



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 307**

51 Int. Cl.:  
**C07C 69/732** (2006.01)  
**C07C 229/44** (2006.01)  
**C11D 3/50** (2006.01)  
**A61K 8/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99810036 .6**  
96 Fecha de presentación : **19.01.1999**  
97 Número de publicación de la solicitud: **0936211**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.1999**

54 Título: **Ésteres del ácido arilacrílico útiles como precursores para compuestos organolépticos.**

30 Prioridad: **13.02.1998 EP 98810114**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.10.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.10.2010**

73 Titular/es: **Givaudan S.A.**  
**chemin de la Parfumerie, 5**  
**1214 Vernier-Genève, CH**

72 Inventor/es: **Anderson, Denise y**  
**Fráter, Georg**

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 347 307 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

Ésteres del ácido arilacrílico útiles como precursores para compuestos organolépticos.

5 La presente invención se refiere a ésteres del ácido 3-(aril 2-sustituido)-acrílico, especialmente ésteres del ácido 3-(2-hidroxiaril)-acrílico y ésteres del ácido 3-(2-aminoaril)-acrílico. Estos compuestos son útiles como precursores para compuestos organolépticos, especialmente para aromatizantes, fragancias y agentes enmascarantes, compuestos antimicrobianos y para agentes blanqueadores fluorescentes.

10 Una estrategia principal utilizada actualmente en la transmisión de olores a los productos de consumo es el mezclado de la fragancia directamente en el producto. Sin embargo, existen diversos inconvenientes para esta estrategia. El material de la fragancia también puede ser demasiado volátil y/o demasiado soluble, dando lugar a una pérdida de fragancia durante la fabricación, almacenamiento y utilización. Muchos materiales de fragancia también son inestables con el tiempo. Esto de nuevo da lugar a una pérdida durante el almacenamiento.

15 En muchos productos de consumo es deseable que la fragancia se libere lentamente con el tiempo. Se han utilizado la microencapsulación y los complejos de inclusión con ciclodextrinas para ayudar a disminuir la volatilidad, mejorar la estabilidad y proporcionar propiedades de liberación lenta. Sin embargo, estos métodos son a menudo no satisfactorios por una serie de razones. Además, las ciclodextrinas pueden ser demasiado caras.

20 En el documento WO 95/04809 se describen precursores de fragancia para perfumar tejidos lavables en presencia de un detergente que contiene lipasas. Los precursores de fragancia contenidos en el detergente y/o en el suavizante son escindidos por la lipasa y se produce un único compuesto activo, ya sea un alcohol o aldehído o cetona odoríferos. De este modo, se obtiene un efecto perfumado prolongado sobre el tejido. La necesidad de un detergente que contenga lipasas es limitante. En muchas partes del mundo, los detergentes no contienen lipasa. Otros consumidores prefieren utilizar detergentes no biológicos ("no bio").

25 Los precursores de fragancia que generan en presencia de bacterias de la piel o enzimas, en condiciones ácidas o alcalinas, compuestos organolépticos se describen en los documentos EP 0 816 322, EP 0 887 335 y EP 0 887 336.

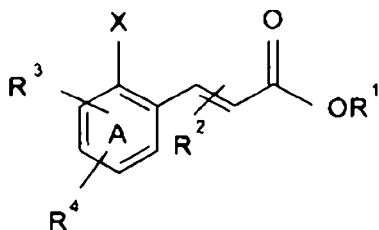
30 El documento WO97/30687 se refiere a precursores de fragancia que, tras el contacto con la piel, producen fragancias.

35 J. Indian Chem. 11, 743-749 (1934) describe la conversión de ácido o-cumárico, por ejemplo cumarato de metilo y cumarato de etilo, y sus derivados nitro y metoxi, en cumarinas.

Los agentes blanqueadores fluorescentes o abrillantadores se han añadido a los detergentes para limpieza desde los años 50 para ayudar a mantener el brillo original de las prendas blancas.

40 Un objetivo de la presente invención es dar a conocer nuevos precursores para compuestos con actividades diferentes y, de este modo, conferir actividades diferentes a un producto mediante la adición de sólo un compuesto. Un objetivo adicional de la presente invención es dar a conocer nuevos compuestos que son estables en condiciones de transporte y almacenamiento. Un objetivo adicional de la presente invención es dar a conocer moléculas precursoras que suministran diferentes compuestos activos de manera simultánea o sucesiva.

45 La presente invención se refiere a ésteres del ácido 3-(aril 2-sustituido)-acrílico de la fórmula I



60 en la que

A es un benceno,

R<sup>1</sup> es un residuo de hidrocarburo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> saturado o insaturado, lineal, ramificado, alicíclico o aromático, o

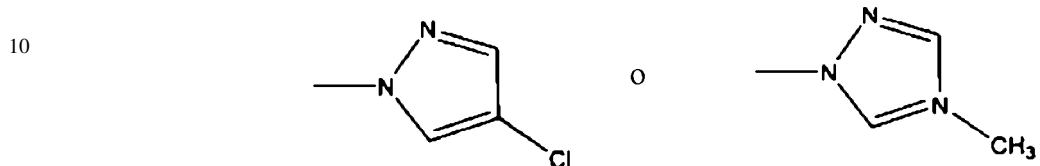
65 R<sup>1</sup> es un residuo hidrocarburo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> saturado o insaturado, lineal, ramificado, alicíclico o aromático, que contiene uno o más átomos de O y/o átomos de N y/o grupos C(O) y/o grupos alcoxi, o

## ES 2 347 307 T3

R<sup>1</sup> es un residuo de hidrocarburo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> saturado o insaturado, lineal, ramificado, alicíclico o aromático sustituido por un sustituyente iónico de fórmula N(R<sup>5</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, en la que R<sup>5</sup> es el residuo de un grupo alquilo con 1 a 30 átomos de carbono;

5 R<sup>2</sup> en las posiciones 2 ó 3 es metilo, o

R<sup>2</sup> en las posiciones 2 ó 3 es un residuo heterocíclico sustituido de fórmula



15 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan hidrógeno, un residuo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, un residuo heterocíclico de cinco miembros que contiene átomos de N y/o átomos de O, un residuo heterocíclico de cinco miembros sustituido por sustituyentes alifáticos y/o aromáticos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, u -OH,

20 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes,

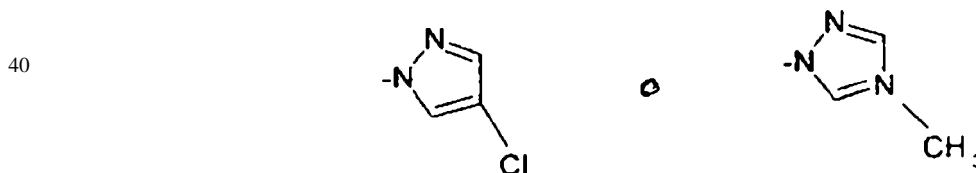
X representa -OH o NHR<sup>6</sup>, en la que R<sup>6</sup> es hidrógeno o un hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado, o un residuo aromático o heterocíclico,

25 y el doble enlace acrílico es de configuración E.

30 En la fórmula anterior I, todos los posibles enantiómeros y diastereómeros y todas las mezclas se incluyen en el alcance de la presente invención.

35 Se prefieren los compuestos en los que R<sup>1</sup> es un residuo de hidrocarburo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado que contiene uno o más átomos de O y/o átomos de N y/o grupos C(O) y/o grupos alcoxi o sustituido por un sustituyente iónico de fórmula (NR<sup>5</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, en la que R<sup>5</sup> es el residuo de un ácido graso o un grupo alquilo con 1 a 30 átomos de carbono.

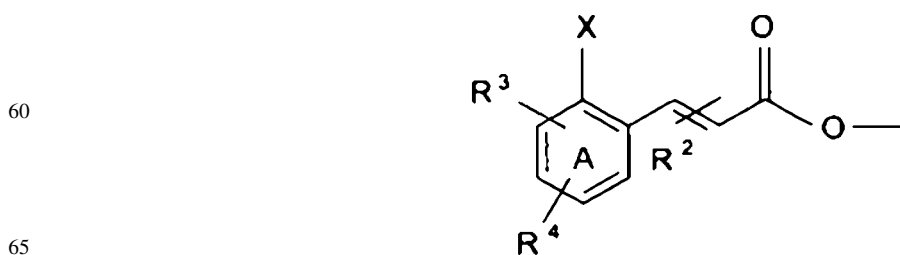
R<sup>2</sup> es preferentemente un residuo heterocíclico de fórmula



45 R<sup>3</sup> y/o R<sup>4</sup> son preferentemente hidrógeno, un residuo heterocíclico de cinco miembros que contiene opcionalmente átomos de N y/o átomos de O, sustituidos por sustituyentes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alifáticos y/o aromáticos.

50 R<sup>1</sup> puede ser el residuo de un alcohol olfativo de fórmula R<sup>1</sup>OH, la forma enol de un aldehído olfativo de fórmula R<sup>1</sup>OH o de una cetona olfativa de fórmula R<sup>1</sup>O. R<sup>1</sup> puede ser también un residuo alquilo, alqueno o arilalquilo opcionalmente sustituido que tienen un residuo 1-alcoxi, 1-ariloxi o 1-arilalcoxi.

55 Los compuestos de fórmula I son mayoritariamente o prácticamente inodoros a temperatura ambiente, condiciones atmosféricas y una humedad relativa de aproximadamente 20 al 100%. Sin embargo, bajo condiciones de activación, se separan. De este modo, el residuo de fórmula Ia

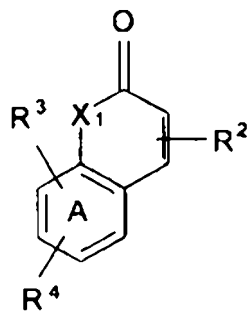


produce una cumarina de fórmula II

5

10

15



20

en la que  $X^1$  representa O ó  $NR^6$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  tienen el significado definido anteriormente. Las cumarinas de fórmula II pueden tener propiedades organolépticas y/o antimicrobianas y/o actividad de brillo óptico. Se prefieren las cumarinas con propiedades olfativas. Si  $R^1$  es el residuo de un alcohol olfativo o de la forma enol de un aldehído o cetona olfativos, después de la separación se pueden obtener dos compuestos activos con las propiedades anteriores. De este modo, los compuestos de fórmula I permiten el desarrollo de productos de consumo útiles con propiedades organolépticas y/o antimicrobianas mejoradas y/o propiedades de brillo óptico. Las cumarinas organolépticas y alcoholes o aldehídos o cetonas obtenidos son útiles como fragancias, aromatizantes, agentes enmascarantes y agentes antimicrobianos.

25

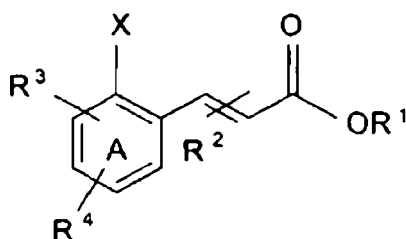
Las condiciones de activación que conducen a la separación y, de este modo, a los compuestos activos deseados comprenden la presencia de luz UV, tal como la luz solar, y temperaturas elevadas.

La presente invención también se refiere a la utilización de los compuestos de fórmula I

30

35

40



en la que

A es un benceno,

45

$R^1$  es hidrógeno, un residuo de hidrocarburo  $C_{10}$ - $C_{30}$  insaturado o saturado, lineal o ramificado, alicíclico o aromático, o

50

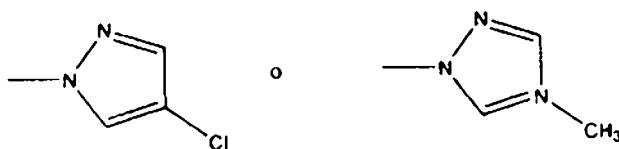
$R^1$  es un residuo de hidrocarburo  $C_{10}$ - $C_{30}$  saturado o insaturado, lineal, ramificado, alicíclico o aromático que contiene uno o más átomos de O y/o átomos de N y/o grupos C(O) y/o grupos alcoxi, o

55

$R^2$  en las posiciones 2 ó 3 es metilo, o

$R^2$  en las posiciones 2 ó 3 es un residuo heterocíclico sustituido de fórmula

60



65

## ES 2 347 307 T3

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan hidrógeno, un residuo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, un residuo heterocíclico de cinco miembros que contiene átomos de N y/o átomos de O, un residuo heterocíclico de cinco miembros sustituido por sustituyentes alifáticos y/o aromáticos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, u -OH,

5 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes,

X representa -OH o NHR<sup>6</sup>, en la que R<sup>6</sup> es hidrógeno, un hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado, o un residuo aromático o heterocíclico,

10 y el doble enlace acrílico es de la configuración E,

incluyendo aquellos compuestos de fórmula I en los que R<sup>2</sup> es hidrógeno y aquellos compuestos en los que R<sup>1</sup> es el residuo de un alcohol R<sup>1</sup>OH seleccionado del grupo que comprende alcohol amílico, alcohol hexílico, alcohol 2-hexílico, alcohol heptílico, alcohol octílico, alcohol nonílico, 3-metil-2-buten-1-ol, 3-metil-1-pentanol, cis-3-hexenol, cis-4-hexenol, 3,5,5-trimetil-hexanol, 1-octen-3-ol, cis-6-nonanol, 2,6-nonadien-1-ol, alcohol bencílico, 1-fenil-etanol, 2-fenil-etanol, 2-fenil-propanol, 3-fenil-propanol, 2-(2-metilfenil)-etanol, 2-fenoxi-etanol, 2-metoxi-4-metil-fenol, 4-metil-fenol, alcohol anísico, alcohol p-tolílico, alcohol cinámico, vanilina, etil vanilina, 4-isopropil-ciclohexanol, 3,3,5-trimetilciclohexanol, 2-ciclohexil-propanol y 2,6-dimetil-2-heptanol; o R<sup>1</sup> es el residuo de la forma enólica de un aldehído R<sup>1</sup>HO seleccionado del grupo que comprende 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 1-carboxaldehído-2,4-dimetil-3-ciclohexeno, 3,5,5-trimetil-hexanal, heptanal, octanal, nonanal, 3,5,5-trimetilhexanal, 2-fenil-propanal, 4-metil-fenil-acetaldehído y 2,3,5,5-tetrametil-hexanal; como precursores para compuestos organolépticos, por ejemplo aromatizantes, fragancias, agentes enmascarantes del olor y como precursores para agentes antimicrobianos y como precursores para agentes blanqueadores fluorescentes.

25 Los sustituyentes preferentes se mencionan anteriormente.

Los ésteres de fórmula I pueden actuar como precursores de fragancias en productos de limpieza. También pueden actuar como agentes enmascarantes del olor en los mismos productos que los precursores de fragancias. También pueden actuar como precursores para agentes antimicrobianos. Además, también pueden actuar como precursores para agentes blanqueadores fluorescentes. Los precursores de fragancias y los precursores para agentes enmascarantes del olor, así como los precursores de aromatizantes de la presente invención se pueden utilizar de forma individual en una cantidad eficaz para potenciar o enmascarar el olor o aroma característico de un material. Más habitualmente, sin embargo, los compuestos se mezclan con otros componentes de fragancias o aromas en una cantidad suficiente para proporcionar las características de olor y aroma deseados.

35 Los precursores de abrillantadores también se pueden utilizar de forma individual en una cantidad eficaz y mezclarse con uno o más sustancias abrillantadores o colorantes.

Debido a la generación *in situ* de los compuestos activos, se prolonga el efecto deseado y se aumenta la sustantividad sobre los diferentes sustratos. Si se dan a conocer dos compuestos activos mediante un éster de la fórmula I, se pueden generar de manera simultánea o sucesiva dependiendo del precursor y/o las condiciones de activación. Además, los precursores de la presente invención proporcionan una liberación lenta de los compuestos activos.

45 Algunos ejemplos de alcoholes R<sup>1</sup>OH generados después de la separación y que constituyen el residuo R<sup>1</sup> en los compuestos de fórmula I son:

alcohol amílico

alcohol hexílico\*

50 alcohol 2-hexílico\*

alcohol heptílico\*

55 alcohol octílico\*

alcohol nonílico\*

alcohol decílico\*

60 alcohol undecílico\*

alcohol laurílico\*

65 alcohol mirístico

3-metil-2-buten-1-ol\*

## ES 2 347 307 T3

	3-metil-1-pentanol
	cis-3-hexenol*
5	cis-4-hexenol*
	3,5,5-trimetil-hexanol
10	3,4,5,6,6-pentametil-2-heptanol*
	citronelol*
	geraniol*
15	1-octen-3-ol
	2,5,7-trimetil-3-octanol
20	2-cis-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol
	6-etil-3-metil-5-octen-1-ol*
	3,7-dimetil-3,6-octadienol*
25	3,7-dimetil-octanol*
	7-metoksi-3,7-dimetil-2-octanol*
30	cis-6-nonanol*
	5-etil-2-nonanol
	6,8-dimetil-2-nonanol*
35	2,2,8-trimetil-7(8)-nonan-3-ol
	2,6-nonadien-1-ol
40	4-metil-3-decen-5-ol*
	9-decen-1-ol
	alcohol bencílico
45	2-metil-undecanol
	10-undecen-1-ol
50	1-fenil-etanol*
	2-fenil-etanol*
	2-metil-3-fenil-3-propenol
55	2-fenil-propanol*
	3-fenil-propanol*
60	4-fenil-2-butanol
	2-metil-5-fenil-pentanol*
	2-metil-4-fenil-pentanol*
65	3-metil-5-fenil-pentanol*
	2-(2-metilfenil)-etanol*

## ES 2 347 307 T3

	4-(1-metiletil)-benceno-metanol
	4-(4-hidroxifenil)-2-butanona*
5	2-fenoxi-etanol*
	4-(1-metiletil)-2-hidroxi-1-metil benceno
10	2-metoxi-4-metil-fenol
	4-metil-fenol
	alcohol anísico*
15	alcohol p-tolílico*
	alcohol cinámico*
20	vanilina*
	etil vanilina*
	eugenol*
25	isoeugenol*
	timol
	anetol*
30	decahidro-2-naftalenol
	borneol*
35	cedrenol*
	farnesol*
40	alcohol fenquílico*
	mentol*
	3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol
45	alfa ionol*
	tetrahidro ionol*
50	2-(1,1-dimetiletil)ciclohexanol*
	3-(1,1-dimetiletil)ciclohexanol*
	4-(1,1-dimetiletil)ciclohexanol*
55	4-isopropil-ciclohexanol
	6,6-dimetil-biciclo[3.3.1]-2-hepten-2-etanol
60	6,6-dimetil-biciclo[3.1.1]-2-hepten-metanol*
	p-8-menten-3-ol*
	3,3,5-trimetil-ciclohexanol
65	2,4,6-trimetil-3-ciclohexenil-metanol*
	4-(1-metiletil)-ciclohexil-metanol*

## ES 2 347 307 T3

- 4-(1,1-dimetiletil)-ciclohexanol  
2-(1,1-dimetiletil)-ciclohexanol  
5 2,2,6-trimetil-alfa-propil-ciclohexano propanol\*  
5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol\*  
10 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-4-penten-2-ol\*  
2-etil-4(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-2-buten-1-ol\*  
4-(5,5,6-trimetilbicyclo[2.2.1]-2-heptil)-ciclohexanol\*  
15 2-(2-metilpropil)-4-hidroxi-4-metil-tetrahidropirano\*  
2-ciclohexil-propanol\*  
2-(1,1-dimetiletil)-4-metil-ciclohexanol\*  
20 1-(2-tert-butil-ciclohexiloxi)-2-butanol\*  
1-(4-isopropil-ciclohexil)-etanol\*  
25 2,6-dimetil-7-octen-2-ol\*\*  
2,6-dimetil-2-heptanol\*\*  
3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol\*\*  
30 en los que \* indica los alcoholes preferentes y \*\* indica los alcoholes más preferentes.

35 Algunos ejemplos de aldehídos R<sup>1</sup>HO generados después de la separación y que constituyen el residuo R<sup>1</sup> en los compuestos de fórmula I son:

- 2,6,10-trimetil-9-undecenal\*  
40 1,2,3,4,5,6,7,8,-octahidro-8,8-dimetil-2-naftalencarboxaldehído  
tridecanal  
2-[4-(1-metiletil)fenil]-etanal  
45 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído\*  
4-carboxaldehído-1,3,5-trimetil-1-ciclohexeno\*  
1-carboxaldehído-2,4-dimetil-3-ciclohexeno\*  
50 1-carboxaldehído-4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno\*  
3,5,5-trimetil-hexanal  
55 heptanal\*  
2,6-dimetil-5-heptenal\*  
decanal\*\*  
60 9-decenal  
4-decenal  
65 2-metildecanal\*  
10-undecenal\*\*

## ES 2 347 307 T3

	undecanal*
	dodecanal**
5	2-metil-undecanal**
	tridecanal
	octanal**
10	nonanal*
	3,5,5-trimetilhexanal
15	9-undecenal**
	2-fenil-propanal*
	4-metil-fenil-acetaldehído*
20	3,7-dimetil-octanal*
	dihidrofarnesal**
25	7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal*
	2,6-dimetil-5-octenal
	2-[4-(1-metiletil)fenil]-etanal*
30	3-(3-isopropil-fenil)-butanal**
	2-(3,7-dimetil-6-octenoxi)-etanal
35	1-carboxaldehído-4-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexeno*
	2,3,5,5,-tetrametil-hexanal
	aldehído longifólico
40	2-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-butanal*
	2-metil-3-(4-tert-butilfenil)-propanal**
45	4-(1,1-dimetil-etil)-benceno-propanal*
	2-[4-(1-metil-etil)-fenil]-propanal
	alfa-metil-1,3-benzodioxol-5-propanal*
50	3,7-dimetil-6-octenal*
	2-metil-3-(4-isopropilfenil)-propionaldehído*
55	4-(4-hidroxi-4-metil-pentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído**
	alfa-metil-1,3-benzodioxol-5-propanal*
	1-carboxaldehído-4-(1,1-dimetiletil)-ciclohexano
60	4-(octahidro-4,7-metano-5H-inden-5-iliden)-butanal
	[(3,7-dimetil-6-octenil)-oxi]-acetaldehído**
65	en los que * indica los aldehídos preferentes y ** indica los aldehídos más preferentes.

## ES 2 347 307 T3

Algunos ejemplos de cetonas R<sup>1</sup>O son:

2-heptil-ciclopentanona

5 2,2,6,10-tetrametiltriciclo-[5.4.0.0(6,10)]-4-undecanona bencilacetona\*

carvona\*

1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3,-pentamentil-4H-inden-4-ona\*

10

metil heptenona\*

dimetil octenona\*

15

2-(2-butanyl)-ciclohexanona\*

2-hexil-2-ciclopenten-1-ona\*

2-(1-metiletil)-5-metil-ciclohexanona\*

20

2-(2-metiletil)-5-metil-ciclohexanona\*

3-metil-ciclopentadecanona

25

4-tert-pentil-ciclohexanona\*

Éster metílico del ácido 3-oxo-2-pentil-ciclopentano-acético\*\*

1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etanona\*

30

3-metil-5-propil-2-ciclohexen-1-ona\*

en los que \* indica las cetonas preferentes y \*\* indica las cetonas más preferentes.

35

Algunos ejemplos de cumarinas blanqueadoras fluorescentes de fórmula II generadas después de la separación y que constituyen el residuo respectivo en los compuestos de fórmula I son:

7-(3-metil-1H-pirazol-1-il)-3-fenil-2H-1-benzo-2-piranona

40

7-(4-metil-5-fenil-2H-1,2,3-triazol-2-il)-3-fenil-2H-1-benzo-2-piranona

7-(2H-nafto[1,2-d]triazol-2-il)-3-fenil-2H-1-benzo-2-piranona

45

3-(1H-pirazol-1-il)-7-(2H-1,2,3-triazol-2-il)-2H-1-benzo-2-piranona

7-(dimetilamino)-1-metil-3-fenil-2(1H)-quinolinona

50

7-(dietilamino)-1-etil-3-fenil-2(1H)-quinolinona

7-amino-4-metil-2H-1-benzo-2-piranona

7-(dimetilamino)-4-metil-2H-1-benzo-2-piranona

55

7-(dietilamino)-4-metil-2H-1-benzo-2-piranona

7-hidroxi-4-metil-2H-1-benzo-2-piranona

60

6,7-dihidroxi-2H-1-benzo-2-piranona.

Algunos ejemplos de cumarinas de fórmula II con propiedades olfativas generadas después de la separación y que constituyen el residuo respectivo en los compuestos de fórmula I son:

65

2H-1-benzopirano

3-metil-benzo-2-piranona

## ES 2 347 307 T3

8-(1,1-dimetiletil)-6-metil-benzopirona

4-metil-7-etoxi-cumarina

5 6-metil-2H-1-benzopirano.

Es una cuestión evidente de que no es posible proporcionar una lista completa de las cumarinas, alcoholes, aldehídos y cetonas activas que se generan como resultado de la separación deseada de los ésteres de ácido acrílico de fórmula I mediante luz UV y/o mediante temperaturas elevadas. Sin embargo, el experto en la materia es bastante consciente de aquellos alcoholes, aldehídos, cetonas y cumarinas que proporcionan los efectos organolépticos deseados, por ejemplo, fragancia, aroma y enmascaramiento del olor, efectos antimicrobiano y/o abrillantador.

Los compuestos de fórmula I se pueden utilizar preferentemente como odorantes y aromatizantes de liberación sostenida, pero también como agentes sostenidos para enmascarar o atenuar los olores no deseables o para proporcionar olores adicionales no presentes inicialmente en los productos de consumo, es decir, detergentes para ropa, suavizantes de tejidos, láminas suavizantes de tejidos, artículos de neceser y cosméticos, tales como protectores solares. Algunas aplicaciones adicionales son abrillantadores y agentes antimicrobianos sostenidos en los mismos productos. Los abrillantadores son especialmente útiles para la lana, rayón y poliamidas. Estos compuestos también son útiles para dar sabor y aroma a productos del tabaco, por ejemplo, cigarrillos.

La cantidad requerida para producir el efecto global deseado varía dependiendo de los compuestos concretos de fórmula I elegidos, el producto en el que se utilizará, y el efecto concreto deseado.

Por ejemplo, dependiendo de la selección y la concentración del compuesto elegido, cuando un compuesto de fórmula I se añade de manera individual o como una mezcla, por ejemplo, a una composición de producto de lavado en niveles que varían desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 10% en peso, se libera una cumarina y si se desea un alcohol o aldehído o cetona odoríferos en una cantidad organolépticamente eficaz cuando se utiliza el producto. Este odorante u odorantes recién formados sirven para potenciar el olor de la fragancia. Dependiendo del compuesto de fórmula I, se puede liberar un agente antimicrobiano o un abrillantador. Dependiendo de la selección y la concentración, la adición de los compuestos I, de manera individual o como una mezcla, a tabaco en cigarrillos en niveles que varían desde aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 50.000 ppm, tiende a potenciar el aroma a tabaco y/o enmascarar los olores del tabaco no deseables. Una propiedad importante de estos compuestos I es que el aromatizante u odorante están unidos covalentemente como un compuesto no volátil y el aromatizante u odorante se liberan sólo cuando el producto del tabaco se enciende y arde.

La adición de los compuestos de fórmula I de manera separada o como una mezcla en niveles que varían de manera adecuada desde aproximadamente 5 ppm hasta aproximadamente 50.000 ppm en peso sobre el medio que incluye el tabaco sirve para incorporar el odorante/aromatizante en el humo colateral del tabaco. De este modo se introducen los aromatizantes y/u odorantes transportados por el aire. Este odorante o aromatizante recién formado sirve para potenciar o enmascarar los olores del humo del tabaco dependiendo de la selección y niveles de utilización de los compuestos I.

Tal como es evidente a partir de la compilación anterior de alcoholes, aldehídos, cetonas y cumarinas, se puede generar una amplia gama de odorantes o aromatizantes conocidos o mezclas a partir de los precursores de la presente invención. Cuando se fabrican composiciones se pueden utilizar precursores de la presente invención según métodos conocidos por el perfumista, tales como, por ejemplo, de W.A. Poucher, *Perfumes, Cosmetics, Soaps* ("Perfumes, Cosméticos, Jabones"), 2, 7ª Edición, Chapman y Hall, Londres 1974. Los agentes blanqueadores fluorescentes se pueden añadir de la misma manera.

Los compuestos de fórmula I se pueden preparar utilizando métodos estándar conocidos por un técnico químico. Los métodos apropiados se indican en los ejemplos.

### 55 Ejemplo 1

#### *Éster etílico del ácido (E)-3-(2-Hidroxi-fenil)-2-metil-acrílico*

A una solución de 75,0 g de (carbetoxietiliden)trifenil fosforano en 350 ml de tolueno, se añadió gota a gota 23,2 g de salicilaldehído a 20°C mientras se enfría en un baño de hielo. Después de agitar a temperatura ambiente durante 90 minutos, se diluyó la mezcla de reacción con tolueno y se lavó hasta la neutralidad con agua. La fase orgánica se secó, se filtró y se evaporó hasta sequedad. El aceite amarillo resultante se purificó mediante cromatografía para producir 35,5 g de un sólido incoloro.

65 RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,82 (s, 1H), 7,30-6,85 (m, 4H), 6,6 (s, OH), 4,35-4,17 (q, 2H), 2,04 (s, 3H), 1,40-1,28 (t, 3H).

## ES 2 347 307 T3

### Ejemplo 5

#### *Éster 3,7 dimetil-6-octenílico del ácido (E)-3-(2-Hidroxi-fenil)-2-metil-acrílico*

5 Se puso a reflujo una solución de 6,0 g de ácido (E)-3-(2-hidroxi-fenil)-2-metilacrílico, 5,3 g de citrónelol y 1 g de ácido p-toluensulfónico en 150 ml de ciclohexano durante 6,5 horas utilizando un separador del agua. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción, se diluyó con hexano y se lavó hasta la neutralidad con bicarbonato sódico saturado y agua. La fase orgánica se secó, se filtró y se evaporó hasta sequedad. El aceite amarillo resultante se purificó mediante cromatografía para producir 6,45 g de un aceite incoloro.

10 RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7,80 (s, 1H), 7,38-6,83 (m, 4H), 6,4 (s, OH), 5,09 (t, 1H) 4,25 (t, 2H), 2,10-1,90 (m, 5H), 1,88-1,08 (m, 11H), 0,93 (d, 3H).

### 15 Ejemplo 6

#### *Éster fenetílico del ácido (E)-3-(2-Hidroxi-fenil)-2-metil-acrílico*

20 Según el mismo procedimiento del Ejemplo 1, se preparó el éster fenetílico del ácido (E)-3-(2-hidroxi-fenil)-2-metil-acrílico a partir del ácido 3-(2-hidroxi-fenil)-2-metil-acrílico, fenil etil alcohol y ácido p-toluensulfónico.

Los compuestos del ejemplo 1 producen después de la separación de una cumarina organoléptica, las cumarinas organolépticas de los Ejemplos 5 y 6.

### 25 Ejemplo 8

#### *Éster 9-decenílico del ácido (E)-3-(2-Hidroxi-fenil)-acrílico*

30 Se calentó hasta 150°C una mezcla de 5,0 g del éster etílico del ácido 3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico, 6,1 g de 9-decen-1-ol y 1,0 g de tetraisopropil-ortotitanato extrayendo el etanol formado. Después de agitar durante 2,5 horas a esta temperatura, la mezcla de reacción se enfrió, se diluyó con éter y se lavó con una solución saturada de cloruro sódico. La fase orgánica se secó y se evaporó hasta sequedad. El aceite resultante se destiló mediante Kugelrohr, se cristalizó y se recristalizó para producir 1,69 g de cristales incoloros.

35 RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8,11-7,96 (d, 1H), 7,55-7,40 (d, 1H), 7,32-7,15 (m, 1H), 6,99-6,72 (m, 2H), 6,71-6,57 (d, 1H), 5,93-5,69 (m, 1H), 5,07-4,88 (m, 2H), 4,31-4,15 (t, 2H), 2,12-1,93 (m, 2H), 1,85-1,55 (m, 2H), 1,54-1,15 (m, 10H) ppm.

#### 40 *Éster 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-2-butenílico del ácido (E)-3-(2-Hidroxi-fenil)-acrílico*

Según el mismo procedimiento, se preparó el éster 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-2-butenílico del ácido 3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico a partir del éster etílico del ácido 3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico, 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol y tetraisopropil-o-titanato.

#### 45 *Éster 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-2-butenil del ácido (E)-3-(2-Hidroxi-5-metil-fenil)-acrílico*

Según el mismo procedimiento, se preparó el éster 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-2-butenílico del ácido 3-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-acrílico a partir del éster etílico del ácido 3-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-acrílico, 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol y tetraisopropil-o-titanato.

#### 50 *Éster 3-metil-5-fenil-pentílico del ácido (E)-3-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-acrílico*

55 Según el mismo procedimiento, se preparó el éster 3-metil-5-fenil-pentílico del ácido 3-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-acrílico a partir del éster etílico del ácido 3-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-acrílico, 3-metil-5-fenil-pentanol y tetraisopropil-o-titanato.

#### *Éster 9-decenílico del ácido (E)-3-(4-dietilamino-2-hidroxi-fenil)-2-butenico*

60 Según el mismo procedimiento, se preparó el éster 9-decenílico del ácido 3-(4-dietilamino-2-hidroxi-fenil)-2-butenico a partir del éster etílico del ácido 3-(4-dietilamino-2-hidroxi-fenil)-2-butenico, 9-decen-1-ol y tetraisopropil-otitanato.

65

## ES 2 347 307 T3

### *Éster 3-metil-5-fenil-pentílico del ácido (E)-3-(4-dietilamino-2-hidroxi-fenil)-2-butenicoico*

Según el mismo procedimiento, se preparó el éster 3-metil-5-fenilpentílico del ácido 3-(4-dietilamino-2-hidroxi-fenil)-2-butenicoico a partir del éster etílico del ácido 3-(4-dietilamino-2-hidroxi-fenil)-2-butenicoico, 3-metil-5-fenilpentanol y tetraisopropil-o-titanato.

### Ejemplo 9

#### 10 *Éster tert-butil-dimetil-silílico del ácido 3-[2-(tert-butil-dimetil-silaniloxi)-fenil]-acrílico*

A una solución de 5,0 g del ácido (E)-3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico y 4,6 g de imidazol en 100 ml de DMF se añadió a temperatura ambiente una solución de 10,1 g de TBDMS-Cl. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche, se vertió sobre 200 ml de agua fría y se extrajo 3 veces con 150 ml de MTBE. Las fases orgánicas combinadas se secaron (MgSO<sub>4</sub>) y se evaporó hasta sequedad. El aceite resultante se secó a 0,08 Torr/120-170°C para eliminar el exceso de TBDMS-Cl para producir 11,4 g del éster tert-butil-dimetil-silílico del ácido 3-[2-(tert-butil-dimetil-silaniloxi)-fenil]-acrílico como un aceite amarillento.

20 RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7,96 (d, 1H), 7,52 (dd, 1H), 7,23 (m, 1H), 6,94 (m, 1H), 6,82 (dd, 1H), 6,37 (d, 1H), 1,00 (s, 9H), 0,97 (s, 9H), 0,32 (s, 6H), 0,22 (s, 6H).

### Ejemplo 10

#### 25 *Cloruro de 3-[2-(tert-butil-dimetil-silaniloxi)-fenil]-acriloilo*

A una solución fría a 0°C de 6,3 g del éster tert-butil-dimetilsilílico del ácido 3-[2-(tert-butil-dimetil-silaniloxi)-fenil]-acrílico y 8 gotas de DMF en 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se añadieron 2,0 ml de cloruro de oxalilo. Después de la adición completa, se dejó calentar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se continuó la agitación durante 60 horas. La mezcla de reacción se filtró, se evaporó hasta sequedad y se recogió en TMBE. La solución se enfrió en el frigorífico durante toda la noche, se filtró y se evaporó para producir 4,4 g del cloruro de 3-[2-(tert-butil-dimetil-silaniloxi)-fenil]-acriloilo.

35 RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8,28 (d, 1H), 7,55 (dd, 1H), 7,35 (m, 1H), 7,01 (m, 1H), 6,87 (dd, 1H), 6,63 (d, 1H), 1,04 (s, 9H), 0,26 (s, 6H).

### Ejemplo 11

#### 40 *Éster 3-(3-isopropil-fenil)-1-butenílico del ácido 3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico*

A una suspensión de 0,72 g de NaH (55% en aceite), lavado previamente con hexano, en 22,5 ml de THF se añadieron 1,67 ml de tert-butanol durante un periodo de 12 minutos. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1,25 horas, se enfrió a continuación hasta -15°C y se añadieron lentamente 2,85 g de 3-(3-isopropil-fenil)-butanal (Florhydral). Se continuó la agitación durante 45 minutos y, a continuación, se añadió esta solución de enolato fría a través de una cánula de teflón a una solución fría a -5°C de 4,44 g de cloruro de 3-[2-(tert-butil-dimetil-silaniloxi)-fenil]-acriloilo en 7,5 ml de THF. Después de completar la adición se continuó la agitación a -5°C durante 1 hora, la mezcla de reacción se desactivó con 80 ml de agua/40 ml de solución saturada de cloruro sódico y se extrajo con MTBE. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua/ solución saturada de cloruro sódico 2:1, se secaron (MgSO<sub>4</sub>) y se evaporaron hasta sequedad para producir 6,65 g del éster 3-(3-isopropil-fenil)-1-butenílico del ácido 3-[2-(tert-butil-dimetil-silaniloxi)-fenil]-acrílico crudo como un aceite amarillento viscoso.

A una solución fría a 0°C de 6,2 g de este aceite en 70 ml de THF se añadieron lentamente 13,7 ml de una solución TBAF/THF 1 M. La mezcla de reacción se agitó a 0°C durante 1,5 horas, se vertió sobre 200 ml de H<sub>2</sub>O y se extrajo tres veces con 150 ml de MTBE. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con una solución saturada de cloruro sódico, se secaron (MgSO<sub>4</sub>) y se evaporaron hasta sequedad. El aceite resultante se purificó mediante cromatografía para producir 2,64 g del éster 3-(3-isopropil-fenil)-1-butenílico del ácido 3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico en forma de un aceite amarillento.

60 RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8,12 y 8,01 (d, 1H), 7,50-6,80 (m, 10H), 6,66 y 6,56 (d, 1H), 5,75 y 5,13 (m, 1H), 4,13 (m, CH), 3,53 (m, CH), 2,89 (m, CH), 1,42 (d, 3H), 1,25 (d, 6H).

65

## ES 2 347 307 T3

### Ejemplo 13

#### *Éster 1-etoxi-3-(3-isopropil-fenil)-butílico del ácido (E)-3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico*

5 Se calentó a reflujo y se agitó durante 16 horas una solución de 6,5 g del ácido (E)-3-[2-(tert-butil-dimetil-silanoxi)-fenil]-acrílico y 5,5 g de 1-(3-etoxi-1-metil-alil)-3-isopropil-benceno, accesible a partir de 3-(3-isopropil-fenil)-butiraldehído a través de un procedimiento de dos etapas según P.D. Bartlett y A.A. Frimer, Heterocycles (“Heterociclos”) 11, 419-435, (1978), en 25 ml de tolueno. Después de la concentración, la mezcla de reacción se purificó mediante una cromatografía flash (“en columna rápida”) para producir 7,5 g de intermedio éster 1-etoxi-3-(3-isopropil-fenil)-butílico del ácido (E)-3-[2-(tert-butil-dimetil-silanoxi)-fenil]-acrílico como un aceite amarillo pálido. Éste se disolvió en 50 mL de THF y se trató a 0°C con 4,7 g de TBAF•3H<sub>2</sub>O. Después de 20 minutos, la mezcla se concentró y la purificación mediante una cromatografía flash (“en columna rápida”) produjo 2,2 g del éster del título (una mezcla de diastereoisómeros) como un aceite amarillo pálido.

15 RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ 8,12 y 8,08 (d, 1H), 7,47 (dt, 1H), 7,35 (br s, 1H), 7,31-7,18 (m, 2H), 7,12-6,98 (m, 3H), 6,92 (dt, 1H), 6,83 (dd, 1H), 6,68 y 6,61 (d, 1H), 5,96 y 5,77 (dd, 1H), 3,82-3,65 (m, 1H), 3,63-3,40 (m, 1H), 3,05-2,77 (m, 2H), 2,22-1,95 (m, 2H) y 1,38-1,12 (m, 12H).

### 20 Ejemplo 14

#### *Éster 3-(4-tert-butilfenil)-1-etoxi-propílico del ácido (E)-3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico*

25 Se agitó a 0°C durante 4 h y a temperatura ambiente durante 14 h una solución de 3,1 g del ácido (E)-3-[2-(tert-butil-dimetil-silanoxi)-fenil]-acrílico, 3,0 g de 1-tert-butil-4-(3-etoxi-2-metil-alil)-benceno, accesible a partir de 3-(4-tert-butil-fenil)-2-metil-propionaldehído a través de un procedimiento de dos etapas según P.D. Bartlett y A.A. Frimer, Heterocycles (“Heterociclos”) 11, 419-435, (1978), y 20 mg de p-TSA en 25 ml de tolueno. La mezcla de reacción se dividió entre carbonato sódico saturado y hexano y la fase orgánica se lavó con una solución saturada de cloruro sódico, se secó sobre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se evaporó hasta sequedad para producir 5,3 g del intermedio crudo éster 3-(4-tert-butil-fenil)-1-etoxipropílico del ácido (E)-3-[2-(tert-butil-dimetil-silanoxi)-fenil]-acrílico como un aceite amarillo pálido. Éste se disolvió en 20 mL de THF y se trató a 0°C con 3,2 g de TBAF•3H<sub>2</sub>O sólido. Después de 30 minutos, la mezcla se concentró y la purificación mediante una cromatografía flash (“en columna rápida”) repetida produjo 1,2 g del éster del título (una mezcla de diastereoisómeros) como un aceite amarillo pálido.

35 RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ 8,17 y 8,13 (d, 1H), 7,50 (ddd, 1H), 7,36-7,18 (m, 4H), 7,11 (br dd, 2H), 6,98-6,83 (m, 2H), 6,73 y 6,69 (d, 1H), 5,94 (t, 1H), 3,92-3,70 (m, 1H), 3,71-3,54 (m, 1H), 3,05-2,81 (m, 1H), 2,52-2,34 (m, 1H), 2,30-2,12 (m, 1H) y 1,31 (s, 9H), 1,33-1,20 (m, 3H), 0,97 y 0,90 (t, 3H).

### 40 Ejemplo 15

Se lavó una prenda de prueba con detergente al que se había añadido uno o más de los precursores de los Ejemplos 1-8, 11, 13 y 14. A continuación, la prenda se secó en línea. La prenda secada a la luz solar presentaba una nota de fragancia distintiva según se determinó por un panel entrenado. En cambio, la prenda secada sin luz solar era olfativamente neutra.

### Ejemplo 16

50 Se lavó una prenda de prueba con detergente y, a continuación, se añadió al ciclo de enjuague un suavizante para tejidos, que contenía uno o más de los precursores de los Ejemplos 1-8, 11, 13 y 14. A continuación, la prenda se secó en línea. La prenda secada a la luz solar presentaba una nota de fragancia distintiva según se determinó por un panel entrenado. En cambio, la prenda secada sin luz solar era olfativamente neutra.

### 55 Ejemplo 17

Se aplicó una solución al 1% de uno o más de los productos de los Ejemplos 1-8, 11, 13 y 14 en etanol a papel para cigarrillo para producir niveles de 5-50.000 ppm de cada aromatizante. El papel se incorporó en los cigarrillos y, después de quemarse, se liberó un olor de fragancia.

65

## ES 2 347 307 T3

### Ejemplo 18

Se preparó una loción de protector solar aceite/agua de amplio espectro (UV-A y UV-B) con 0,5%.

#### 5      Parte A

Receta:	Compuesto	Nombre químico
10      2	PARSOL MCX	Metoxicinamato de octilo
3	PARSOL 1789	4-4-butil-4'metoxi-dibenzoil metano
15      12	Cétiol LC	Coco-caprilato/caprato
4	Dermol 185	Neopentanoato de Isostearilo
0,25	Monoestearato de dietilenglicol	PEG-2-estearato
20      1	Alcohol cetílico	Alcohol cetílico
0,25	MPOB/PPOB	Metil-propilparabeno
25      0,1	EDTA BD	Sal sódica de EDTA
1	Amphisol DEA (Giv.)	Cetilfosfato de dietanolamina

#### 30      Parte B

20	Permulene TR-1 (+ )	Acrilato alquilacrilato C10-C30
35      50,1	Agua desionizada	Agua desionizada
5	Propilenglicol	1,2-propanodiol
0,8	KOH (10 )	Hidróxido de potasio
40	La parte A se calentó en un reactor hasta 85 C	

La parte B se añadió lentamente durante 10 minutos, seguido de la adición de KOH y 0,5% del producto del Ejemplo 5. A continuación, la emulsión se enfrió y desgasificó.

45

50

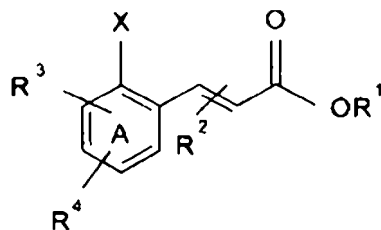
55

60

65

## REIVINDICACIONES

## 1. Compuestos de fórmula I



en la que

A es un anillo benceno,

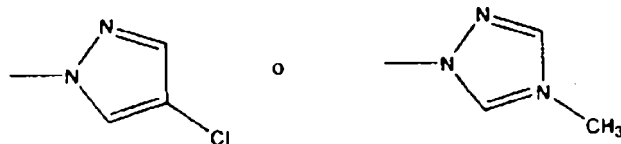
R<sup>1</sup> es un residuo de hidrocarburo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado, alicíclico o aromático, o

R<sup>1</sup> es un residuo hidrocarburo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado, alicíclico o aromático, que contiene uno o más átomos de O y/o átomos de N y/o grupos C(O) y/o grupos alcoxi, o

R<sup>1</sup> es un residuo de hidrocarburo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado, alicíclico o aromático sustituido por un sustituyente iónico de fórmula N(R<sup>5</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, en la que R<sup>5</sup> es el residuo de un grupo alquilo con 1 a 30 átomos de carbono;

R<sup>2</sup> en las posiciones 2 ó 3 es metilo, o

R<sup>2</sup> en las posiciones 2 ó 3 es un residuo heterocíclico sustituido de fórmula



R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan hidrógeno, un residuo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, un residuo heterocíclico de cinco miembros que contiene átomos de N y/o átomos de O, un residuo heterocíclico de cinco miembros sustituido por sustituyentes alifáticos y/o aromáticos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, u -OH,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes,

X representa -OH o NHR<sup>6</sup>, en el que R<sup>6</sup> es hidrógeno, un hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado, o un residuo aromático o heterocíclico,

y el doble enlace acrílico es de configuración E.

2. Compuestos, según la reivindicación 1, en los que R<sup>1</sup> es el residuo de un alcohol olfativo de fórmula R<sup>1</sup>OH.

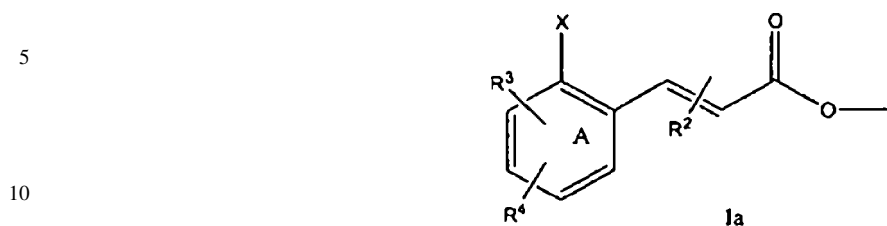
3. Compuestos, según la reivindicación 1, en los que R<sup>1</sup> es el residuo de la forma enol de un aldehído olfativo de fórmula R<sup>1</sup>HO.

4. Compuestos, según la reivindicación 1, en los que R<sup>1</sup> es el residuo de la forma enol de una cetona olfativa de fórmula R<sup>1</sup>O.

5. Compuestos, según la reivindicación 1, en los que R<sup>1</sup> es un residuo de hidrocarburo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> seleccionado entre un residuo alquilo, alqueno, arilalquilo que tienen un residuo 1-alcoxi, 1-ariloxi o 1-arilalcoxi.

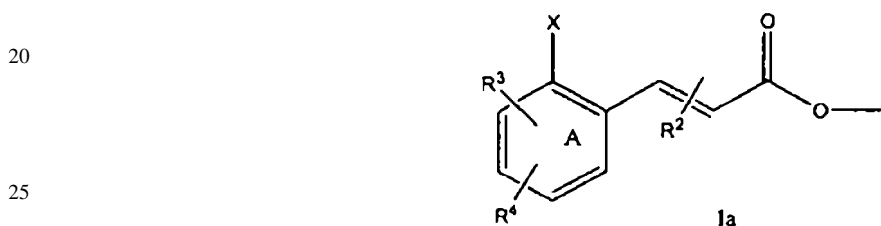
## ES 2 347 307 T3

6. Compuestos, según una de las reivindicaciones anteriores, en los que el residuo de fórmula Ia



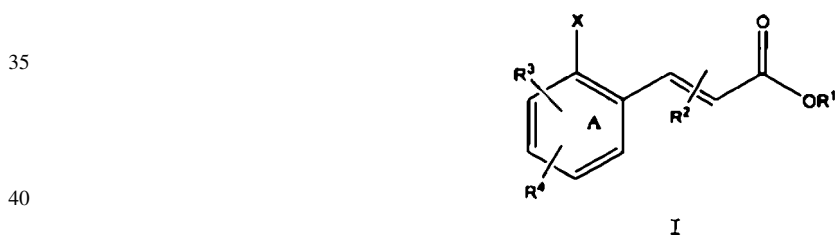
es el precursor para cumarinas de fragancia.

15 7. Compuestos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que R<sup>1</sup> es el residuo de un alcohol, aldehído o cetona olfativos y el residuo de fórmula Ia



es el precursor para una cumarina de fragancia.

30 8. Utilización de compuestos de fórmula I



en la que

45 A es un anillo benceno,

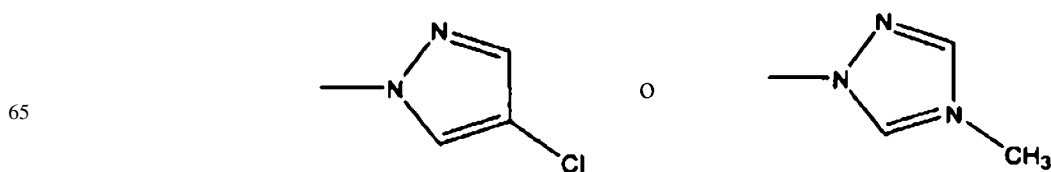
R<sup>1</sup> es un residuo de hidrocarburo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado, alicíclico o aromático, o

50 R<sup>1</sup> es un residuo hidrocarburo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado, alicíclico o aromático, que contiene uno o más átomos de O y/o átomos de N y/o grupos C(O) y/o grupos alcoxi, o

55 R<sup>1</sup> es un residuo de hidrocarburo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado, alicíclico o aromático sustituido por un sustituyente iónico de fórmula N(R<sup>5</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, en la que R<sup>5</sup> es el residuo de un grupo alquilo con 1 a 30 átomos de carbono;

R<sup>2</sup> en las posiciones 2 ó 3 es metilo, o

60 R<sup>2</sup> en las posiciones 2 ó 3 es un residuo heterocíclico sustituido de fórmula



## ES 2 347 307 T3

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan hidrógeno, un residuo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, un residuo heterocíclico de cinco miembros que contiene átomos de N y/o átomos de O, un residuo heterocíclico de cinco miembros sustituido por sustituyentes alifáticos y/o aromáticos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, u -OH,

5 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes,

X representa -OH o NHR<sup>6</sup>, en el que R<sup>6</sup> es hidrógeno, un hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado, o un residuo aromático o heterocíclico,

10 y el doble enlace acrílico es de configuración E,

incluyendo aquellos compuestos de fórmula I en los que R<sup>2</sup> es hidrógeno y aquellos compuestos en los que R<sup>1</sup> es el residuo de un alcohol R<sup>1</sup>OH seleccionado del grupo que consiste en alcohol amílico, alcohol hexílico, alcohol 2-hexílico, alcohol heptílico, alcohol octílico, alcohol nonílico, 3-metil-2-buten-1-ol, 3-metil-1-pentanol, cis-3-hexenol, cis-4-hexenol, 3,5,5-trimetil-hexanol, 1-octen-3-ol, cis-6-nonanol, 2,6-nonadien-1-ol, alcohol bencílico, 1-fenil-etanol, 2-fenil-etanol, 2-fenil-propanol, 3-fenil-propanol, 2-(2-metilfenil)-etanol, 2-fenoxi-etanol, 2-metoxi-4-metil-fenol, 4-metil-fenol, alcohol anísico, alcohol p-tolílico, alcohol cinámico, vanilina, etil vanilina, 4-isopropil-ciclohexanol, 3,3,5-trimetilciclohexanol, 2-ciclohexil-propanol y 2,6-dimetil-2-heptanol; o

20 R<sup>1</sup> es el residuo de la forma enólica de un aldehído R<sup>1</sup>HO seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 1-carboxaldehído-2,4-dimetil-3-ciclohexeno, 3,5,5-trimetil-hexanal, heptanal, octanal, nonanal, 3,5,5-trimetilhexanal, 2-fenil-propanal, 4-metil-fenil-acetaldehído y

2,3,5,5,-tetrametil-hexanal;

25 como precursores para generar cumarinas de fórmula II



45 y un segundo compuesto seleccionado entre R<sup>1</sup>OH, R<sup>1</sup>HOy R<sup>1</sup>O, en la que X<sub>1</sub> es O ó NR<sup>6</sup>; y

A y R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> tienen el mismo significado proporcionado para los compuestos de fórmula I.

9. Utilización, según la reivindicación 8, en productos de lavado.

50 10. Utilización, según la reivindicación 8, en productos de tabaco.

11. Utilización, según la reivindicación 8, en productos cosméticos y para neceser.

55 12. Compuesto seleccionado entre éster 3,7 dimetil-6-octenílico del ácido (E)-3-(2-hidroxi-fenil)-2-metil-acrílico, éster fenílico del ácido (E)-3-(2-hidroxi-fenil)-2-metil-acrílico, éster 9-decenílico del ácido (E)-3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico, éster 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-2-butenílico del ácido (E)-3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico, éster 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-2-butenílico del ácido (E)-3-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-acrílico, éster 3-metil-5-fenilpentílico del ácido (E)-3-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-acrílico, éster 9-decenílico del ácido (E)-3-(4-Dietilamino-2-hidroxi-fenil)-2-butenílico, éster 3-metil-5-fenil-pentílico del ácido (E)-3-(4-dietilamino-2-hidroxi-fenil)-2-butenílico, éster 3-(3-isopropilfenil)-1-butenílico del ácido 3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico, éster 1-etoxi-3-(3-isopropil-fenil)-butílico del ácido (E)-3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico y éster 3-(4-tert-butil-fenil)-1-etoxi-propílico del ácido (E)-3-(2-hidroxi-fenil)-acrílico.

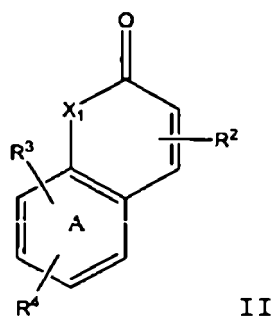
65

## 13. Método para generar cumarinas de fórmula II

5

10

15



II

20

and a selected olfactory compound among R<sup>1</sup>OH, R<sup>1</sup>HO and R<sup>1</sup>O, in which X<sub>1</sub>, A and R<sub>1</sub> and R<sub>4</sub> have the same meaning as provided in claim 8, **characterized** because a compound of formula I as defined in claim 8 is exposed to UV light or high temperature.

25

30

35

40

45

50

55

60

65