelo como ondulado en frío y productos

55

para alisar el pelo, tónicos para el pelo, cremas y lociones para el pelo, desodorantes y antitranspirantes como, por ejemplo, espráis para axila, roll-on, barras desodorantes, cremas desodorantes, productos cosméticos decorativos.

5 Ingredientes con los cuales pueden combinarse preferentemente las sustancias odorizantes usadas según la invención o las composiciones odorizantes según la invención son, por ejemplo: agentes conservantes, abrasivos, productos antiacné, productos contra el envejecimiento de la piel, productos antibacterianos, productos anticelulitis, productos anticaspa, productos antiinflamatorios, productos que impiden la irritación, productos inhibidores de irritación, productos antimicrobianos, antioxidantes, astringentes, productos inhibidores de sudor, productos antisépticos, antiestáticos, aglutinantes, reguladores de pH, materiales de soporte, formadores de quelatos, estimulantes de células, productos limpiadores, productos para el cuidado, productos para depilación, sustancias 10 tensioactivas, productos desodorantes, antitranspirantes, suavizantes (emolientes), emulsionantes, enzimas, aceites etéricos, fibras, formadores de película, fijadores, formadores de espuma, estabilizantes de espuma, sustancias para impedir la espuma, intensificadores de espuma, fungicidas, agentes gelificantes, productos formadores de gel, productos para el cuidado del pelo, productos moldeados desde pelo, productos para alisar el pelo, productos humectantes, sustancias hidratantes, sustancias que mantienen la humedad, blanqueadores, fortifica antes, removedores de manchas, abrillantadores ópticos, productos para impregnación, repelentes de suciedad, productos 15 que reducen la fricción, lubricantes, cremas humectantes, ungüentos, opacificantes, productos plastificantes, productos para cubrir, pulidores, lustradores, polímeros, polvos, proteínas, productos re-engrasantes, productos exfoliantes, siliconas, productos para calmar la piel, productos para limpiar la piel, productos para cuidar la piel, productos que sanan la piel, productos para iluminar la piel, productos para proteger la piel, productos para suavizar la piel, productos refrescantes, productos para refrescar la piel, productos para calentar, productos para calentar la piel, estabilizantes, productos absorbentes de UV, filtros de UV, detergentes, suavizantes de telas, agentes de suspensión, bronceadores de piel, espesantes, vitaminas, aceites, ceras, grasas, fosfolípidos, ácidos grasos saturados, ácidos grasos mono- o poliinsaturados, α -hidroxiácidos, ácidos grasos polihidroxílicos, agentes de licuefacción, colorantes, productos protectores de color, pigmentos, anti corrosivos, aromas, saborizantes, 20 odorizantes, polioles, tensioactivos, electrolitos, disolventes orgánicos o derivados de silicona.

Según otro aspecto, los odorizantes se usan en la preparación de artículos perfumados en forma líquida, no diluida o diluidos con un disolvente, o en forma de una composición odorizante. Disolventes adecuados para esto son los mencionados previamente como componente c). Aquí se hace referencia a estos en su totalidad.

30 Las sustancias odorizantes y/o composiciones odorizantes contenidas en los artículos perfumados según la invención pueden ser absorbidas en este caso en una forma de realización sobre un material de soporte que asegura tanto la buena distribución del odorizante o de la composición odorizante en el producto, como también una liberación controlada durante la aplicación. Soportes de este tipo pueden ser materiales inorgánicos como sulfato liviano, gel de sílice, zeolitas, yeso, arcilla, gránulos de arcilla, hormigón aireado, etc. o materiales orgánicos como sustancias a base de madera y celulosa.

35 Las sustancias odorizantes usadas según la invención y las composiciones odorizantes según la invención también pueden presentarse en forma microencapsulada, secada por aspersion, en forma de complejos de inclusión o como productos de extrusión y en esta forma pueden agregarse al producto o artículo que va a perfumarse. Las propiedades pueden optimizarse aún más mediante el llamado "recubrimiento" con materiales adecuados con respecto a una liberación más dirigida de la fragancia, para cuyo propósito preferentemente se usan plásticos cerosos como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico). 40

La micro-encapsulación puede efectuarse mediante el proceso llamado coacervación con ayuda de materiales de cápsula, por ejemplo, hecho de materiales similares al poliuretano o gelatina blanda. Los aceites de perfume secados por aspersion pueden prepararse, por ejemplo, mediante secado por aspersion de una emulsión o dispersión que contiene el aceite de perfume, donde en calidad de sustancias de soporte pueden usarse almidones modificados, proteínas, dextrina y gomas vegetales. Los complejos de inclusión pueden prepararse, por ejemplo, introduciendo dispersiones de composiciones odorizantes y ciclodextrinas o derivados de urea en un disolvente adecuado, por ejemplo, agua. Los productos de extrusión pueden prepararse fundiendo odorizantes usados según la invención y composiciones odorizantes según la invención con una sustancia cerosa adecuada y extrudiendo, con la solidificación subsiguiente, opcionalmente en un disolvente adecuado, por ejemplo, isopropanol. 45

50 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención sin restringirla de ninguna manera.

Ejemplos

Síntesis:

55 La esterificación de una mezcla de isómeros de cis-2-(2-metilpropilo)-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano (II.1) y trans-2-(2-metilpropilo)-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano (II.2) se efectuó mediante la reacción con anhídrido de ácido acético y cantidades catalítica de ácido metanosulfónico según un procedimiento conocido por el experto en la materia. Un procedimiento de este tipo se describe en la publicación EP 0383446 A2.

Destilación:

ES 2 721 530 T3

5 En una columna por lotes de laboratorio fueron destilados 1,4 kg de producto crudo de la síntesis de acetato de piranol que contenían cerca de 71% del área del cromatograma de gases de acetato de cis-piranol (valores de % de área determinados por medio de cromatografía de gases), aproximadamente 19% del del cromatograma de gases de acetato de trans-piranol, aproximadamente 6% del área del cromatograma de gases del disolvente residual y aproximadamente 4% del área del cromatograma de gases de 2-(2-metilpropilo)-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano no convertido. La columna por lotes de laboratorio usada consistía en una burbuja para ebullición de 1,6 litros, capaz de calentarse eléctricamente. Unida a la burbuja se encuentra una sección de refuerzo de 43 mm de ancho con empaque de 1,4 m (Montz A3-1000) hecho de vidrio, lo cual corresponde a aproximadamente 20 platos teóricos. En la columna se encuentra un condensador que ha sido operado a 15 °C. El condensado ácido dividido al introducirse a la columna por medio de un divisor de reflujo en una corriente de reflujo y una corriente de destilado.

10 El fraccionamiento fue realizado a una presión superior de 4 milibares y una proporción de reflujo constante de 10:1. En tal caso se obtuvieron 13 fracciones (véase diagrama 1). La temperatura superior durante toda la destilación se encontraba en el intervalo de 83 a 92 °C. En el diagrama 1 RT significa tiempo de retención en minutos.

Diagrama 1: Composición de las fracciones en % de área de cromatograma de gases de la destilación de acetato de piranol

Análisis de CG	División			Tolueno RT 4,9	Acetato de trans- piranol RT 23,3	Acetato de cis- piranol RT 26,9	Suma de acetato de piranol	Piranol trans RT 27,1	Piranol cis RT 28,5	Resi duo
	g	%	Σ%							
Suministro	1417	100,00	0,00	6,26	18,49	71,22	89,71	1,90	1,83	0,30
Trampa fría	70	4,94	4,94	94,35	0,69	0,02	0,71	0,05	0,02	4,87
Fracción 1	88	6,21	11,15	0	89,8	0,08	89,88	9,04	0,40	0,68
Fracción 2	94	6,63	17,78	0	88,39	0,02	88,41	8,85	2,52	0,22
Fracción 3	58	4,09	21,88	0	78,8	2,12	80,92	9,07	9,58	0,43
Fracción 4	95	6,70	28,58	0	36,11	45,08	81,19	4,86	13,73	0,22
Fracción 5	96	6,77	35,36	0	12,61	82,81	95,42	1,26	3,25	0,07
Fracción 6	52	3,67	39,03	0	9,2	87,42	96,62	0,92	2,38	0,08
Fracción 7	109	7,69	46,72	0	2	97,18	99,18	0,22	0,59	0,01
Fracción 8	97	6,85	53,56	0	0,57	99,07	99,64	0,13	0,21	0,02
Fracción 9	114	8,05	61,61	0	0,18	99,68	99,86	0,00	0,12	0,02
Fracción 10	110	7,76	69,37	0	0,01	99,95	99,96	0,00	0,02	0,02
Fracción 11	92	6,49	75,86	0	0	99,97	99,97	0,00	0,01	0,02
Fracción 12	121	8,54	84,40	0	0,01	99,95	99,96	0,00	0,01	0,03
Fracción 13	95	6,70	91,11	0	0	99,97	99,97	0,00	0,00	0,03
Fondo	119	8,40	99,51	0	0	98,06	98,06	0,16	0,01	1,77
Suma	1410,0									
Pérdida	7,0									
Recuperación	99,50%									

Evaluación olfatoria de los componentes enriquecidos altamente con isómeros:

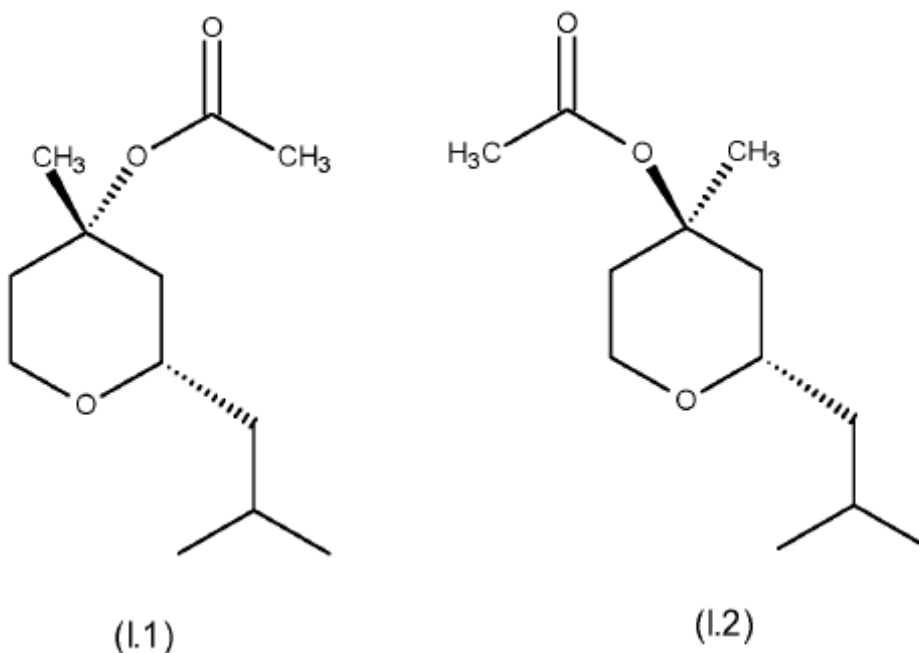
5 Acetato alto-cis-piranol (> 99 % de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) de la fórmula (1.1)): notas similar alivio, una nota vigorosa, clara, similar a bergamota, una nota similar a acetato de linalilo, una nota amaderada, así como una nota similar a la de pimienta/nuez moscada.

Acetato alto-trans-piranol (> 98 % de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) de la fórmula (1.2)): nota similar a la de jazmín, una nota similar a cuero y una nota vigorosa similar a la de la fruta.

10 En comparación con esto, una mezcla de 75 % de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (1.1) y 25 % de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (1.2) tiene las siguientes características olfatorias: floral, acetato de linalilo y cítrica. En vista de esto, ambas propiedades olfatorias, tanto del acetato alto-cis-piranol, como también del acetato alto-trans-piranol, son sorprendentes.

REIVINDICACIONES

1. Uso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o de una mezcla de isómeros de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2)



en donde, al usar una mezcla de isómeros, la fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) con respecto al peso total de acetato de cis- 2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a menos del 100 % en peso, o la fracción en peso de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) con respecto al peso total de acetato de cis- 2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a menos del 100 % en peso, en calidad de producto químico aromatizante.

2. Uso según la reivindicación 1 en productos seleccionados entre perfumes, productos detergentes y limpiadores, productos cosméticos, productos para el cuidado corporal, productos higiénicos, productos para la higiene bucal y dental, ambientadores y sustancias fragantes.

3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2 de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o de una mezcla de isómeros, donde la fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) con respecto al peso total de acetato de cis- 2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a menos del 100 % en peso, para la preparación de una fragancia con una nota floral, amaderada o similar a cítricos.

4. Uso según las reivindicaciones 1 o 2 de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o de una mezcla de isómeros, donde la fracción en peso de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) con respecto al peso total de acetato de cis- 2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a menos del 100 % en peso, para la preparación de una fragancia con una nota similar a la de jazmín, una nota de cuero o una nota vigorosa similar a frutos.

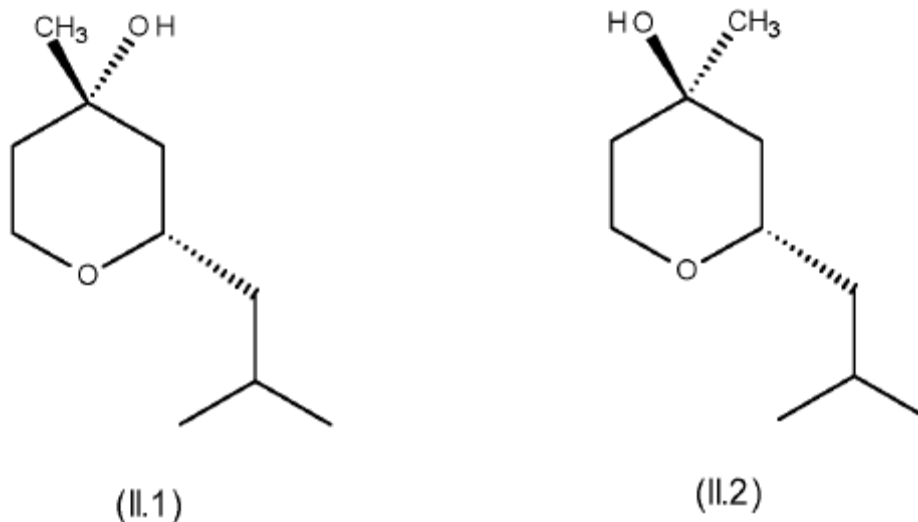
5. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto de la fórmula (I.1) se emplea en forma estereoisoméricamente pura o como una mezcla de isómeros (2S,4S)- y (2R,4R).

6. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto de la fórmula (I.2) se emplea en forma estereoisoméricamente pura o como una mezcla de isómeros (2S,4R)- y (2R,4S).

7. Procedimiento para la preparación de acetato de *cis*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o de acetato de *trans*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o de una mezcla de isómeros de (I.1) y (I.2), donde la fracción en peso de (I.1) o la fracción en peso de (I.2) en la mezcla de isómeros, con respecto al peso total de (I.1) y (I.2), se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a

en el cual

i) una mezcla de isómeros de *cis*-2-(2-metilpropilo)-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano (II.1) y *trans*-2-(2-metilpropilo)-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano (II.2)



10 reacciona con un compuesto de la fórmula $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{-X}$, donde X representa Cl, Br o $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}$,

ii) dado el caso la mezcla de reacción obtenida en la etapa i) se somete a una separación con la obtención de al menos una fracción que contiene (I.1) isoméricamente puro o (I.2) isoméricamente puro o una mezcla de isómeros de (I.1) y (I.2), donde la fracción en peso de (I.1) o la fracción en peso de (I.2) en la mezcla de isómeros, con respecto al peso total de (I.1) y (I.2), se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a menos del 100% en peso.

8. Acetato de *cis*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o mezclas de isómeros de acetato de *cis*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de *trans*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2), donde la fracción en peso de acetato de *cis*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) con respecto al peso total de acetato de *cis*-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de *trans*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a menos del 100 % en peso.

9. Acetato de *trans*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o mezclas de isómeros de acetato de *cis*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de *trans*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) donde la fracción en peso de acetato de *trans*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) con respecto al peso total de acetato de *cis*-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de *trans*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a menos del 100 % en peso.

10. Composición fragante o aromatizante que contiene

a) acetato de *cis*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o acetato de *trans*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o una mezcla de isómeros de acetato de *cis*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de *trans*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2), donde la fracción en peso de acetato de *cis*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) con respecto al peso total de acetato de *cis*-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de *trans*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a menos del 100 % en peso, o la fracción en peso de acetato de *trans*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) con respecto al peso total de acetato de *cis*-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de *trans*-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a menos del 100 % en peso,

b) dado el caso al menos otro producto químico aromatizante, diferente de los compuestos (I.1) y (I.2), y

c) dado el caso al menos un diluyente,

con la condición de que la composición contenga al menos un componente b) o c).

11. Composición según la reivindicación 10, que contiene el componente a) en una fracción en peso del 0,1 al 70 % en peso, preferiblemente del 1 al 50 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 5 12. Procedimiento para conferir y/o reforzar un olor o un sabor de un producto con una nota similar al lirio, una nota similar a bergamota, una nota similar a acetato de linalilo, una nota amaderada o una nota similar a la de la pimienta/nuez moscada, en el cual el producto se pone en contacto con una cantidad organolépticamente efectiva de un acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o una mezcla de isómeros, donde la fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a menos del 100 % en peso.
- 10
13. Procedimiento para conferir y/o reforzar un olor o un sabor de un producto con una nota similar a la de jazmín, una nota similar a cuero o una nota frutal vigorosa, en el cual el producto se pone en contacto con una cantidad organolépticamente efectiva de un acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o una mezcla de isómeros, donde la fracción en peso de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a menos del 100 % en peso.
- 15
14. Producto perfumado o aromatizado que comprende una cantidad organolépticamente efectiva de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o de acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.2) o de una mezcla de isómeros de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2), tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 6, o que comprende una cantidad organolépticamente efectiva de una composición fragante o aromatizante como se ha definido en una de las reivindicaciones 10 o 11.
- 20
15. Uso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) isoméricamente puro de la fórmula (I.1) o de una mezcla de isómeros, donde la fracción en peso de acetato de cis-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1), con respecto al peso total de acetato de cis-2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.1) y acetato de trans-(2-isobutil-4-metil-tetrahidropiran-4-ilo) (I.2) se encuentra en un intervalo del 90 % en peso a menos del 100 % en peso, para reemplazar parcial o totalmente el acetato de linalilo en una composición fragante o aromatizante que contiene acetato de linalilo o en un producto perfumado o aromatizado con acetato de linalilo.
- 25