

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 099**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00	(2006.01)
C07C 33/02	(2006.01)
C07C 29/143	(2006.01)
C07C 31/125	(2006.01)
C07C 33/025	(2006.01)
A23L 27/20	(2006.01)
C07C 45/45	(2006.01)
C07C 45/62	(2006.01)
C07C 45/68	(2006.01)
A23L 27/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2019 PCT/EP2019/063358**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2019 WO19228903**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2019 E 19725197 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2024 EP 3802757**

54 Título: **Alcoholes secundarios odorantes y sus composiciones**

30 Prioridad:

31.05.2018 IN 201821020411
25.07.2018 EP 18185509

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2024

73 Titular/es:

S H KELKAR AND COMPANY LIMITED (100.0%)
LBS Marg,Mulund West
Mumbai, Maharashtra 400 080, IN

72 Inventor/es:

DOSZCZAK, LESZEK;
CHAUDHARI, NITESH;
KAPSE, RAJU y
POST, FREDDY

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 989 099 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

Alcoholes secundarios odorantes y sus composiciones

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una nueva clase de alcoholes olorosos que son útiles como materiales de fragancia o sabor, en particular para proporcionar notas olfativas naturales de pino con un perfil oloroso complejo a composiciones de perfume, aroma o desodorización/enmascaramiento y también para conferir a dichas composiciones una o más de las siguientes ventajas/propiedades: propiedades de efecto refrescante similares al mentol pero con una impresión más natural, alta difusividad y/o solubilidad. La presente invención también se refiere a composiciones aromáticas, saborizantes y/o desodorizantes/enmascarantes que comprenden dichas nuevas clases de alcoholes odorantes. La presente invención se refiere además a dichos odorantes que pueden utilizarse en las nuevas composiciones de fragancia, sabor y/o desodorizantes/enmascarantes de la presente invención. La presente invención también se refiere a un método para la producción de dichos odorantes/compuestos y de las correspondientes composiciones de fragancia, sabor y/o desodorizantes/enmascarantes que contienen dichos odorantes/compuestos.

20 Antecedentes de la invención

La industria de la perfumería y/o la industria de los aromas utilizan principalmente moléculas sintéticas como materias primas. Especialmente, es deseable la introducción de nuevos odorantes/compuestos y/o de nuevas fragancias, sabores y/o composiciones desodorizantes/enmascarantes que contengan dichos odorantes/compuestos.

25 Para aplicaciones industriales resulta beneficioso que se puedan derivar varios productos de una materia prima o estructura básica. Resulta aún más beneficioso si la materia prima es exclusiva en ciertos aspectos. Los 2,3-dimetilbutenos (1) y (2) se utilizan casi exclusivamente para la producción de tetralinas sustituidas (3) y, en particular, en la producción de Tonalid (4).

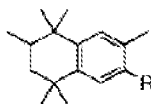
30



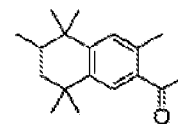
1



2



3



4

Por lo tanto, en el curso de sus actividades de investigación y desarrollo, los Solicitantes comenzaron a desarrollar productos basados en 2,3-dimetilbutenos (1) y (2) como materia(s) prima(s) para odorantes novedosos. Es una ventaja de una o más de las realizaciones de la presente invención que los odorantes/compuestos reivindicados derivados de 2,3-dimetilbutenos pueden impartir y/o acentuar notas olfativas particulares, en particular proporcionando notas olfativas naturales de pino con un perfil oloroso complejo a composiciones de fragancia, sabor y/o desodorización/enmascaramiento, y también conferir a dichas composiciones una o más de las siguientes ventajas/propiedades: propiedades de efecto refrescante similares al mentol pero con una impresión más natural, alta difusividad, y/o solubilidad.

El artículo de Haller y Bauer titulado "Methylation of isovaleronea" (Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, vol. 156, n°. 1, 28 de abril de 1913, páginas 1295-1298) divulga métodos para la metilación de la isovalerona. En las páginas 1297-1298, los autores describen la síntesis de 2,3,3,5,5,6-hexametilheptano-4-ona (tetrametilisovalerona). Dado que la tetrametilisovalerona recién sintetizada no formaba oximas ni semicarbazonas (en otras palabras, el compuesto no experimentaba las reacciones características para el análisis cualitativo de los compuestos carbonílicos utilizados en la época anterior a la disponibilidad de los métodos espectroscópicos), los autores decidieron reducir la cetona putativa a un alcohol que, al reaccionar con isocianato de fenilo, debería formar un feniluretano respectivo, demostrando así el éxito de la síntesis de la tetrametilisovalerona deseada. El alcohol intermedio sintetizado para fines analíticos (2,3,3,5,5,6-hexametilheptan-4-ol) exhibió un fuerte olor parecido al del borneol.

El artículo de Barbot et al. titulado "Action d'organometalliques alpha-Etileniques sur les esters ; Aplicaciones de la isomerización térmica de alcoholes zincicos a la preparación de alcoholes beta, beta'-dietilénicos" (Bulletin de la Societe Chimique de France, Societe Francaise de Chimie. París, Francia, n6, 1 de enero de 1989, páginas 864-871), divulga respectivamente 2,3,3,5,5,6-hexametilhepta-1,6-dien-4-ol y 2,3,3,6,7-pentametilocta-1,6-dien-4-ol obtenidos por doble adición de reactivos de Grignard a formiato de metilo.

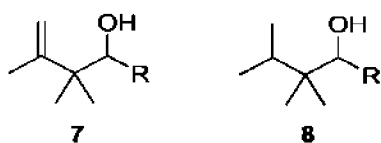
El artículo de Suzuki et al. titulado "Transition-Metal-Free Reductive Coupling of 1,3-Butadienes with Aldehydes Catalyzed by Dibutylidotin Hydride"(Organic Letters, vol. 19, n°19, 6 de octubre de 2017, páginas 5392-5394),

divulga 2,4,4,5-tetrametilhex-5-en-3-ol y 2,3,3,6-tetrametilhept-1-en-4-ol en el contexto de sus estudios sobre el acoplamiento de 1,3-dienos con aldehídos para realizar reacciones de acoplamiento sin el uso de catalizadores de metales de transición.

- 5 El artículo de Snider et al. titulado "Reacciones enicas de aldehídos catalizadas por cloruro de dimetilaluminio" (J. Am. Chem. Soc., 1982, 104 (2), pp 555-563), divulga 3,3,4-trimetilpent-4-en-2-ol y 2,3,3,6-tetrametilhept-1-en-4-ol obtenidos mediante reacciones enicas de aldehídos alifáticos y aromáticos mediadas por cloruro de dimetilaluminio. El artículo de Smith et al. divulga "3-Cloro-1-litiopropeno, un reactivo funcional de organolitio y sus reacciones con alquilboronatos para dar 3-alquilprop-1-en-3-oles", J. Org. Chem., 2013, 78 (18), págs. 9526-9531 divulga 4,4,5-trimetilhex-1-en-3-ol.
- 10

Compendio de la invención

- 15 Esta invención se refiere a alcoholes útiles en composiciones de fragancias, sabores y/o desodorizantes/enmascarantes en donde los alcoholes se seleccionan entre compuestos de fórmula (7) o de fórmula (8).



- 20 en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alqueno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono como se define en las reivindicaciones.

- En una realización, los compuestos de esta invención pueden ser quirales, por ejemplo, pueden presentarse como mezclas estereoisómeras, más específicamente como una mezcla de enantiómeros; isómero R, isómero S, una mezcla racémica y/o una mezcla no racémica de isómeros R y S y también pueden usarse ventajosamente en forma pura o como mezclas.
- 25

- En otra realización, los compuestos de esta invención en los que el grupo R es un alqueno pueden presentarse como mezclas isoméricas, más específicamente como isómero Z, isómero E y/o una mezcla de isómeros Z y E y también pueden usarse ventajosamente en forma pura o como mezclas.
- 30

Descripción detallada

- 35 El término "odorante" que caracteriza a los compuestos según la presente invención significa que en los seres humanos provoca una sensación de olor que es preferiblemente agradable; por lo tanto, se utiliza convencionalmente para perfumar artículos industriales y sanitarios, agentes de lavado, agentes de limpieza, productos de higiene personal, cosméticos y similares. A los efectos de la presente invención y de las reivindicaciones adjuntas, el término "odorante" incluye "sustancias aromáticas". Sustancias aromáticas es el término utilizado habitualmente para designar las sustancias que proporcionan olor y/o sabor a los alimentos.
- 40

Los compuestos alcohólicos de fórmula (7) o de fórmula (8) pueden usarse solos, como mezclas de los mismos o en combinación con un material base.

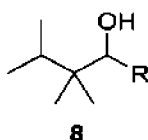
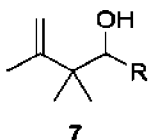
- 45 Tal como se utiliza en el presente documento, el «material de base» incluye todos los materiales de fragancia/sabor conocidos seleccionados de la amplia gama de productos naturales como: aceites esenciales, extractos, resinoideos o aislados y materiales sintéticos, como: hidrocarburos, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres y acetales, ésteres y lactonas, nitrilos, oximas o heterociclos, y/o en mezcla con uno o más ingredientes o excipientes/adyuvantes utilizados convencionalmente junto con los odorantes en composiciones de fragancia y/o sabor, por ejemplo: disolventes/diluyentes, estabilizantes, materiales portadores y otros agentes auxiliares de uso común en la técnica.
- 50

- Los compuestos de alcohol según la fórmula (7) o la fórmula (8) puede utilizarse en una amplia gama de aplicaciones de fragancias, por ejemplo, en cualquier campo de la perfumería fina y funcional, como perfumes, productos para el cuidado del aire, productos para el hogar, productos para la colada, productos para el cuidado corporal y cosméticos. Los compuestos se pueden emplear en cantidades muy variables, dependiendo de la aplicación específica y de la naturaleza y cantidad de otros ingredientes odorantes.
- 55

- Según una realización preferida de la invención, la composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascarante según la presente invención contiene al menos un compuesto alcohólico según la fórmula (7) o la fórmula (8) como se ha descrito anteriormente, en cantidades comprendidas entre 0,00001 y 99,9 % en peso, por ejemplo entre 0,0001 y 95 % en peso, por ejemplo entre 0,001 y 25 % en peso,
- 60

preferiblemente entre 0,01 y 15 % en peso, más ventajosamente entre 0,1 a 10 % en peso, en particular entre 1 y 5 % en peso, en cada caso en relación con la totalidad de la composición.

- 5 Según una realización particularmente preferida de la invención, además del compuesto de fórmula (7) o de fórmula (8) según la presente invención, la composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascarante según la presente invención contiene odorantes adicionales, por ejemplo en una cantidad de 0,1 a 99,9 % en peso, preferiblemente 5-90 % en peso, en particular 15-70 % en peso, con relación a toda la composición de fragancia y/o sabor.
- 10 Los compuestos de fórmula (7) o de fórmula (8) como se describieron anteriormente en este documento se pueden emplear en una base de producto de consumo simplemente mezclando directamente al menos un compuesto de fórmula (7) o de fórmula (8), o una composición de fragancia que comprende dicho compuesto de fórmula (7) o de fórmula (8) con la base del producto de consumo; o pueden, en una etapa anterior, quedar atrapadas con un material de atrapamiento, por ejemplo, polímeros, cápsulas, microcápsulas y/o nanocápsulas, liposomas, formadores de película, absorbentes como carbón activo o zeolitas, oligosacáridos cíclicos, glicourils cíclicos, y mezclas de dos o más de ellos, o pueden estar unidos químicamente a sustratos, que están adaptados para liberar la molécula de fragancia tras la aplicación de un estímulo externo como luz, enzimas, aire, agua o similares, y después mezclarse con la base del producto de consumo.
- 20 Por lo tanto, la invención puede ser útil para métodos existentes de fabricación de una composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascarante, que comprende la incorporación de un compuesto de fórmula (7) o de fórmula (8), como ingrediente de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascarante, ya sea mezclando directamente el compuesto a la base del producto de consumo o mezclando una composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascarante que comprende dicho compuesto de fórmula (7) o de fórmula (8), que luego pueden mezclarse con una base de productos de consumo, utilizando técnicas y métodos convencionales. Mediante la adición de una cantidad olfativamente aceptable de al menos un compuesto de fórmula (7) o de fórmula (8) de la presente invención como se describió anteriormente, se pueden mejorar, potenciar y/o modificar las notas de olor de una base de producto de consumo.
- 25
- 30 La presente invención proporciona composiciones de fragancia, sabor y/o desodorizantes/enmascarantes que comprenden un alcohol seleccionado entre compuestos de fórmula (7) o de fórmula (8).



- 35 en donde para los compuestos de fórmula (7),

R es etilo, n-propilo,

- 40 n-butilo, s-butilo, t-butilo, 2-metilprop-1-en-2-ilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, n-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, vinilo, 1-propenilo, prop-1-en-2-ilo, alilo, 1-butenilo, 2-butenilo, but-3-en-2-ilo, 1-pentenilo, pent-2-en-1-ilo, pent-3-en-1-ilo, pent-4-en-1-ilo, pent-1-en-2-ilo, 2-pentenilo, pent-3-en-2-ilo, pent-4-en-2-ilo, pent-2-en-3-ilo, pent-1-en-3-ilo, 1-hexenilo, hex-2-en-1-ilo, hex-3-en-1-ilo, hex-4-en-1-ilo, hex-5-en-1-ilo, hex-1-en-2-ilo, 2-hexenilo, hex-3-en-2-ilo, hex-4-en-2-ilo, hex-5-en-2-ilo, 3-hexenilo, hex-1-en-3-ilo, hex-2-en-3-ilo, hex-3-en-3-ilo, hex-4-en-3-ilo, o hex-5-en-3-ilo,

- 45

y para los compuestos de fórmula (8),

- 50 R es etilo, n-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, i-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, n-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 1-propenilo, prop-1-en-2-ilo, alilo, 1-butenilo, 2-butenilo, but-3-en-2-ilo, 1-pentenilo, pent-2-en-1-ilo, pent-3-en-1-ilo, pent-4-en-1-ilo, pent-1-en-2-ilo, 2-pentenilo, pent-3-en-2-ilo, pent-4-en-2-ilo, pent-2-en-3-ilo, pent-1-en-3-ilo, 1-hexenilo, hex-2-en-1-ilo, hex-3-en-1-ilo, hex-4-en-1-ilo, hex-5-en-1-ilo, hex-1-en-2-ilo, 2-hexenilo, hex-3-en-2-ilo, hex-4-en-2-ilo, hex-5-en-2-ilo, 3-hexenilo, hex-1-en-3-ilo, hex-2-en-3-ilo, hex-3-en-3-ilo, hex-4-en-3-ilo o hex-5-en-3-ilo.

- 55 En una realización según la presente invención, la composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascaradora comprende el compuesto de fórmula (7) o de fórmula (8) que se selecciona de cualquiera de los compuestos nombrados o dibujados en la siguiente tabla.

Estructura	Nombre químico
------------	----------------

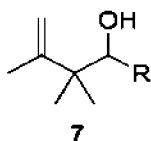
	4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ol
	4,4,5-trimetilhexan-3-ol
	2,3,3-trimetilhept-1-en-4-ol
	2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ol
	2,3,3-trimetiloct-1-en-4-ol
	2,3,3-trimetiloctan-4-ol
	2,3,3-trimethylnon-1-en-4-ol
	2,3,3-trimethylnonan-4-ol
	2,3,3,5-tetrametilhept-1-en-4-ol

y/o una mezcla de dos o más de dichos compuestos.

- Los solicitantes también han descubierto que, desde una perspectiva olfativa, los compuestos de fórmula (7) o de fórmula (8) tienen un perfil de pino claramente natural que se presta directamente a su uso en composiciones herbáceas, aromáticas y cítricas sin un efecto «sintético». Los compuestos de fórmula (7) o de fórmula (8) aportan un frescor chispeante a las composiciones y presentan propiedades de efecto refrescante similares al mentol, pero con una impresión más natural. Por ejemplo, cuando se selecciona R como etilo en el compuesto (7), los solicitantes han descubierto que, desde una perspectiva olfativa, el compuesto tiene una calidad natural distintiva que recuerda al aceite de aguja de abeto y al aceite de menta combinados, junto con una sensación refrescante. Además, en comparación con otros olores como por ejemplo el borneol, este compuesto tiene una mayor difusividad, lo que aumenta aún más el efecto natural.

Alcoholes

- 15 La presente invención también proporciona nuevos compuestos de fórmula (7) útiles en las composiciones perfumadas, aromáticas y/o desodorizantes/enmascarantes de la presente invención.



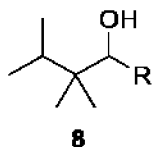
- 20 en donde R es

etilo, n-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, 2-metilprop-1-en-2-ilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, n-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, vinilo, 1-propenilo, prop-1-en-2-ilo, alilo, 1-butenilo, 2-butenilo, but-3-en-2-ilo, 1-pentenilo, pent-2-en-

1-ilo, pent-3-en-1-ilo, pent-4-en-1-ilo, pent-1-en-2-ilo, 2-pentenilo, pent-3-en-2-ilo, pent-4-en-2-ilo, pent-2-en-3-ilo, pent-1-en-3-ilo, 1-hexenilo, hex-2-en-1-ilo, hex-3-en-1-ilo, hex-4-en-1-ilo, hex-5-en-1-ilo, hex-1-en-2-ilo, 2-hexenilo, hex-3-en-2-ilo, hex-4-en-2-ilo, hex-5-en-2-ilo, 3-hexenilo, hex-1-en-3-ilo, hex-2-en-3-ilo, hex-3-en-3-ilo, hex-4-en-3-ilo o hex-5-en-3-ilo.

5

La presente invención también proporciona nuevos compuestos de fórmula **(8)** útiles en las composiciones perfumadas, aromáticas y/o desodorizantes/enmascarantes de la presente invención.



10

en donde R es

etilo, n-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, i-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, n-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 1-propenilo, prop-1-en-2-ilo, alilo, 1-butenilo, 2-butenilo, but-3-en-2-ilo, 1-pentenilo, pent-2-en-1-ilo, pent-3-en-1-ilo, pent-4-en-1-ilo, pent-1-en-2-ilo, 2-pentenilo, pent-3-en-2-ilo, pent-4-en-2-ilo, pent-2-en-3-ilo, pent-1-en-3-ilo, 1-hexenilo, hex-2-en-1-ilo, hex-3-en-1-ilo, hex-4-en-1-ilo, hex-5-en-1-ilo, hex-1-en-2-ilo, 2-hexenilo, hex-3-en-2-ilo, hex-4-en-2-ilo, hex-5-en-2-ilo, 3-hexenilo, hex-1-en-3-ilo, hex-2-en-3-ilo, hex-3-en-3-ilo, hex-4-en-3-ilo o hex-5-en-3-ilo.

15

20

En una realización según la presente invención, los nuevos compuestos de fórmula **(7)** y/o de fórmula **(8)** útiles en las composiciones perfumadas, aromáticas y/o desodorizantes/enmascarantes de la presente invención se seleccionan de cualquiera de los compuestos nombrados o dibujados en la siguiente tabla.

Estructura de alcoholes	Nombre químico
	4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ol
	4,4,5-trimetilhexan-3-ol
	2,3,3-trimetilhept-1-en-4-ol
	(E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ol
	2,3,3-trimetiloct-1-en-4-ol
	2,3,3-trimetiloctan-4-ol
	2,3,3-trimetilnon-1-en-4-ol
	2,3,3-trimetilnonan-4-ol
	2,3,3,5-tetrametilhept-1-en-4-ol

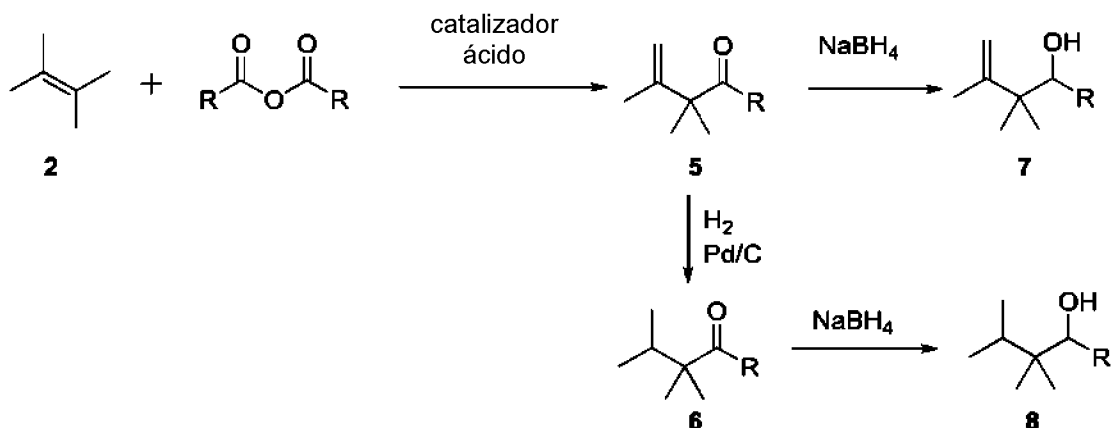
y/o una mezcla de dos o más de dichos compuestos.

25

Preparación

Los compuestos de fórmula (7) y/o de fórmula (8) se puede preparar ventajosamente a partir de 2,3-dimetilbuteno(s) mediante una secuencia de reacciones de acilación, hidrogenación opcional y reducción de carbonilo como se ilustra a continuación.

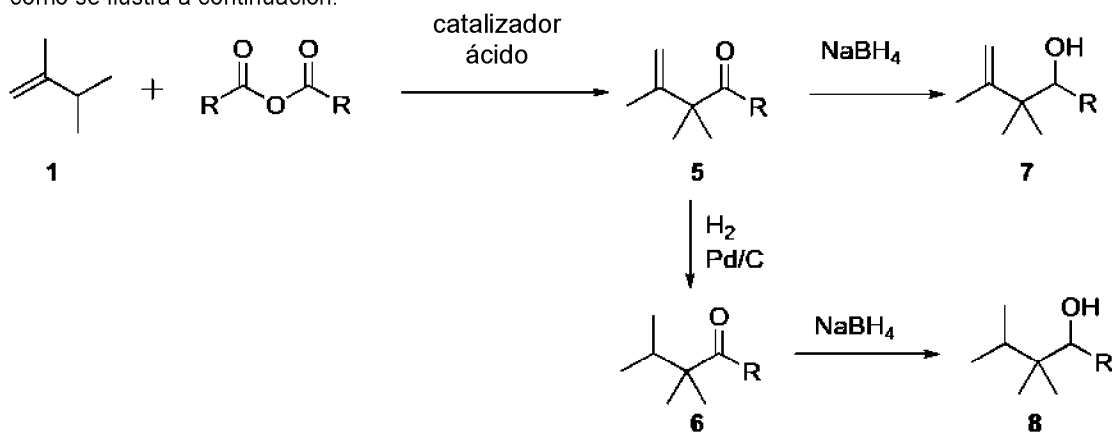
5



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alqueno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

10

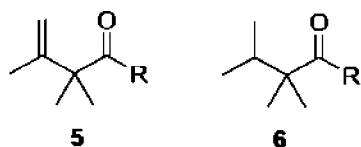
Los compuestos de fórmula (7) y/o de fórmula (8) puede prepararse ventajosamente a partir de 2,3-dimetilbut-1-en mediante una secuencia de reacciones de acilación, hidrogenación opcional y reducción de carbonilo como se ilustra a continuación.



15

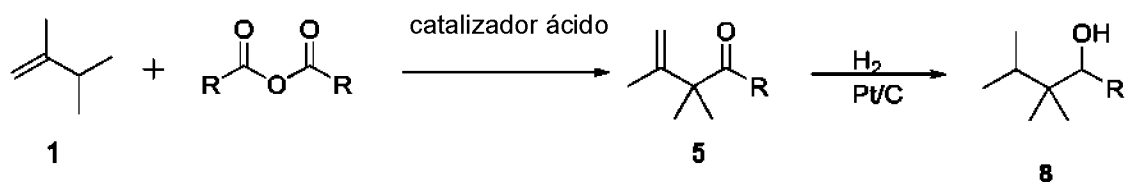
En una realización, el trimetilalquenol de fórmula (7) y el trimetilalcanol de fórmula (8) se pueden preparar ventajosamente a partir de las cetonas correspondientes 5 o 6 respectivamente reduciendo el grupo carbonilo de los compuestos de fórmula (5) o de fórmula (6). Se puede utilizar cualquier proceso de reducción de carbonilo apropiado. En una realización, se utiliza ventajosamente borohidruro de sodio en una mezcla de etanol y agua.

20

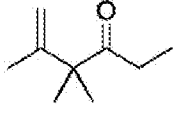
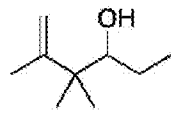
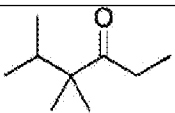
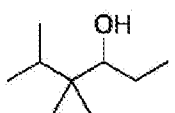
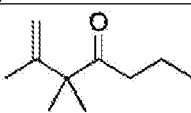
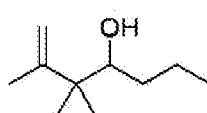
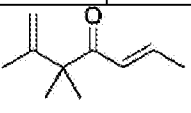
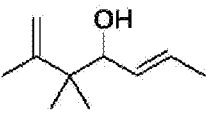
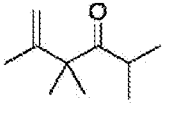
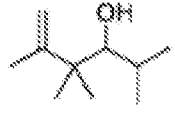
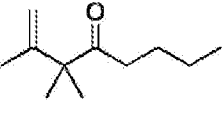
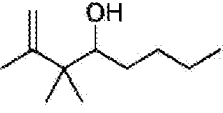
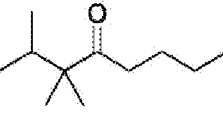
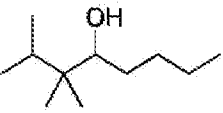
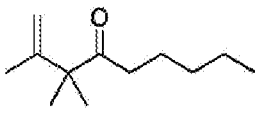
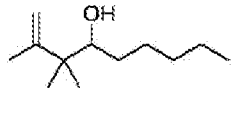
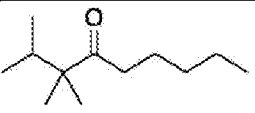
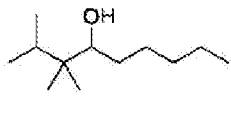


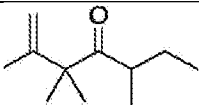
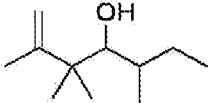
25

En otra realización, el alcohol trimetilado de fórmula (8) se puede preparar ventajosamente a partir de la cetona correspondiente 5 reduciendo directamente tanto el grupo carbonilo como el doble enlace de los compuestos de fórmula 5. Se puede utilizar cualquier proceso de reducción apropiado. En una realización, se puede utilizar ventajosamente hidrógeno en presencia de Pt/C .



La siguiente tabla ilustra las cetonas correspondientes mencionadas (identificadas como cetona "principal" en esta descripción y reivindicaciones adjuntas) representadas por la fórmula **5** o **6** general.

Cetonas correspondientes	Estructura de alcoholes	Nombre químico
 4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ona		4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ol
 4,4,5-trimetilhexan-3-ona		4,4,5-trimetilhexan-3-ol
 2,3,3-trimetilhept-1-en-4-ona		2,3,3-trimetilhept-1-en-4-ol
 (E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ona		(E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ol
 2,4,4,5-tetrametilhex-5-en-3-ona		2,4,4,5-tetrametilhex-5-en-3-ol
 2,3,3-trimetiloct-1-en-4-ona		2,3,3-trimetiloct-1-en-4-ol
 2,3,3-trimetiloctan-4-ona		2,3,3-trimetiloctan-4-ol
 2,3,3-trimetilnon-1-en-4-ona		2,3,3-trimetilnon-1-en-4-ol
 2,3,3-trimetilnonan-4-ona		2,3,3-trimetilnonan-4-ol

 <p>2,3,3,5-tetrametilhept-1-en-4-ona</p>		2,3,3,5-tetrametilhept-1-en-4-ol
--	---	----------------------------------

2,3-dimetilbutenos

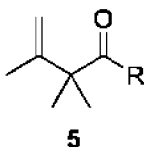
- 5 Los compuestos de 2,3-dimetilbutenos según la presente invención se pueden seleccionar entre 2,3-dimetil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno o una mezcla de los mismos; preferiblemente entre 2,3-dimetil-2-buteno o entre una mezcla de 2,3-dimetil-2-buteno y 2,3-dimetil-1-buteno.

Etapa opcional de isomerización

- 10 En una realización, se realiza preferiblemente una etapa de isomerización para convertir 2,3-dimetil-1-buteno en 2,3-dimetil-2-buteno. Esta etapa de isomerización se realiza preferiblemente, por ejemplo, cuando el material de partida es 2,3-dimetil-1-buteno o cuando el material de partida es una mezcla de 2,3-dimetil-2-buteno y 2,3-dimetil-1-buteno que tiene un contenido de 2,3-dimetil-1-buteno superior al contenido de 2,3-dimetil-2-buteno. Se puede utilizar cualquier proceso de isomerización de olefina apropiado; como ejemplos
15 ilustrativos y no restrictivos, se pueden utilizar ventajosamente procesos de isomerización catalizados por bases y/o ácidos. En una realización, se utiliza ventajosamente un catalizador ácido de resina de intercambio iónico, por ejemplo un catalizador Amberlyst en forma ácida.

Etapa de síntesis de acilación

- 20 Por lo tanto, en una realización, el o los 2,3-dimetilbuteno(s) se someten a una etapa de síntesis de acilación para formar las cetonas de fórmula (5) que se pueden representar mediante la siguiente fórmula

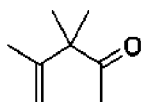


- 25 en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alqueno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

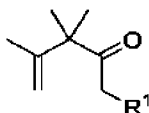
- 30 En una realización de la presente invención, el producto se obtiene haciendo reaccionar 2,3-dimetilbuteno(s) con anhídrido de acilo o cloruro de acilo, preferiblemente seguido de un tratamiento habitual (por ejemplo, lavado acuoso, eliminación de reactivos y/o disolventes no reaccionados y destilación). En una realización según la presente invención, R es etilo, n-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, 2-metilprop-1-en-2-ilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, n-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, vinilo, 1-propenilo, prop-1-en-2-ilo, alilo, 1-butenilo, 2-butenilo, but-3-en-2-ilo, 1-pentenilo, pent-2-en-1-ilo, pent-3-en-1-ilo, pent-4-en-1-ilo, pent-1-en-2-ilo, 2-pentenilo, pent-3-en-2-ilo, pent-4-en-2-ilo, pent-2-en-3-ilo, pent-1-en-3-ilo, 1-hexenilo, hex-2-en-1-ilo, hex-3-en-1-ilo, hex-4-en-1-ilo, hex-5-en-1-ilo, hex-1-en-2-ilo, 2-hexenilo, hex-3-en-2-ilo, hex-4-en-2-ilo, hex-5-en-2-ilo, 3-hexenilo, hex-1-en-3-ilo, hex-2-en-3-ilo, hex-3-en-3-ilo, hex-4-en-3-ilo o hex-5-en-3-ilo. Se puede utilizar cualquier proceso de acilación apropiado que conduzca a los compuestos de cetonas anteriores de fórmula (5); como ejemplos
35 ilustrativos y no restrictivos, la acilación se realiza en presencia de 2,3-dimetilbuteno(s) y un anhídrido de ácido carboxílico, por ejemplo anhídrido acético o anhídrido propiónico. Esta etapa del proceso puede realizarse ventajosamente en presencia de un catalizador ácido.

- 40 Esta etapa del proceso se puede realizar ventajosamente en presencia de un catalizador ácido de Lewis o Brønsted, por ejemplo cloruro de zinc, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, etc. Esta etapa del proceso puede realizarse ventajosamente ya sea pura o con el uso de un disolvente polar aprótico adecuado (por ejemplo, diclorometano).

- 50 En una realización, la etapa de acilación es seguida preferiblemente por una etapa de alquilación; por ejemplo, el/los 2,3-dimetilbuteno(s) se someten a una etapa de síntesis de acilación para formar los compuestos de cetona de alquilo inferior que luego se convierten en las cetonas de alquilo superior deseadas. En una realización de acuerdo con la presente invención, la etapa de acilación es seguida preferiblemente por una etapa de alquilación; por ejemplo, el(los) 2,3-dimetilbuteno(s) se someten a una etapa de síntesis de acilación para formar los compuestos de fórmula (5a) como se representa mediante la siguiente fórmula (5a, es decir,
55 donde R=CH₃)

**5a**

que luego se convierte en compuestos de fórmula **(5b)** como se representa mediante la siguiente fórmula

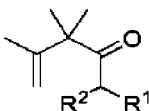
5 **5b**

en donde R¹ se selecciona entre un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo alquenilo que contiene solo un doble enlace carbono-carbono y que tiene hasta 5 átomos de carbono, o un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 5 átomos de carbono.

10

El compuesto de fórmula **(5b)** que se puede obtener ya sea sometiendo 2,3-dimetilbuteno(s) a una etapa de síntesis de acilación para formar directamente los compuestos de fórmula **(5b)** o sometiendo compuestos de fórmula **(5a)** a una etapa de alquilación se puede alquilar adicionalmente para formar el compuesto de fórmula **(5c)**.

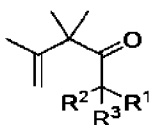
15

**5c**

en donde R¹ se selecciona de un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquenilo que contiene solo un doble enlace carbono-carbono y que tiene hasta 4 átomos de carbono, un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y R² se selecciona de un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquenilo que contiene solo un doble enlace carbono-carbono y que tiene hasta 4 átomos de carbono, un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y la suma de átomos de carbono presentes en los radicales R¹ y R² no es más de 5.

20

25 El compuesto de fórmula **(5c)** que se puede obtener ya sea sometiendo 2,3-dimetilbuteno(s) a una etapa de síntesis de acilación para formar directamente los compuestos de fórmula **(5c)** o sometiendo compuestos de fórmula **(5b)** a una etapa de alquilación o sometiendo el compuesto **(5a)** a una etapa de doble alquilación se puede alquilar adicionalmente para formar el compuesto de fórmula **(5d)**.

30 **5d**

en donde R¹ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, un grupo alquenilo que contiene solo un doble enlace carbono-carbono y que tiene hasta 3 átomos de carbono, un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 3 átomos de carbono, y R² se selecciona de un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, un grupo alquenilo que contiene solo un doble enlace carbono-carbono y que tiene hasta 3 átomos de carbono, o un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 3 átomos de carbono, R³ se selecciona de un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, un grupo alquenilo que contiene solo un doble enlace carbono-carbono y que tiene hasta 3 átomos de carbono, o un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 3 átomos de carbono, y la suma de átomos de carbono presentes en los radicales R¹, R² y R³ no es más de 5.

35

40

Cuando los compuestos de fórmula **(5c)** y **(5d)** tienen al menos dos de los grupos R¹, R² o R³ idénticos, la introducción de estos grupos idénticos puede realizarse en una sola etapa de alquilación.

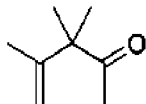
45

Una ventaja de la etapa de acilación del proceso de síntesis (cuando el 2,3-dimetil-2-buteno es el material de partida) es que puede tolerar la presencia de 2,3-dimetil-1-buteno. Por consiguiente, aunque la presente invención utiliza preferentemente 2,3-dimetil-2-buteno puro para la etapa de acilación, también puede tolerar ventajosamente como materiales de partida relaciones molares de 2,3-dimetil-2-buteno a 2,3-dimetil-1-buteno inferiores al 99%, por ejemplo inferiores al 95%; dicha relación molar es preferentemente superior al 50%, por

ejemplo superior al 75%, o incluso superior al 85%.

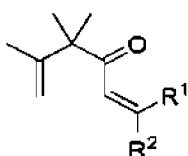
En otra realización, la etapa de acilación se realiza preferiblemente a partir de 2,3-dimetilbut-1-eno puro.

- 5 En una realización de acuerdo con la presente invención, la etapa de acilación es seguida preferiblemente por una etapa de alquilación; por ejemplo, el(los) 2,3-dimetilbuteno(s) se someten a una etapa de síntesis de acilación para formar los compuestos de fórmula (5a) como se representa mediante la siguiente fórmula (5a, es decir, donde R=CH₃)



10 **5a**

que luego se convierte en compuestos de fórmula (5e) como se representa mediante la siguiente fórmula



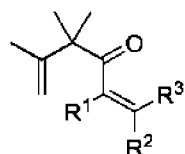
15 **5e**

en donde R¹ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 5 átomos de carbono, y R² se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y la suma de átomos de carbono presentes en los radicales R¹ y R² no es más de 4.

20

En una realización, el compuesto de fórmula (5b) que se puede obtener ya sea sometiendo 2,3-dimetilbuteno(s) a una etapa de síntesis de acilación para formar directamente los compuestos de fórmula (5b) o sometiendo compuestos de fórmula (5a) a una etapa de alquilación se puede someter a una etapa de condensación aldólica para formar el compuesto de fórmula (5f).

25



30 **5f**

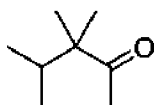
en donde R¹ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y R² se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y R³ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y la suma de átomos de carbono presentes en los radicales R¹ y R² y R³ no es más de 4.

35

- 35 En una realización, la etapa de acilación es seguida preferiblemente por una etapa de hidrogenación y una etapa de alquilación opcional; por ejemplo, el(los) 2,3-dimetilbuteno(s) se someten a una etapa de síntesis de acilación seguida de una etapa de síntesis de hidrogenación para formar las cetonas saturadas de fórmula (6) según la presente invención.

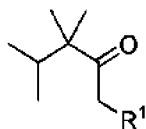
40

En una realización, la etapa de acilación es seguida preferiblemente por una etapa de hidrogenación y una etapa de alquilación; por ejemplo, el(los) 2,3-dimetilbuteno(s) se someten a una etapa de síntesis de acilación seguida de una etapa de síntesis de hidrogenación para formar los compuestos de fórmula (6a) como se representa mediante la siguiente fórmula (6a, es decir, en donde R=CH₃)



45 **6a**

que luego se convierte en compuestos de fórmula **(6b)** como se representa mediante la siguiente fórmula

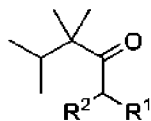
**6b**

5

en donde R¹ se selecciona entre un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo alquenoilo que contiene solo un doble enlace carbono-carbono y que tiene hasta 5 átomos de carbono, o un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 5 átomos de carbono.

10

El compuesto de fórmula **(5b)** que se puede obtener ya sea sometiendo 2,3-dimetilbuteno(s) a una etapa de síntesis de acilación para formar directamente los compuestos de fórmula **(5b)** o sometiendo compuestos de fórmula **(6a)** a una etapa de alquilación se puede alquilar adicionalmente para formar el compuesto de fórmula **(6c)**.

**6c**

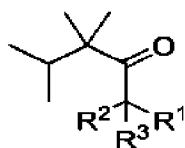
15

en donde R¹ se selecciona de un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquenoilo que contiene solo un doble enlace carbono-carbono y que tiene hasta 4 átomos de carbono, un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y R² se selecciona de un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquenoilo que contiene solo un doble enlace carbono-carbono y que tiene hasta 4 átomos de carbono, o un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y la suma de átomos de carbono presentes en los radicales R¹ y R² no es más de 5.

20

25

El compuesto de fórmula **(6c)** que se puede obtener ya sea sometiendo 2,3-dimetilbuteno(s) a una etapa de síntesis de acilación para formar directamente los compuestos de fórmula **(6c)** o sometiendo compuestos de fórmula **(6b)** a una etapa de alquilación o sometiendo el compuesto **(6a)** a una etapa de doble alquilación se puede alquilar adicionalmente para formar el compuesto de fórmula **(6d)**.

**6d**

30

en donde R¹ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, un grupo alquenoilo que contiene solo un doble enlace carbono-carbono y que tiene hasta 3 átomos de carbono, un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 3 átomos de carbono, y R² se selecciona de un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, un grupo alquenoilo que contiene solo un doble enlace carbono-carbono y que tiene hasta 3 átomos de carbono, o un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 3 átomos de carbono, R³ se selecciona de un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, un grupo alquenoilo que contiene solo un doble enlace carbono-carbono y que tiene hasta 3 átomos de carbono, o un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 3 átomos de carbono, y la suma de átomos de carbono presentes en los radicales R¹, R² y R³ no es más de 5.

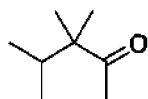
35

40

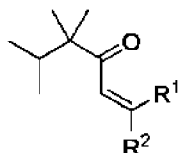
Cuando los compuestos de fórmula **(6c)** y **(6d)** tienen al menos dos de los grupos R¹, R² o R³ idénticos, la introducción de estos grupos idénticos puede realizarse en una sola etapa de alquilación.

45

En una realización, la etapa de acilación seguida de una etapa de hidrogenación va seguida preferiblemente de una etapa de condensación aldólica; por ejemplo, el (los) 2,3-dimetilbuteno(s) se someten a una etapa de síntesis de acilación seguida de una etapa de hidrogenación para formar los compuestos de fórmula **(6a)** representados por la siguiente fórmula **(6a)**, es decir, en donde R=CH₃

**6a**

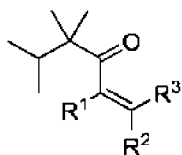
que luego se convierte en compuestos de fórmula **(6e)** como se representa mediante la siguiente fórmula

5 **6e**

en donde R¹ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y R² se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y la suma de átomos de carbono presentes en los radicales R¹ y R² no es más de 4.

En una realización, el compuesto de fórmula **(6b)** que se puede obtener ya sea sometiendo 2,3-dimetilbuteno(s) a una etapa de síntesis de acilación para formar directamente los compuestos de fórmula **(6b)** o sometiendo compuestos de fórmula **(6a)** a una etapa de alquilación se puede someter a una etapa de condensación aldólica para formar el compuesto de fórmula **(6f)**.

15

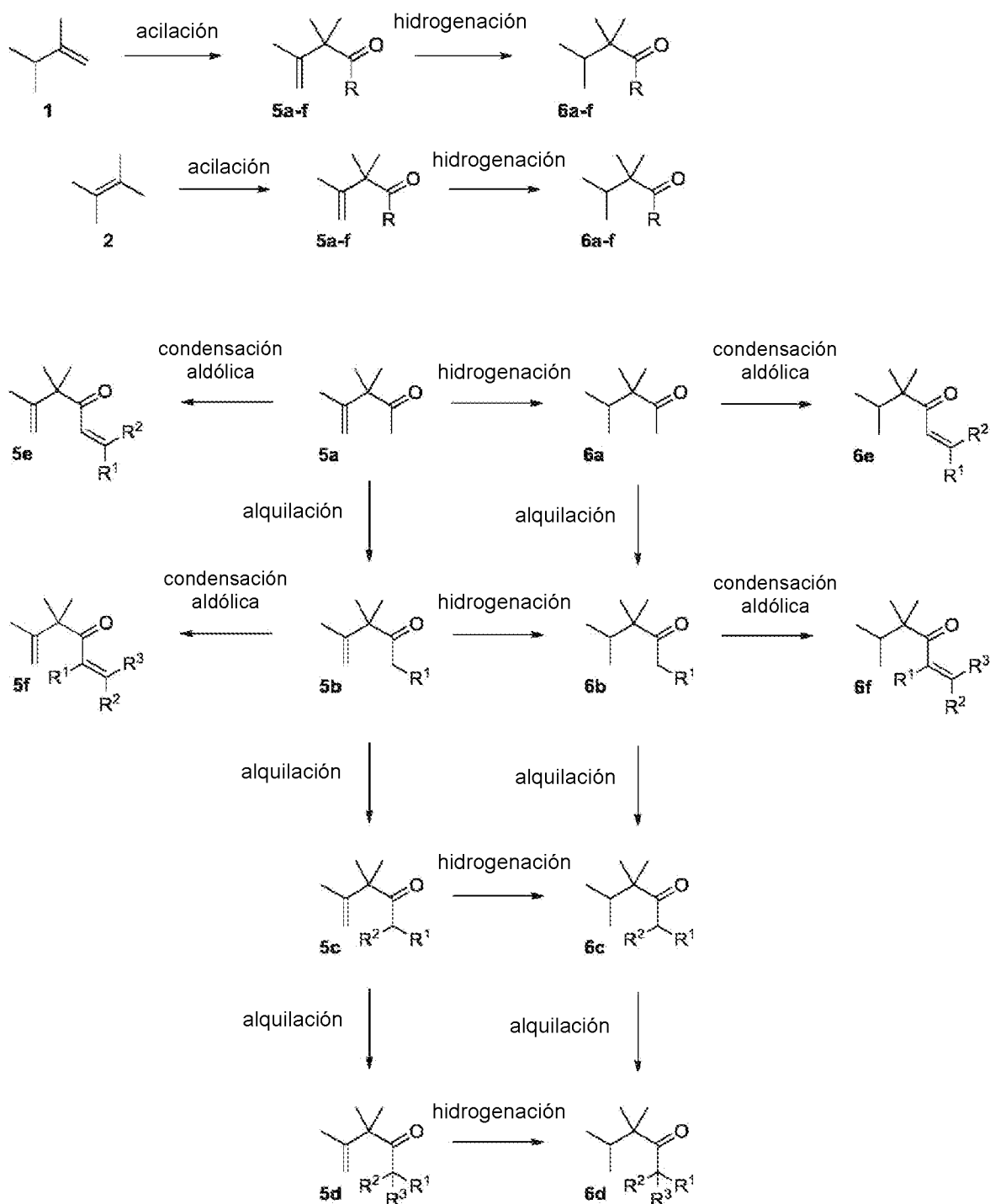
**6f**

en donde R¹ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y R² se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y R³ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, y la suma de átomos de carbono presentes en los radicales R¹ y R² y R³ no es más de 4.

20

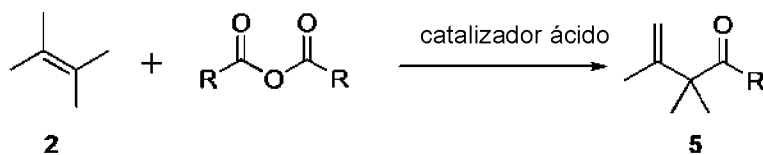
25

La síntesis de cetonas **(5)** y **(6)** puede realizarse ventajosamente según los siguientes esquemas:



- Se puede utilizar cualquier proceso de alquilación apropiado que conduzca a compuestos de fórmula **(5b-d)** y **(6b-d)** respectivamente; como ejemplos ilustrativos y no restrictivos, la alquilación se realiza en presencia de los productos de acilación de 2,3-dimetilbutenos con la estructura general **(5)** o **(6)** y un haluro de alquilo o sulfato de alquilo (yoduro de metilo, sulfato de dimetilo, etc.) en presencia de una base (hidróxido de potasio, tercbutóxido de potasio, etc.). Se puede utilizar cualquier proceso de condensación aldólica apropiado que conduzca a compuestos de fórmula **(5e-f)** y **(6e-f)** respectivamente; como ejemplos ilustrativos y no restrictivos, la condensación aldólica se realiza en presencia de los productos de acilación de 2,3-dimetilbutenos con la estructura general **(5)** o **(6)** y un aldehído o cetona en presencia de una base (hidróxido de potasio, tercbutóxido de potasio, etc.) o en presencia de un ácido (ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, etc.).

La síntesis de cetonas saturadas puede así realizarse ventajosamente según el esquema siguiente:

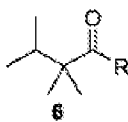


En una realización según la presente invención, los compuestos de fórmula (7) pueden prepararse ventajosamente mediante las siguientes etapas consecutivas:

- 5
- someter 2,3-dimetilbuteno(s) a una etapa de síntesis de acilación, opcionalmente seguida de una etapa de alquilación, para formar compuestos de cetonas insaturadas (5), y
- 10
- someter los compuestos cetónicos insaturados a una etapa de reducción para formar los compuestos alcohólicos de fórmula (7).

En una realización, los compuestos de fórmula (8) se pueden preparar ventajosamente mediante las siguientes etapas consecutivas:

- 15
- someter 2,3-dimetilbuteno(s) a una etapa de síntesis de acilación, opcionalmente seguida de una etapa de alquilación, para formar compuestos de cetonas insaturadas (5), y
- 20
- someter los compuestos cetónicos insaturados (5) a una etapa de hidrogenación para formar los compuestos cetónicos saturados (6)



que luego se someten a una etapa de reducción para formar los compuestos alcohólicos de fórmula (8).

Una ventaja de la etapa de reducción de carbonilo del proceso de síntesis es que puede tolerar la presencia de los reactivos de la etapa de síntesis anterior, es decir, los reactivos procedentes de la etapa de acilación y/o de la etapa combinada de acilación/alquilación o de la etapa combinada de acilación/condensación de aldol, tal como se ha descrito anteriormente.

En consecuencia, en una realización, la etapa de acilación se puede realizar ventajosamente cuando

- 30
- la relación molar de 2,3-dimetil-2-buteno con respecto a las cetonas intermedias es mayor que 0, por ejemplo mayor que 0,05; y/o
- 35
- la relación molar de anhídrido de ácido carboxílico o de ácido de Lewis (como tricloruro de aluminio y/o cloruro de cinc) procedente de la acilación con respecto a las cetonas intermedias es mayor que 0, por ejemplo mayor que 0,05; y/o
- 40
- la relación molar del residuo de catalizador procedente de la etapa de acilación con respecto a las cetonas intermedias es mayor que 0, por ejemplo mayor que 0,05.

En una realización, la etapa de reducción de carbonilo también se puede realizar de manera ventajosa cuando

- 45
- la relación molar entre el 2,3-dimetil-2-buteno y las cetonas intermedias es inferior a 0,2, por ejemplo inferior a 0,15; y/o
- 50
- la relación molar entre el anhídrido de ácido carboxílico procedente de la etapa de acilación y las cetonas intermedias es inferior a 0,2, por ejemplo inferior a 0,15; y/o
- la relación molar entre el residuo de catalizador procedente de la etapa de acilación y las cetonas intermedias es inferior a 0,2, por ejemplo inferior a 0,15.

En una realización de la presente invención, la composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascaradora reivindicada se utiliza ventajosamente como una composición de perfumería. Las composiciones de perfumería según la presente invención generalmente incluyen un perfume, una colonia, un eau du toilette y/o un eau de parfum. En una realización de la presente invención, la composición de fragancia, sabor y/o desodorización/enmascaramiento reivindicada se utiliza ventajosamente en una formulación cosmética, un producto de cuidado personal, un producto de limpieza, un suavizante de tejidos y/o

un ambientador, y similares. Además, está dentro del ámbito de las realizaciones de la invención que la(s) composición(es) novedosa(s) de fragancia, sabor y/o desodorización/enmascaramiento y/o el(los) compuesto(s) novedoso(s) de fórmula (7) o de fórmula (8) descritos en el presente documento puedan integrarse en materiales de construcción, revestimientos de paredes y suelos, componentes de vehículos y similares.

En general, además de las nuevas composiciones odorantes y/o fragancias, saborizantes y/o desodorizantes/enmascarantes descritas en este documento, las composiciones de fragancias, saborizantes o desodorizantes adecuadas pueden incluir ventajosamente ingredientes convencionales tales como, por ejemplo, solventes, portadores, estabilizadores, emulsionantes, humectantes, dispersantes, diluyentes, espesantes, diluyentes, otros odorantes y/o adyuvantes, y similares.

Los compuestos de fórmula (7) y/o (8) se combinan con numerosas fragancias naturales o sintéticas conocidas, sabores y/o materiales desodorizantes/enmascarantes, por lo que la gama de los ingredientes naturales puede abarcar no sólo componentes fácilmente volátiles, sino también semivolátiles y ligeramente volátiles, y la gama de los ingredientes sintéticos puede abarcar representantes de muchas clases de sustancias, como resultará evidente a partir de la siguiente recopilación no limitativa: Productos naturales como:

aceite de ajowan, aceite de amyris, aceite de armoise, aceite de artemisia, aceite de albahaca, absoluto de cera de abejas, aceite de bergamota, aceite de alquitrán de abedul, aceite de pimienta negra, oleorresina de pimienta negra, aceite de alcanfor, aceite de cananga, aceite de alcaravea, aceite de cardamomo, aceite de semilla de zanahoria, absoluto de castoreo, aceite de hoja de cedro, aceite de madera de cedro, aceite de semilla de apio, aceite de manzanilla, aceite de corteza de canela, aceite de hoja de canela, absoluto de cistus, aceite de cistus, aceite de citronela, terpenos de citronela, aceite de salvia, aceite de clavo rectificado, aceite de coñac blanco, aceite de semilla de cilantro, aceite de semilla de comino, aceite de ciprés, aceite de davana, aceite de semilla de eneldo, aceite de elemi, resinoide de elemi, aceite de eucalipto, aceite de aguja de abeto, aceite de gálibano, aceite de geranio, aceite de jengibre indio, aceite de toronja, aceite de madera de guayaco, bálsamo de gurrún, jazmín absoluto, aceite de jatamansi, aceite de baya de enebro, aceite de hoja de enebro, aceite de kachur, absoluto de ládano, resinoide de ládano, aceite de lavanda, aceite de limón, terpenos de aceite de limón, aceite de hierba de limón, aceite de lima, aceite de litsea cubeba, terpenos de litsea cubeba, resinoide de lobhan choya, aceite de mandarina, aceite de mentha arvensis, aceite de mentha citrata, absoluto de mimosa, resinoide de mirra, aceite de nagarmota, aceite de nuez moscada, absoluto de musgo de roble, resinoide de musgo de roble, aceite de olibanum, resinoide de olibanum, aceite de naranja, aceite de origanum, aceite de palma rosa, aceite de pachulí, aceite de menta, resinoide de bálsamo de Perú, aceite de petitgrain, aceite de aguja de pino, aceite de pimienta rosa, absoluto de rosa, aceite de rosa, aceite de romero, aceite de sándalo, absoluto de algas, aceite de menta verde, aceite de sugandh kokila, aceite de sugandh mantri, aceite de tagete, resinoide de bálsamo de Tolú, absoluto de tuberosa, aceite de cúrcuma, aceite de trementina, aceite valeriana, aceite de vetiver, terpenos de vetiver. Materias primas sintéticas por ejemplo:

Ésteres como: aldehído C16, glicolato de alil amilo, caproato de alilo, propionato de alil ciclohexilo, heptoato de alilo, fenoxi acetato de alilo, iso acetato de amilo, benzoato de amilo, butirato de amilo, caproato de amilo, cinamato de amilo, isovalerato de amilo, acetato de amil fenilo, propionato de amilo, iso salicilato de amilo, acetato de amyris, acetato de anisilo, acetato de bencilo, benzoato de bencilo, butirato de bencilo, cinamato de bencilo, formiato de bencilo, isobutirato de bencilo, isoeugenol de bencilo, propionato de bencilo, salicilato de bencilo, tiglatato de bencilo, acetato de butilo, butirato de butilo, butiril lactato de butilo, acetato de cariofileno, acetato de cedrilo, acetato de cinamilo, butirato de cinamilo, acetato de cis-3-hexenilo, benzoato de cis-3-hexenilo, caproato de cis-3-hexenilo, formiato de cis-3-hexenilo, isobutirato de cis-3-hexenilo, butirato de cis-3-hexenil-2-metilo, propionato de cis-3-hexenilo, salicilato de cis-3-hexenilo, tiglatato de cis-3-hexenilo, acetato de citronelilo, butirato de citronelilo, formiato de citronelilo, isobutirato de citronelilo, propionato de citronelilo, tiglatato de citronelilo, cyclabute, ciclogalbanato, ciclohexil acetato de etilo, acetato de decilo, ftalato de dibutilo, malonato de dietilo, ftalato de dietilo, acetato de dihidromircenilo, acetato de dimetiloctanilo, acetato de dimetilfeniletilcarbinilo, adipato de dioctilo, ftalato de dioctilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, butirato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de etil linalilo, 2-metilbutirato de etilo, 3-fenil propionato de etilo, acetato de etilo, acetoacetato de etilo, benzoato de etilo, butirato de etilo, caprato de etilo C10, caproato de etilo C6, caproato de etilo C8, cinamato de etilo, heptano de etilo, acetato de etil hexilo, isobutirato de etilo, laurato de etilo, pelargonato de etilo, fenoxi acetato de etilo, acetato de etil fenilo, fenil glicidato de etilo, propionato de etilo, safranato de etilo, salicilato de etilo, valerato de etilo, acetato de eugenilo, evernilo, acetato de fenquilo, floramát, frescolat ML, fructona, fruitato, acetato de geranilo, butirato de geranilo, formiato de geranilo, propionato de geranilo, tiglatato de geranilo, givescona, acetato de guaiol, hedionato, hediona, helvetolida, herbanato, acetato de hexilo, benzoato de hexilo, butirato de hexilo, caproato de hexilo, isobutirato de hexilo, propionato de hexilo, salicilato de hexilo, acetato de isobornilo, acetato de isobutilo, acetato de fenil isobutilo, salicilato de isobutilo, acetato de isoeugenilo, acetato de isononilo, isopentirato, butirato de 2-metilisopropilo, miristato de isopropilo, jasmonilo, liffaroma, acetato de linalilo, mahagonato, manzanato, acetato de mentanilo, acetato de mentilo, benzoato de metilo, acetato de 2-metilbutilo, metil camomila, cinamato de metilo, ciclogeranato de metilo, carbonato de metilheptina, laurato de metilo, carbonato de metiloctina, acetato de metil fenilo, salicilato de metilo, butirato de metil-2-metilo, neofoliona, acetato de nitilo, acetato de octenilo, acetato

de octilo, isobutirato de octilo, acetato de paracresilo, isobutirato de paracresilo, acetato de fenil paracresilo, éster de pera, peranat, isobutirato de fenoxi etilo, acetato de feniletilo, butirato de feniletilo, formiato de feniletilo, isobutirato de feniletilo, fenil acetato de feniletilo, propionato de feniletilo, salicilato de feniletilo, tiglato de feniletilo, isobutirato de fenilpropilo, acetato de prenilo, romandolida, sageceto, acetato de estirralilo, propionato de estirralilo, tangerinol, acetato de terpinilo, thesaron, acetato de trans-2-hexenilo, tropicato, verdox, acetato de verdilo, propionato de verdilo, acetato de vertikol, acetato de vetiverilo, yasmolys.

Lactonas tales como: ambrettolida, arova N, celeriax, decalactona delta, decalactona gamma, dodecalactona delta, dodecalactona gamma, brasilato de etileno, exaltolida, heptalactona gamma, hexalactona delta, hexalactona gamma, metil laitona, metil octalactona, nonalactona delta, nonalactona gamma, octahidrocomarina, octalactona delta, octalactona gamma, rootilona, silvanona supra, undecalactona delta, undecalactona gamma, valerolactona gamma, 10-oxa hexadecanolida (almizcle OHD), cumarina, habanolida, jasmolactona.

Aldehídos tales como: acetaldehído, adoxal, aldehído C10, aldehído C11 iso, aldehído C11 moa, aldehído C11 undecilénico, aldehído C11 undecílico, aldehído C12 láurico, aldehído C12 MNA, anisaldehído, amil cinnamaldehído, benzaldehído, Bourgeonal, camfolenaldehído, cantonal, cetonal, aldehído cinámico, cis-4-decenal, cis-6-nonenal, citral, citronelal, citronelil oxiacetaldehído, cocal, cuminaldehído, curgix, ciclal C, aldehído ciclamen, ciclomiral, ciclovertal, decenal-9, dupical, empetal, etil vainillina, floralozona, florhidral, geraldéhído, helional, heliotropin, heptanal, hexanal, hexil cinnamaldehído, hivernal neo, hidratropaldehído, hidroxicitronellal, aldehído intreleven, isobutavan, isociclocitral, isovaleraldehído, lialial, limonenal, maceal, mefranal, melonal, metil cinnamaldehído, trans,cis-2,6-nonadienal, nonanal, octanal, oncidal, para tolii aldehído, fenil acetaldehído, fenil propil aldehído, preciclomona B, safranal, salicilaldehído, scentenal, aldehído siringa, trans-4-decenal, trans-2- dodecenal, trans-2-hexenal, trans-2-nonenal, trifernal, vainillina, veratraldehído, vernaldehído

Cetonas tales como: acetanisol, acetoína, acetofenona, aldron, alil ionona, benzofenona, bencil acetona, calone, alcanfor, carvona d-, carvona l-, cashmeran, cedril metil cetona, cepionato, claritone, cosmone, crisolida, cicloteno, damascenona, damascona alfa, damascona beta, damascona delta, damascona gamma, diacetilo, dihidro beta ionona, dihidro isojasmonato, dimetil octenona, dinascona, etil amil cetona, etil maltol, fenchona, filbertona, geranil acetona, globanona, heptil ciclopentanona, hexil ciclopentanona, ionona alfa, ionona beta, ionona pura, iriswood, irona alfa, iso E super, isofenchona, isojasmona T, isolona K, isomentona, isoforona, jasmona cis-, kambernoir, kephalis, koavona, lavendinal, maltol, mentona, metil acetofenona, metil amilcetona, metil heptenona, metil hexil cetona, metil ionona gamma, metil naftil cetona beta, metil nonil cetona, muscenona, muscona, nectarilo, orinox, OTBC cetona, para tercbutilciclohexanona, patchwood, phantolid, faraona, piperitona, plicatona, cetona de frambuesa, éter metílico de cetona de frambuesa, safraleína, espirogalbanona pura, tonalid, trimofix O, veloutona, vetikon.

Alcoholes tales como: alcohol oxo C13, amber core, ambermax, ambrinol, amil vinil carbinol, alcohol anísico, baccanol, alcohol bencílico, butanol, cristales de cedrol, alcohol cinámico, citronelol, coranol, decanol, dimetil bencil carbinol, dimetil octanol, dimetil fenil etil carbinol, dimetol, fenchol, hexanol, isoborneol, isobornil ciclohexanol, javanol, keflorol, kohinool, alcohol laurílico, lilyflore, óxido de linalool, mayol, mentol, norlimbanol, octanol, osyrol, para-terc-butyl-ciclohexanol, fenoxanol, fenoxietanol, alcohol fenil etílico, alcohol fenil propílico, propilenglicol, rosaphen, glicol rosa, alcohol estiralílico, triciclodecano dimetanol, tetrahidro linalol, tetrahidro mircenol, timberol, undecavertol, cis-3-hexenol, citronelol laevo, ciclofloranol, dihidrolinalol, dihidromircenol, dimircetol, ebanol, geraniol, isopulegol, linalol, nerol, nerolidol, trans,cis-2,6-nonadien-ol, polisantol, rosalva, sandalmysore core, sandalore, terpinen-4-ol, terpineol, trans-2-hexenol

Fenoles tales como: hidroxianisol butilado, dihidroeuogenol, eugenol puro, guayacol, isoeugenol, meta cresol, metil diantilis, paracresol, propenil guaetol, timol, ultravanil.

Éteres tales como: ambroxano, anetol, antera, éter isoamílico de bencilo, éter isopropílico de bencilo, isovalerato de bencilo, boisiris, cedramber, cetalo, decil metil éter, éter de dibencilo, óxido de rosa dihidro, hidroquinona de dimetilo, resorcinol de dimetilo, óxido de difenilo, doremox, estragol, linalol de etilo, eucaliptol, galaxolida, girano, herbavert, óxido de cal, madrox, metil isoeugenol, naftil isobutil éter beta, óxido de nerol, nerolin bromelia, para cresil butil éter, para cresil metil éter, petiole, fenil etil metil éter, rubafurano, óxido de rosa, rosirano, trisamber, vetylbois K, yara yara

Acetales tales como: acetal CD, acetal R, amercetal, boisambrene forte, citratal, 1,1-dietoxietano, emeraldina, freshopal, herboxano, indoflor, jacintaflor, magnolano, espirambreno, viridina, elintaal, glicolierral, karanal, metil pamplemousse,

hidrocarburos tales como: bisaboleno, canfeno, careno delta 3, cariofileno, cedreno, para cimeno, dipenteno, difenilmetano, isolongifoleno, limoneno d-, longifoleno, mirceno, naftaleno, ocimeno, felandreno alfa, pineno alfa, pineno beta, estireno, terpineno gamma, terpinoleno, 1,3,5-undecatrieno, verdoracina.

Compuestos de azufre tales como: corps cassis, sulfuro de dibutilo, sulfuro de dimetilo, exovert, tiol de pomelo, oxano, ribes mercaptano, sulfuro, tiocineol.

5 Nitrilos tales como: nitrilo de canela, nitrilo de citronelilo, citronitrilo, clonal, nitrilo de comino, nitrilo de iris, limonilo, peonilo, nitrilo de tridecilo, nitrilo de agrumen, nitrilo de decilo.

Oximas como: buccoxima, labienoxima, stemone.

10 Heterociclos de nitrógeno tales como: 2-acetilpirazina, 2-acetilpiridina, sec-butilquinolina, corps racina, 2-etil-3,5(o 6)-dimetilpirazina, furfural pirrol, indol, isobutil quinolina, 2-isobutil-3(o 6)-metoxipirazina, isopropil quinolina, maritima, p-metil quinolina, skatol, 2,3,5-trimetilpirazina.

Compuesto nitro tales como: cetona de almizcle.

15 Bases de Schiff tales como: aurantiol, heliantral, ligantraal, verdantiol.

Otros materiales como: acetanilida, gardamida, paradisamida, antranilato de dimetilo, antranilato de metilo, ácido n-butírico, ácido cáprico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido fenilacético, óxido de cariofileno, cedróxido, tabacarlo

20 Los compuestos de fórmula **(7)** y/o **(8)** se pueden utilizar en consecuencia para la producción de composiciones y, como será evidente a partir de la compilación anterior, una amplia gama de odorantes/fragancias, sabores y/o materiales desodorizantes/enmascaradores conocidos. En la producción de dichas composiciones, las fragancias, sabores y/o materiales desodorizantes/enmascaradores conocidos mencionados anteriormente se pueden utilizar según métodos que son conocidos por el perfumista, tales como, por ejemplo, según WA Poucher, Perfumes, Cosmetics and Soaps 2, 7ª Edición, Chapman y Hall, Londres 1974.

30 En una realización de la presente invención, la composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascaradora reivindicada comprende además de los alcoholes de fórmula **(7)** y/o **(8)** al menos un éster y/o un alcohol, preferiblemente al menos una mezcla de éster y alcohol; dichos éster y/o alcohol se seleccionan preferiblemente de la lista definida anteriormente en el presente documento. En una realización de la presente invención, la composición odorante reivindicada se caracteriza por un contenido total del compuesto(s) de fórmula **(7)** o de fórmula **(8)** junto con el éster(es) y/o otro(s) alcohol(es) que es superior al 25 % en peso, preferiblemente superior al 50 % en peso, por ejemplo superior al 75 % en peso, o incluso superior al 90 % en peso.

40 Se contemplan todos los estereoisómeros de los compuestos de la presente divulgación, ya sea en mezcla o en forma pura o sustancialmente pura. Los compuestos de la presente divulgación pueden tener centros asimétricos en cualquiera de los átomos de carbono, en consecuencia, los compuestos reivindicados pueden existir en formas enantioméricas, o diastereoméricas, o en mezclas de las mismas. Los procesos de preparación pueden utilizar racematos, enantiómeros (puros), mezclas no racémicas de enantiómeros, diastereómeros o mezclas de diastereómeros como materiales de partida. Cuando los productos diastereoméricos o enantioméricos se obtienen como mezclas, se pueden separar mediante métodos convencionales, por ejemplo, separación cromatográfica o cristalización fraccionada o mediante la formación de sales diastereoméricas. Cuando sea necesario, también se puede obtener un enantiómero o diastereómero deseado siguiendo reacciones enantioselectivas o diastereoselectivas apropiadas.

50 En una realización de la presente invención, la composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascaradora reivindicada comprende además de los alcoholes de fórmula **(7)** o de fórmula **(8)**, su respectiva cetona madre de fórmula **(5)** o de fórmula **(6)**.

Por compuesto parental se considera aquí un compuesto que es un intermedio utilizado en la síntesis.

55 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol(es) de fórmula **(7)** con su(s) respectiva(s) cetona(s) madre de fórmula **(5)**; en una realización preferida, la relación en peso entre la cetona madre de fórmula **(5)** y su alcohol de fórmula **(7)** está comprendida entre 0,001 y 0,2, y/o el contenido total en la composición odorante de los alcoholes de fórmula **(7)** y de su(s) respectiva(s) cetona(s) madre de fórmula **(5)** es superior a 1 % en peso, por ejemplo superior a 25 % en peso, preferiblemente superior a 50 % en peso, por ejemplo superior a 75 % en peso, o incluso superior a 90 % en peso.

60 La presente invención se refiere también a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol(es) de fórmula **(8)** con su(s) respectiva(s) cetona(s) madre de fórmula **(6)**; en una realización preferida, la relación en peso entre la cetona madre de fórmula **(6)** y su alcohol de fórmula **(8)** está comprendida entre 0,001 y 0,2, y/o el contenido total en la composición odorante de los alcoholes de fórmula **(8)** y de su(s) respectiva(s) cetona(s) madre de fórmula **(6)** es superior a 1 % en peso, por ejemplo superior a 25 % en peso,

preferiblemente superior a 50 % en peso, por ejemplo superior a 75 % en peso, o incluso superior a 90 % en peso.

5 En otra realización de la presente invención, la composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascaradora reivindicada comprende una mezcla de los alcoholes de fórmula (8) y de los alcoholes de fórmula (7).

10 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol(es) de fórmula (7) y alcohol(es) de fórmula (8), opcional y preferiblemente junto con su respectiva cetona madre de fórmula (5)/fórmula (6); en una realización preferida, la proporción en peso entre la cetona madre y su alcohol está comprendida entre 0,001 y 0,2, y/o el contenido total en la composición odorante de los alcoholes de fórmula (7) y de fórmula (8) y de sus respectivas cetonas parentales de fórmula (5) y de fórmula (6) es superior a 1 % en peso, por ejemplo superior a 25 % en peso, preferiblemente superior a 50 % en peso, por ejemplo superior a 75 % en peso, o incluso superior a 90 % en peso.

15 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (7d) opcional y preferiblemente junto con uno o más alcoholes de fórmula (7a-c) y/o una o más de sus respectivas cetonas parentales de fórmula (5a-d).

20 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (7c) opcional y preferiblemente junto con uno o más alcoholes de fórmula (7a-b) y/o una o más de sus respectivas cetonas parentales de fórmula (5a-c).

25 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (7b) opcional y preferiblemente junto con uno o más alcoholes de fórmula (7a) y/o una o más de sus respectivas cetonas parentales de fórmula (5a-b).

30 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (7e) opcional y preferiblemente junto con uno o más alcoholes de fórmula (7a) y/o una o más de sus respectivas cetonas parentales de fórmula (5a, e).

35 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (7f) opcional y preferiblemente junto con uno o más alcoholes de fórmula (7a-b) y/o una o más de sus respectivas cetonas parentales de fórmula (5a-b, f).

La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (8e) opcionalmente y preferiblemente junto con uno o más alcoholes de fórmula (8a) y/o (7a) y/o una o más de sus respectivas cetonas parentales de fórmula (6a) y/o (5a)

40 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (8f) opcional y preferiblemente junto con alcohol de fórmula (8a) y/o (8b) y/o (7a) y/o sus respectivas cetonas parentales de fórmula (6f) y/o (6a) y/o (6b) y/o (5a).

45 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (8f) opcional y preferiblemente junto con alcohol de fórmula (8b) y/o (7b) y/o (7a) y/o sus respectivas cetonas parentales de fórmula (6f) y/o (6b) y/o (5b) y/o (5a).

50 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (8c) opcional y preferiblemente junto con alcohol de fórmula (8b) y/o (8a) y/o (7a) y/o sus respectivas cetonas parentales de fórmula (6c) y/o (6b) y/o (6a) y/o (5a).

55 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (8c) opcional y preferiblemente junto con alcohol de fórmula (8b) y/o (7b) y/o (7a) y/o sus respectivas cetonas parentales de fórmula (6c) y/o (6b) y/o (5b) y/o (5a).

La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (8c) opcional y preferiblemente junto con alcohol de fórmula (7c) y/o (7b) y/o (7a) y/o sus respectivas cetonas parentales de fórmula (6c) y/o (5c) y/o (5b) y/o (5a).

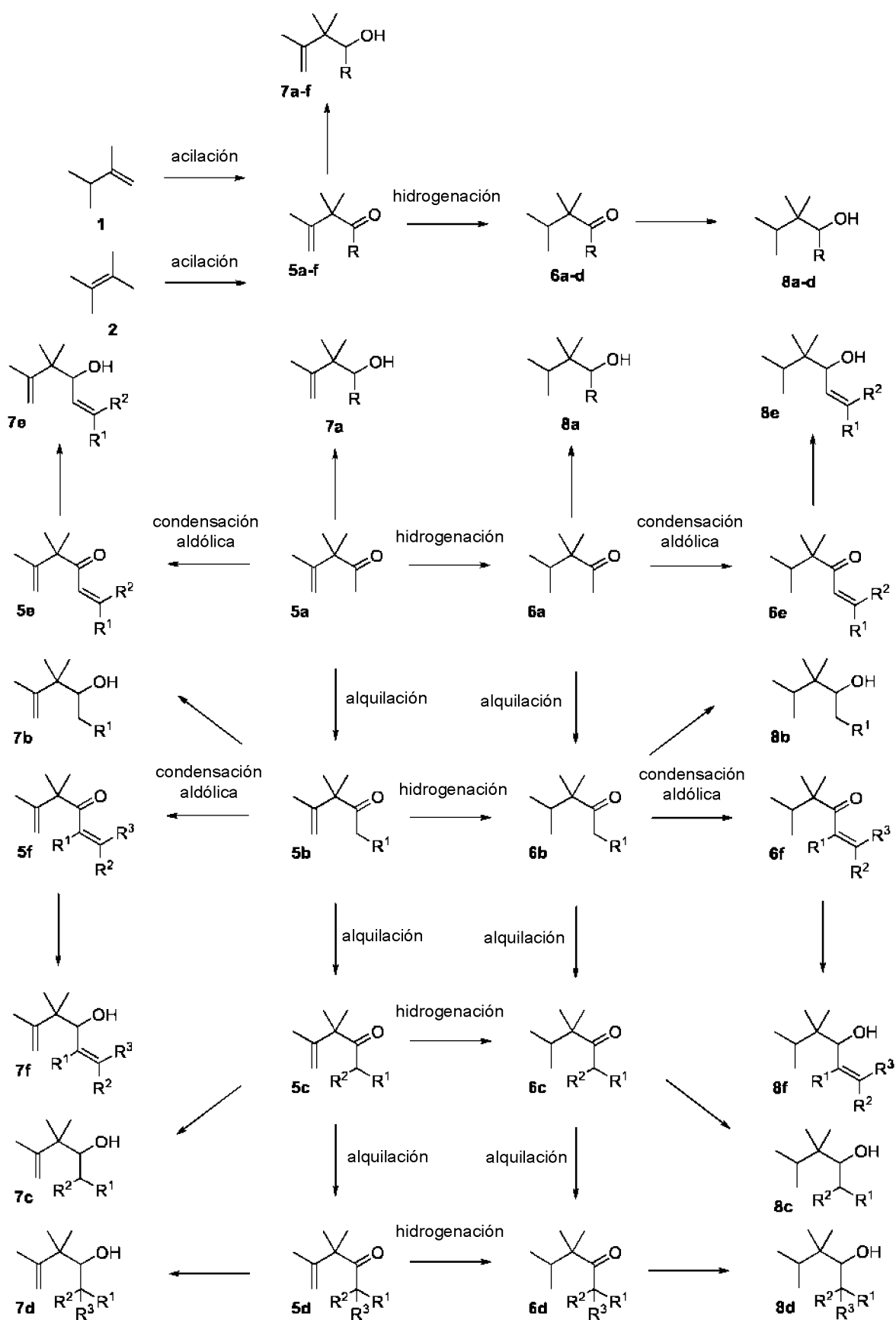
60 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (8d) opcional y preferiblemente junto con alcohol de fórmula (8c) y/o (8b) y/o (8a) y/o (7a) y/o sus respectivas cetonas parentales de fórmula (6d) y/o (6c) y/o (6b) y/o (6a) y/o (5a).

65 La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula (8d) opcional y preferiblemente junto con alcohol de fórmula (8c) y/o (8b) y/o (7b) y/o (7a) y/o sus respectivas cetonas parentales de fórmula (6d) y/o (6c) y/o (6b) y/o (5b) y/o (5a).

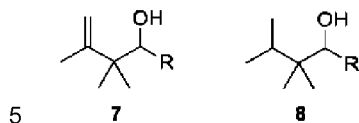
La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula **(8d)** opcional y preferiblemente junto con alcohol de fórmula **(8c)** y/o **(7c)** y/o **(7b)** y/o **(7a)** sus respectivas cetonas parentales de fórmula **(6d)** y/o **(6c)** y/o **(5c)** y/o **(5b)** y/o **(5a)**.

5

La presente invención también se refiere a composiciones odorantes que comprenden una mezcla de alcohol de fórmula **(8d)** opcional y preferiblemente junto con alcohol de fórmula **(7d)** y/o **(7c)** y/o **(7b)** y/o **(7a)** y/o sus respectivas cetonas parentales de fórmula **(6d)** y/o **(5d)** y/o **(5c)** y/o **(5b)** y/o **(5a)**.

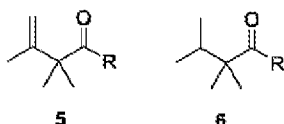


A modo de recordatorio, los alcoholes de fórmula (7) y de fórmula (8) pueden representarse ventajosamente mediante los siguientes esquemas



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alqueniilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono como se define anteriormente.

10 A modo de recordatorio, las cetonas de fórmula (5) o de fórmula (6) pueden representarse ventajosamente mediante los siguientes esquemas



15 en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alqueniilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono como se define anteriormente.

20 La divulgación se ilustra además con los siguientes ejemplos, que de ningún modo deben interpretarse como limitativos. Un experto en la materia apreciará fácilmente que los métodos y resultados específicos descritos son meramente ilustrativos.

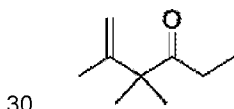
Ejemplos de síntesis

Ejemplo 1:

25

Síntesis de 4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ol:

Etapa 1: Síntesis de 4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ona:

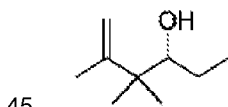


35 Se añadió ácido metanosulfónico (886 g, 9,21 mol) a una mezcla de 2,3-dimetil-2-buteno (2,58 kg, 30,7 mol, 1 equiv) y anhídrido propiónico (3,99 kg, 30,7 mol) a 25 °C, bajo nitrógeno mientras se agitaba. La mezcla se agitó a 25 °C durante 4 h. Posteriormente, la mezcla se lavó con agua (1 x 2,00 L), seguido de solución acuosa de carbonato de sodio al 11,7% (1 x 6,00 kg) y agua (1 x 2,00 L). El producto crudo se purificó por destilación al vacío para obtener 4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ona (2,20 kg, 51%).

40 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,92 (t, J = 7,2 Hz, 3H), 1,15 (s, 6H), 1,56 (s, 3H), 2,35 (q, J = 7,2 Hz, 2H), 4,87 (s, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 8,3, 20,1, 23,3, 29,5, 53,5, 111,4, 148,0, 214,4.

Etapa 2: Síntesis de 4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ol:



50 Se añadió borohidruro de sodio (930 g, 24,5 mol) a una mezcla de 4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ona (3,00 kg, 21,4 mol), etanol (6,00 kg) y agua (1,50 kg) a 20-25 °C durante un período de 4 h mientras se agitaba. Luego la mezcla se agitó durante 9 h a 30 °C. Posteriormente se añadió ácido acético (400 g). La fase orgánica se separó y se lavó con agua (3 x 9,00 L), solución acuosa de carbonato de sodio al 10% (1 x 3,00 L) y agua (1 x 3,00 L). El producto crudo (2,85 kg) se destiló al vacío (75-81 °C/ 3,5 KPa (35 mbar)) para obtener 4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ol (1,97 g, 65 %) como un líquido incoloro.

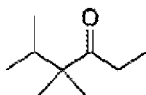
RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) δ 1,01 (s, 3H), 1,02 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,26 (tdd, *J* = 14,1, 9,5, 7,3 Hz, 1H), 1,52 (tdd, *J* = 15,1, 7,5, 1,7 Hz, 1H), 1,75 (s, 3H), 3,38 (dd, *J* = 10,4, 1,7 Hz, 1H), 4,84 (s, 1H), 4,91 (s, 1H).
 RMN ¹³C (151 MHz, CDCl₃) δ 11,93, 19,72, 21,47, 22,66, 23,92, 43,82, 77,28, 111,90, 151,14.

5 Ejemplo 2:

Síntesis de 4,4,5-trimetilhexan-3-ol:

Etapa 1: Síntesis de 4,4,5-trimetilhexan-3-ona:

10



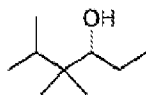
Se añadió Raney Ni (400 mg, 6,80 mmol) a una solución de 4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ona (50,0 g, 356 mmol) en isopropanol (240 mL) a 25 °C y la mezcla se agitó bajo hidrógeno a 60 °C/14 bar durante 48 h. La mezcla se enfrió a 25 °C, se filtró a través de una capa de celita y se eliminó el disolvente a presión reducida para obtener 4,4,5-trimetilhexan-3-ona (47,6 g, 94%).

15

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,72 (d, *J* = 7,2 Hz, 6H), 0,93-0,97 (m, 9H), 1,90-1,96 (m, 1H), 2,39 (q, *J* = 7,2 Hz, 2H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 8,0, 17,4, 20,4, 30,0, 33,9, 50,5, 216,8.

20

Etapa 2: Síntesis de 4,4,5-trimetilhexan-3-ol:



Se añadió borohidruro de sodio (9,50 g, 253 mmol) a una mezcla de 4,4,5-trimetilhexan-3-ona (30,0 g, 210 mmol) en etanol (60,0 mL) y agua (15,0 mL) a 20-25 °C durante un período de 1 h mientras se agitaba. Luego la mezcla se agitó durante 9 h a 30 °C. Posteriormente se añadió ácido acético (4,00 g). La fase orgánica se separó y se lavó con agua (3 x 9,00 mL), solución acuosa de carbonato de sodio al 10% (1 x 3,00 mL) y agua (1 x 3,00 mL). El producto crudo se destiló al vacío para obtener 4,4,5-trimetilhexan-3-ol (27,0 g, 90%) como un líquido incoloro.

25

30

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,64 (s, 3H), 0,72 (s, 3H), 0,73 (d, *J* = 6,0 Hz, 3H), 0,78 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H), 0,93 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H), 1,10-1,19 (m, 1H), 1,44-1,54 (m, 1H), 1,62-1,70 (m, 1H), 1,84 (s, 1H), 3,25 (dd, *J* = 10,4 Hz y 1,6 Hz, 1H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 10,0, 16,3, 16,5, 16,8, 17,0, 22,0, 30,7, 37,8, 76,8.

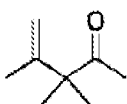
35

Ejemplo 3 (no reivindicado):

Síntesis de 3,3,4-trimetilpent-4-en-2-ol:

Etapa 1: Síntesis de 3,3,4-trimetilpent-4-en-2-ona:

40



Se añadió ácido metanosulfónico (171 g, 1,77 mol) a una mezcla de 2,3-dimetil-2-buteno (510 g, 5,94 mol) y anhídrido acético (520 g, 5,94 mol) a 5 °C bajo nitrógeno mientras se agitaba. La mezcla se agitó en un baño de hielo y se dejó alcanzar 20 °C en 24 h. Posteriormente se añadió agua (1,50 L) y se extrajo la mezcla con metil terc-butil éter (3 x 500 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron sucesivamente con agua (2 x 750 mL), solución acuosa saturada de carbonato de sodio hasta pH 7 y salmuera (750 mL). Se secó la fase orgánica sobre Na₂SO₄ y los volátiles se eliminaron a presión reducida. El residuo (960 g) se destiló al vacío para obtener 3,3,4-trimetilpent-4-en-2-ona (501 g, 66%).

45

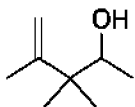
50

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 1,15 (s, 6H), 1,58 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 4,89 (s, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 19,2, 22,2, 23,9, 53,0, 110,6, 146,8, 210,9.

55

Etapa 2: Síntesis de 3,3,4-trimetilpent-4-en-2-ol:



- 5 Se añadió borohidruro de sodio (60,0 g, 1,58 mol) a una mezcla de 3,3,4-trimetilpentan-2-ona (200 g, 1,58 mol) en etanol (400 mL) y agua (200 mL) a 20-25 °C durante 1 h mientras se agitaba. Se agitó la mezcla a 30°C durante 2 h. A la mezcla de reacción se añadió solución de cloruro de amonio saturada acuosa y se extrajo la mezcla con acetato de etilo (3 x 300 mL). Los extractos mixtos se lavaron con agua (3 x 90,0 mL), solución acuosa de carbonato de sodio al 10% (1 x 300 mL) y agua (1 x 300 mL). Los volátiles se eliminaron a presión reducida y el residuo (285 g) se destiló al vacío (27-30 °C/ 3 KPa (30 mbar)) para obtener 3,3,4-trimetilpent-4-en-2-ol (168 g, 83 %) como un líquido incoloro.

RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ 1,00 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,10 (d, J = 6,4 Hz, 3H), 1,68 (s, 1H), 1,76 (s, 3H), 3,74 (q, J = 6,3 Hz, 1H), 4,86 (d, J = 0,7 Hz, 1H), 4,96-4,90 (m, 1H).

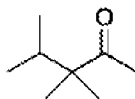
- 15 RMN ¹³C (151 MHz, CDCl₃) δ 16,6, 19,6, 20,5, 22,7, 43,6, 70,9, 112,0, 150,9.

Ejemplo 4 (no reivindicado):

Síntesis de 3,3,4-trimetilpentan-2-ol:

20

Etapa 1: Síntesis de 3,3,4-trimetilpentan-2-ona:



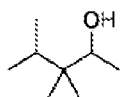
- 25 Se añadió Ni Raney (3,48 g, 59,4 mmol) a una solución de 3,3,4-trimetilpent-4-en-2-ona (150 g, 1,18 mol) en metanol (300 mL) y el reactor se lavó con nitrógeno. La mezcla se agitó a 60°C/2100KPa (21 bar) durante 72 h bajo atmósfera de hidrógeno. Posteriormente, la mezcla se enfrió a 25 °C y se filtró a través de una capa de celita. La torta del filtro se lavó con metanol (100 mL). Los filtrados combinados se secaron sobre sulfato de sodio (152 g) y los volátiles se eliminaron a presión reducida para obtener 3,3,4-trimetilpentan-2-ona (140 g, 91,8%).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,75 (d, J = 6,8 Hz, 6H), 0,95 (s, 6H), 1,88-1,98 (m, 1H), 2,04 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 17,4, 20,2, 25,0, 33,7, 50,8, 214,2.

35

Etapa 2: Síntesis de 3,3,4-trimetilpentan-2-ol:



- 40 Se añadió borohidruro de sodio (42,3 g, 1,12 mmol) a una mezcla de 3,3,4-trimetilpentan-2-ona (152 g, 1,19 mol), metanol (400 mL) y agua (22,8 mL) a 0-5 °C durante un período de 1 h mientras se agitaba. A continuación, la mezcla se agitó a 25 °C durante 24 h. Posteriormente, se añadió borohidruro de sodio (10,6 g, 280 mmol) durante un período de 15 min a 25 °C y la mezcla se agitó durante otras 21 h. Luego se agregó solución acuosa de ácido clorhídrico al 10% a 5-10 °C hasta pH 7. Posteriormente, se eliminaron los volátiles a presión reducida, a 50 °C y se agregó agua (150 mL). La mezcla se extrajo con diclorometano (3 x 150 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera (1 x 100 mL) y se secaron sobre sulfato sódico (15 g). Los volátiles se eliminaron a presión reducida a 40 °C para obtener 3,3,4-trimetilpentan-2-ol (125 g, 80,7 %) como un líquido incoloro.

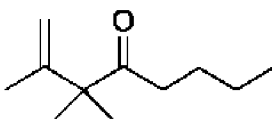
- 50 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,63 (s, 3H), 0,73 (s, 3H), 0,76 (d, J = 8,0 Hz, 3H), 0,78 (d, J = 6,8 Hz, 3H), 1,03 (d, J = 6,4 Hz, 3H), 1,55-1,66 (m, 1H), 1,95-1,96 (bs, 1H), 3,66 (q, J = 6,4 Hz, 1H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 17,2, 17,9, 18,7, 32,5, 39,4, 71,9.

- 55 Ejemplo 5:

Síntesis de Síntesis de 2,3,3-trimetiloct-1-en-4-ol:

Etapa 1: Síntesis de 2,3,3-trimetiloct-1-en-4-ona



5

Se añadió ácido metanosulfónico (48,0 g, 499 mmol) a una mezcla de anhídrido valérico (310 g, 1,66 mol) y 2,3-dimetilbut-2-eno (140 g, 1,66 mol) durante un período de 30 minutos mientras se agitaba. Luego, la mezcla se agitó durante 28 h a 40 °C. Posteriormente, se añadió una solución acuosa de carbonato de potasio al 15% (1,33 L) a 25 °C y la mezcla se agitó durante 30 min. La fase orgánica se separó y se lavó con agua (4 x 300 mL) hasta pH 7. El producto crudo (204 g) se destiló al vacío (70-75 °C/12 mbar) para proporcionar 2, 3, 3-trimetiloct-1-en-4-ona (104 g, 37,1 %) como un líquido incoloro.

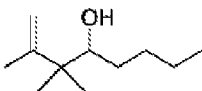
10

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,81 (t, J = 7,2 Hz, 3H), 1,15-1,24 (m, 8H), 1,39-1,46 (m, 2H), 1,57 (s, 3H), 2,32 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 4,88 (s, 2H).

15

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 14,0, 20,3, 22,5, 23,4, 26,4, 36,2, 53,8, 111,7, 148,1, 214,0.

Etapa 2: Síntesis de 2,3,3-trimetiloct-1-en-4-ol:



20

Se añadió borohidruro de sodio (8,57 g, 232 mmol) a una solución de 2,3,3-trimetiloct-1-en-4-ona (51,0 g, 29,0 mmol) en etanol (50,0 mL) y THF (50,0 mL) a 30 °C durante un período de 30 min mientras se agitaba. A continuación, la mezcla se agitó durante 14 h a 65 °C. Posteriormente, se añadió solución acuosa de cloruro de hidrógeno al 5% (40 mL) a 25 °C. La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (1x 200 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (4 x 100 mL) y los volátiles se eliminaron bajo presión reducida. El producto crudo (49,0 g) se destiló al vacío (85-89 °C/10 mbar) para obtener 2,3,3-trimetiloct-1-en-4-ol (42,9 g, 87,1 %) como un líquido incoloro.

25

30 RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ 0,91 (t, J = 7,2 Hz, 3H), 1,01 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,39 – 1,21 (m, 4H), 1,47 – 1,41 (m, 1H), 1,62 – 1,52 (m, 2H), 1,75 (s, 3H), 3,48 – 3,44 (m, 1H), 4,84 (s, 1H), 4,91 (s, 1H).

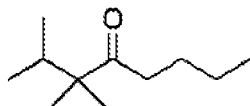
RMN ¹³C (151 MHz, CDCl₃): δ 14,1, 19,7, 21,4, 22,6, 22,8, 29,6, 30,7, 43,8, 75,5, 111,9, 151,1.

35 Ejemplo 6:

Síntesis de 2,3,3-trimetiloctan-4-ol:

Etapa 1: Síntesis de 2,3,3-trimetiloctan-4-ona:

40



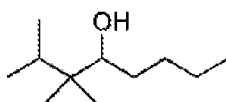
Se añadió Raney Ni (1,93 g, 32,0 mmol) a una solución de 2,3,3-trimetiloct-1-en-4-ona (120 g, 660 mmol) en isopropanol (200 mL) y el autoclave se lavó con nitrógeno. A continuación, la mezcla se agitó bajo atmósfera de hidrógeno a 50 °C/ 700 KPa (7 bar) durante 13 h. La mezcla se enfrió a 25 °C, se filtró a través de una capa de celite y la torta de filtrado se lavó con isopropanol (50 mL). El filtrado se secó sobre sulfato de sodio (152 g) y se eliminaron los volátiles a presión reducida para obtener 2,3,3-trimetiloctan-4-ona (105 g, 83 %) como un líquido incoloro.

45

50 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,72 (d, J = 7,2 Hz, 6H), 0,83 (t, J = 7,6 Hz, 3H), 0,93 (s, 6H), 1,13-1,27 (m, 2H), 1,42-1,49 (m, 2H), 1,90-1,97 (m, 1H), 2,36 (t, J = 7,6 Hz, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 13,9, 17,5, 20,3, 22,4, 26,0, 33,7, 36,6, 50,6, 216,3.

55 Etapa 2: Síntesis de 2,3,3-trimetiloctan-4-ol:



Se añadió borohidruro de sodio (6,48 g, 175 mmol) a una solución de 2,3,3-trimetilheptan-4-ona (42,0 g, 219 mmol) en etanol (150 mL) a 30 °C durante un período de 30 minutos mientras se agitaba. A continuación, la mezcla se agitó durante 12 h a 75 °C. Posteriormente se añadió acetato de etilo (200 mL) a 30 °C seguido de solución acuosa de cloruro de hidrógeno 0,5 N (40 mL). La fase orgánica se separó, se lavó con agua (4 x 100 mL) y se eliminaron los volátiles a presión reducida para obtener 2,3,3-trimetilheptan-4-ol (39,5 g, 97 %).

RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ 3,44 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 1,77 – 1,67 (m, 1H), 1,61 – 1,47 (m, 2H), 1,41 – 1,19 (m, 6H), 0,92 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H), 0,86 (d, *J* = 6,9 Hz, 3H), 0,82 (d, *J* = 6,9 Hz, 3H), 0,81 (s, 3H), 0,72 (s, 3H).

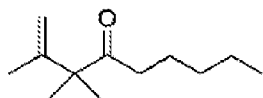
RMN ¹³C (151 MHz, CDCl₃): δ 14,1, 17,2, 17,6, 18,4, 18,8, 22,8, 29,4, 30,9, 32,8, 39,5, 76,8.

Ejemplo 7:

15

Síntesis de 2,3,3-trimetilnon-1-en-4-ol:

Etapa 1: Síntesis de 2,3,3-trimetilnon-1-en-4-ona:



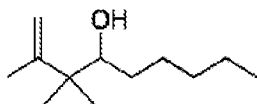
20

Se añadió ácido metanosulfónico (27,9 g, 290 mmol) a una mezcla de anhídrido caproico (208 g, 970 mmol) y 2,3-dimetilbut-2-eno (85,5 g, 970 mmol) durante un período de 30 minutos mientras se agitaba. A continuación, la mezcla se agitó durante 18 h a 40 °C. Posteriormente, se añadió solución acuosa de carbonato sódico al 15% (60,0 g) a 25 °C y la mezcla se agitó durante 30 min. Se separó la fase orgánica y se extrajo la fase acuosa con acetato de etilo (2 x 300 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (4 x 300 mL) hasta pH 7 y los volátiles se eliminaron bajo presión reducida. El producto crudo se destiló al vacío (75-84 °C/ 0,6 KPa (6 mbar)) para obtener 2,3,3-trimetilnon-1-en-4-ona (68,2 g, 38,5%).

30 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,80 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H), 1,15-1,25 (m, 10H), 1,40-1,48 (m, 2H), 1,56 (s, 3H), 2,32 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 4,87 (s, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 14,0, 20,3, 22,6, 23,4, 23,9, 31,6, 36,4, 53,8, 111,7, 148,1, 214,0.

35 Etapa 2: Síntesis de 2,3,3-trimetilnon-1-en-4-ol:



40

Se añadió borohidruro de sodio (4,03 g, 109 mmol) a una solución de 2,3,3-trimetilnon-1-en-4-ona (35,0 g, 182 mmol) en etanol (90,0 mL) a 30 °C durante un período de 30 minutos mientras se agitaba. A continuación, la mezcla se agitó durante 9 h a 65 °C. Posteriormente se añadió acetato de etilo (150 mL) a 30 °C seguido de solución acuosa de cloruro de hidrógeno 0,5 N (40,0 mL). La fase orgánica separada se lavó con agua (4 x 80,0 mL) y los volátiles se eliminaron a presión reducida para obtener 2,3,3-trimetilnon-1-en-4-ol (34,0 g, 96 %) como un líquido incoloro.

45

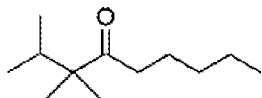
RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ 0,90 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H), 1,01 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,36 – 1,21 (m, 6H), 1,46 – 1,40 (m, 1H), 1,54 (s, *J* = 18,5 Hz, 1H), 1,63 – 1,56 (m, 1H), 1,75 (d, *J* = 0,7 Hz, 3H), 3,48 – 3,44 (m, 1H), 4,84 (d, *J* = 0,9 Hz, 1H), 4,93 – 4,89 (m, 1H).

50 RMN ¹³C (151 MHz, CDCl₃): δ 14,10, 19,71, 21,47, 22,61, 22,73, 27,13, 31,01, 32,03, 43,79, 75,53, 111,91, 151,13.

Ejemplo 8:

55 Síntesis de 2,3,3-trimetilnonan-4-ol:

Etapa 1: Síntesis de 2,3,3-trimetilnonan-4-ol:

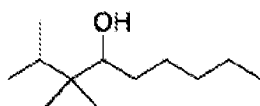


- 5 Se añadió Raney Ni (2,03 g, 34,0 mmol) a una solución de 2,3,3-trimetiln-oct-1-en-4-ona (135 g, 690 mmol) en isopropanol (207 mL) y el autoclave se lavó con nitrógeno. A continuación, la mezcla se agitó bajo atmósfera de hidrógeno a 50 °C/700 KPa (7 bar) durante 5 h. La mezcla se enfrió a 25 °C y se filtró a través de almohadilla de Celite. La torta de filtración se lavó con isopropanol (50,0 mL). Los filtrados combinados se secaron sobre sulfato sódico (150 g) y los volátiles se eliminaron a presión reducida para obtener 2,3,3-trimetiln-octan-4-ona (128 g, 94,8%) como líquido incoloro.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,73 (d, J = 6,8 Hz, 6H), 0,81 (t, J = 7,2 Hz, 3H), 0,93 (s, 6H), 1,13-1,27 (m, 4H), 1,44-1,51 (m, 2H), 1,90-1,97 (m, 1H), 2,35 (t, J = 7,6 Hz, 2H).

- 15 RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 13,8, 17,4, 20,3, 22,5, 23,5, 31,5, 33,7, 36,8, 50,5, 216,1.

Etapa 2: Síntesis de 2,3,3-trimetiln-an-4-ol:



20

Se añadió borohidruro sódico (13,6 g, 369 mmol) a una solución de 2,3,3-trimetiln-onan-4-ona (60,0 g, 307 mmol) en etanol (225 ml) a 30 °C durante 30 min mientras se agitaba. Se agitó la mezcla a 78 °C durante 29 h. Posteriormente, se añadió acetato de etilo (300 mL) a 30 °C seguido de una solución acuosa 0,5 N de cloruro de hidrógeno (60,0 mL). La fase orgánica separada se lavó con agua (4 x 150 mL) y los volátiles se eliminaron a presión reducida. El producto crudo se destiló al vacío (90-103 °C/1,1 KPa (11 mbar)) para obtener 2,3,3-trimetiln-onan-4-ol (50,8 g, 89 %) como un líquido incoloro.

25

RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ 0,72 (s, 3H), 0,81 (s, 3H), 0,82 (d, J = 6,9 Hz, 3H), 0,86 (d, J = 6,9 Hz, 3H), 0,90 (t, J = 7,0 Hz, 3H), 1,38 – 1,19 (m, 7H), 1,49 (ddd, J = 9,2, 6,3, 2,4 Hz, 1H), 1,63 – 1,53 (m, 1H), 1,77 – 1,68 (m, 1H), 3,47 – 3,41 (m, 1H).

30

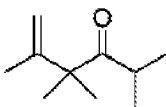
RMN ¹³C (151 MHz, CDCl₃): δ 14,1, 17,2, 17,6, 18,4, 18,8, 22,7, 26,9, 31,2, 32,0, 32,8, 39,5, 76,9.

Ejemplo 9 (no reivindicado):

35

Síntesis de 2,4,4,5-tetrametilhex-5-en-3-ol

Etapa 1: Síntesis de 2,4,4,5-tetrametilhex-5-en-3-ona:



40

Se añadió 2-metilpropan-2-olato de potasio (54,0 g, 481 mmol) a una solución de 4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ona (45,0 g, 321 mmol) en tetrahidrofurano (1,80 L) a 0 °C durante un período de 40 minutos bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se agitó la mezcla a 0-5 °C durante 30 min. Posteriormente se añadió gota a gota yodometano (49,9 mL, 802 mmol) y luego se agitó la mezcla a 25 °C durante 16 h. A la mezcla de reacción se añadió solución de cloruro de amonio saturada acuosa y se extrajo con acetato de etilo (2 x 200 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre agua Na₂SO₄ anhidra y se concentraron bajo presión reducida. El producto crudo (65,6 g) se purificó por destilación fraccionada utilizando una columna de relleno aleatorio de ss (0,3 m) para proporcionar 2,4,4,5-tetrametilhex-5-en-3-ona (36,2 g, 65,8 %) como un líquido incoloro.

45

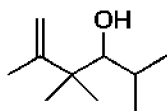
RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ 1,00 (d, J = 6,7 Hz, 6H), 1,25 (s, 6H), 1,66 (s, 3H), 3,03-3,11 (m, 1H), 5,00 (brd, J = 7,1 Hz, 1H).

50

RMN ¹³C (151 MHz, CDCl₃): δ 20,6, 20,8, 23,1, 34,0, 54,4, 112,3, 147,3, 218,2.

55

Etapa 2: Síntesis de 2,4,4,5-tetrametilhex-5-en-3-ol:



5 Se añadió borohidruro de sodio (14,72 g, 389 mmol) a una solución de 2,4,4,5-tetrametilhex-5-en-3-ona (15,0 g, 97,0 mmol) en metanol (200 mL) a 0 °C durante un período de 2 h. A continuación, la mezcla se agitó a 0 °C durante 2 h y a 25 °C durante 12 h. Posteriormente se añadió solución acuosa de cloruro de hidrógeno al 5 % a 0 °C hasta pH 7. La mezcla se extrajo con acetato de etilo (3 x 50 mL). Las fases orgánicas se combinaron y los volátiles se eliminaron bajo presión reducida (50 °C/22,5 KPa (225 mbar)). El producto crudo (15,3 g) se purificó por cromatografía en gel de sílice usando n-hexano/acetato de etilo (80/20) como eluyente para obtener 2,4,4,5-tetrametilhex-5-en-3-ol (12,2 g, 73,6 %) como una mezcla incolora.

RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ 0,85 (d, J = 6,8 Hz, 3H), 0,93 (d, J = 6,8 Hz, 3H), 0,99 (s, 3H), 1,01 (s, 3H), 1,69 (s, 3H), 1,73-1,82(m, 1H), 3,27(d, J = 3,2 Hz, 1H), 4,78 (s, 1H), 4,76-4,80 (m, 1H),

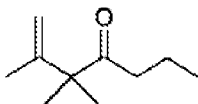
15 RMN ¹³C (151 MHz, CDCl₃): δ 17,4, 19,7, 22,5, 23,6, 23,8, 28,8, 44,5, 79,6, 111,5, 151,6.

Ejemplo 10:

Síntesis de 2,3,3-trimetilhept-1-en-4-ol:

20

Etapa 1: Síntesis de 2,3,3-trimetilhept-1-en-4-ona:



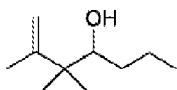
25 Se añadió 2,3-dimetil-2-buteno (930 g, 11,0 mol) a una solución de cloruro de zinc (452 g, 3,31 mol) en anhídrido butírico (1,75 kg, 11,0 mol) a 5 °C bajo atmósfera de nitrógeno mientras se agitaba. Luego, la mezcla se calentó a 20 °C durante 6 h y luego se agitó a 20 °C durante 48 h. Posteriormente se añadió agua (4,00 L). La fase orgánica separada se lavó con agua (1 x 4,00 L), solución acuosa saturada de carbonato de sodio hasta pH 7 y salmuera (1,00 L). El producto crudo (1,55 kg) se purificó por destilación al vacío (53-55 °C/1 KPa (10 mbar)) para obtener 2,3,3-trimetilhept-1-en-4-ona (1,24 kg, 60 %) como un líquido incoloro.

30

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,80 (t, J = 7,6 Hz, 3H), 1,15 (s, 6H), 1,43-1,52 (m, 2H), 1,55 (s, 3H), 2,31 (t, J = 7,2 Hz, 2H), 4,88 (s, 2H).

35 RMN ¹³C (151 MHz, CDCl₃): δ 11,2, 14,9, 17,6, 20,2, 20,8, 35,8, 51,1, 109,1, 145,5, 211,1.

Etapa 2: Síntesis de 2,3,3-trimetilhept-1-en-4-ol:



40

Se añadió borohidruro de sodio (590 mg, 16,0 mmol) a una solución de 2,3,3-trimetilhept-1-en-4-ona (2,00 g, 13,0 mmol) en metanol (20,0 mL) durante 20 min. A continuación, la mezcla se agitó a 25 °C durante 6 h. Posteriormente, se añadió solución acuosa de cloruro de hidrógeno al 5 % hasta pH 7. La mezcla se extrajo con acetato de etilo (3 x 50 mL) y los extractos combinados se lavaron con agua (50 mL). Los volátiles se eliminaron a presión reducida para obtener 2,3,3-trimetilhept-1-en-4-ol (1,92 g, 85%) como un líquido incoloro.

45

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,86 (t, J = 7,2 Hz, 3H), 0,93 (s, 3H), 0,97 (s, 3H), 1,13-1,35 (m, 4H), 1,60 (bs, 1H), 1,67 (s, 3H), 3,38-3,41 (m, 1H), 4,77 (d, J = 0,4 Hz, 1H), 4,82-4,83 (m, 1H).

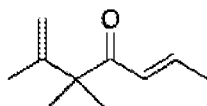
50 RMN ¹³C (151 MHz, CDCl₃): δ 14,1, 19,8, 20,2, 21,5, 22,3, 33,2, 43,5, 75,0, 111,8, 151,1.

Ejemplo 11:

Síntesis de (E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ol:

55

Etapa 1: Síntesis de (E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ona:

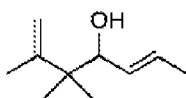


Se añadió cloruro de cinc (300 g, 2,20 mol) en porciones a una solución de anhídrido crotonico (1,26 kg, 8,15 mol) en metilciclohexano (500 g) a -5 °C y la mezcla se agitó durante 20 min. A continuación, se añadió 2,3-dimetilbut-2-eno (618 g, 7,34 mol) durante un periodo de 4 h a -5 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 16 h a 25 °C. Posteriormente se añadió agua (1,50 L). La fase orgánica separada se lavó con una solución acuosa al 10 % de hidróxido de sodio (2,50 L), agua (900 mL) y salmuera (600 mL) y los volátiles se eliminaron a presión reducida. El producto crudo se purificó por destilación al vacío (38-43 °C/0,2 KPa (2 mbar)) para obtener (E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ona (469 g, 42%) como un líquido incoloro.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 1,15 (s, 6H), 1,56-1,57 (m, 3H), 1,77 (dd, J = 6,8, 1,6 Hz, 3H), 4,89-4,92 (m, 2H), 6,31 (dq, J = 15,2, 1,6 Hz, 1H), 6,83-6,91 (m, 1H).

RMN ¹³C (151 MHz, CDCl₃): δ 17,8, 20,2, 23,02, 53,0, 111,9, 126,1, 142,1, 148,1, 203,9.

Etapa 2: Síntesis de (E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ol:



Se añadió cloruro de cerio (III) heptahidrato (2,47 g, 6,63 mmol) a una solución de (E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ona (1,00 g, 6,57 mmol) en metanol (50,0 mL) a 25 °C. La mezcla se agitó a 25 °C durante 30 min. Posteriormente, se añadió borohidruro de sodio (249 mg, 6,57 mmol) a 0 °C y la mezcla se agitó a 0 °C durante 2 h. Se añadió agua (100 mL) y la mezcla se extrajo con diclorometano (3 x 50 mL). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y los volátiles se eliminaron bajo presión reducida. El producto crudo (967 mg) se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice usando una mezcla de n-hexano/acetato de etilo (80/20) como eluyente para obtener (E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ol (890 mg, 84 %) como un líquido incoloro.

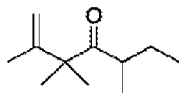
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,89 (s, 3H), 0,98 (s, 3H), 1,64-1,67 (m, 4H), 1,70 (d, J = 0,8 Hz, 3H), 3,85-3,87 (m, 1H), 4,80 (d, J = 0,8 Hz, 1H), 4,87-4,88 (m, 1H), 5,37-5,44 (m, 1H), 5,59-5,67 (m, 1H).

RMN ¹³C (151 MHz, CDCl₃): δ 15,4, 17,8, 18,9, 21,4, 41,8, 75,1, 110,3, 126,7, 127,9, 148,8.

Ejemplo 12:

Síntesis de 2,3,3,5-tetrametilhept-1-en-4-ol:

Etapa 1: Síntesis de 2,3,3,5-tetrametilhept-1-en-4-ona:

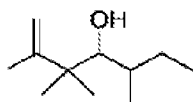


Se añadió 2-metilpropan-2-olato de potasio (8,40 g, 74,9 mmol) a una solución de 4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ona (5,00 g, 35,7 mmol) en tetrahidrofurano (50,0 mL) en una atmósfera de nitrógeno a 10 °C durante un período de 15 min. A continuación, se añadió gota a gota yodoetano (11,1 g, 71,3 mmol) y se dejó calentar la mezcla a 25 °C y se agitó durante 24 h. Posteriormente, se añadió solución acuosa saturada de cloruro de amonio (50 mL) y la mezcla se extrajo con metil terc-butil éter (2 x 50,0 mL). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio anhidro y los volátiles se eliminaron a presión reducida para obtener 2,3,3,5-tetrametilhept-1-en-4-ona (6,30 g, 90%) como un líquido incoloro.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,75 (t, J = 7,6 Hz, 3H), 0,90 (d, J = 6,8 Hz, 3H), 1,16 (s, 3H), 1,18 (s, 3H), 1,20-1,28 (m, 1H), 1,38-1,50 (m, 1H), 1,57 (s, 3H), 2,72-2,84 (m, 1H), 4,90 (s, 2H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 10,8, 17,2, 19,7, 22,3, 22,4, 26,5, 40,0, 53,4, 111,6, 146,2, 216,3.

Etapa 2: Síntesis de 2,3,3,5-tetrametilhept-1-en-4-ol:

55

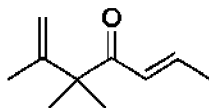


- Se añadió lentamente borohidruro de sodio (340 mg, 8,91 mmol) a una solución de 2,3,3,5-tetrametilhept-1-en-4-ona (1,00 g, 5,94 mmol) en metanol (5,00 mL) a 25 °C y la mezcla se agitó a 25 °C durante 20 h. Posteriormente se añadió solución acuosa 0,5 N de cloruro de hidrógeno (10,0 mL) hasta pH 7 y la mezcla se extrajo con acetato de etilo (2 x 10 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (2 x 20 mL) y los volátiles se eliminaron a presión reducida para obtener 2,3,3,5-tetrametilhept-1-en-4-ol (1,10 g, 86 %) como un líquido incoloro (mezcla de diastereómeros).
- 10 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,75-0,85 (m, 6H), 0,96-1,01 (m, 6H), 1,21-1,35 (m, 1H), 1,40-1,56 (m, 3H), 1,69 (s, 3H), 3,30 (d, J = 1,6 Hz, 0,5 H), 3,37 (d, J = 1,6 Hz, 0,5H), 4,71 (s, 1H), 4,79-4,81 (m, 1H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 10,87, 13,01, 17,2, 22,0, 23,3, 33,8, 35,2, 43,4, 78,6, 110,5, 150,6.

Ejemplo 13:

- 15 Síntesis alternativa de (E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ol:

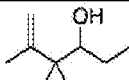
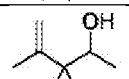
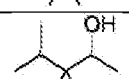
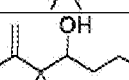
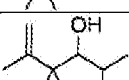
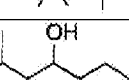
Etapas 1: Síntesis alternativa de (E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ona:



- 20 Se añadió 2,3-dimetil-1-buteno (284 g, 405 mL, 3,38 mol) a una solución de ácido 15 trifluorometanosulfónico (5,07 g, 3,0 mL, 33,8 mmol) en anhídrido crotonico (521 g, 500 mL, 3,38 mol) a -20 °C bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, la mezcla se agitó a 0 °C durante 30 min, y a 20 °C durante 12h. Posteriormente se añadió solución acuosa de hidróxido de sodio 2M (2,53 L, 5,07 mol), la mezcla se agitó a 50 °C durante 4 horas bajo atmósfera de nitrógeno y se enfrió a 20 °C. Luego se separó la fracción orgánica y la fracción acuosa se extrajo con metil terc-butil éter (2,00 L). Las fracciones orgánicas combinadas se lavaron con salmuera y se secaron sobre sulfato sódico. Los volátiles se eliminaron a presión reducida y el residuo se destiló al vacío (50-52 °C/4 mbar) para obtener 2,3,3,6-trimetilhepta-1,5-dien-4-ona (142 g, rendimiento del 22%).

- 30 Etapas 2: Síntesis de (E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ol: Véase el ejemplo 11

A continuación se detallan las propiedades olfativas de una selección de los compuestos mencionados anteriormente:

Compuestos de Fórmula (7-8)	Notas olfativas
 4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ol	apio, agujas de pino. medio, muy difusivo, terroso pero cremoso, dulce/menta, ligeramente refrescante.
 (no reivindicado) 3,3,4-trimetilpent-4-en-2-ol	Medio-fuerte, alcanforado, ligeramente sucio, difusivo.
 (no reivindicado) 3,3,4-trimetilpentan-2-ol	medio, difusivo, pino, eucaliptol más graso, dirección de alcohol amílico
 2,3,3-trimetilhept-1-en-4-ol	fresco, floral, afrutado, amaderado.
 (no reivindicado) 2,4,4,5-tetrametilhex-5-en-3-ol	débil pero amaderado, afrutado, verde.
 2,3,3-trimetiloctan-4-ol	medio, difusivo, dirección del acetato de isobornilo pero menos terroso, a pino.

- 35 Ejemplo de composiciones

En el siguiente ejemplo de invención (A) y ejemplos comparativos (B/C/D), el compuesto del Ejemplo 1 y compuestos comerciales se incluyeron en una fragancia de acorde cítrico para uso en champú (E = blanco).

ES 2 989 099 T3

DPG = dipropilenglicol.

Ejemplos	A	B	C	D	E
Materias primas (partes por peso)					
Aldehído C10	40	40	40	40	40
Citral	25	25	25	25	25
Nitrilo citronelilo	65	65	65	65	65
Delta de decalactona	1	1	1	1	1
Etilmaltol	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Hediona	75	75	75	75	75
Terpenos de Litsca Cubeba	180	180	180	180	180
Aceite de naranja prensado en frío	560	560	560	560	560
Trans-2-dodecenal	2	2	2	2	2
4,4,5-Trimetilhex-5-en-3-ol 10% DPG	10	0	0	0	0
Borneol 10% DPG	0	10	0	0	0
Acetato de isobornilo 10% DPG	0	0	10	0	0
Acetato de fencil 10% DPG	0	0	0	10	0
Dipropilenglicol (DPG)	39,5	39,5	39,5	39,5	49,5
Total	1000	1000	1000	1000	1000

Estudios comparativos de diferentes compuestos donde la columna E es el blanco:

- 5 La introducción de un 0,1% en peso de 4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ol potencia el efecto cítrico confiriendo a la fragancia un carácter más chispeante y más natural y fresco (A).

En comparación con este material se observan los siguientes efectos con los materiales de referencia:

- 10 La introducción de un 0,1% en peso de borneol proporciona a este acorde cítrico un efecto más a pino, aunque notablemente sintético (B).

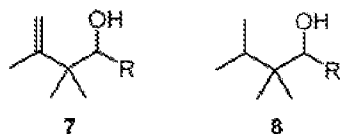
La introducción de 0,1% en peso de acetato de isobornilo no aporta ningún efecto perceptible a este acorde cítrico (C).

- 15 La introducción de un 0,1% en peso de acetato de fencil proporciona a este acorde cítrico un efecto más a pino y ligeramente mentolado pero sin el carácter natural y fresco de la composición A (D).

REIVINDICACIONES

1. Alcohol útil en una composición aromática, aromatizante y/o desodorizante/enmascarante en donde el alcohol se selecciona entre compuestos de fórmula (7) o de fórmula (8)

5



en donde

10 - para los compuestos de fórmula (7), R es etilo, n-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, n-pentilo, 2-metilprop-1-en-2-ilo, 2-pentilo, 3-pentilo, n-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, vinilo, 1-propenilo, prop-1-en-2-ilo, alilo, 1-butenilo, 2-butenilo, but-3-en-2-ilo, 1-pentenilo, pent-2-en-1-ilo, pent-3-en-1-ilo, pent-4-en-1-ilo, pent-1-en-2-ilo, 2-pentenilo, pent-3-en-2-ilo, pent-4-en-2-ilo, pent-2-en-3-ilo, pent-1-en-3-ilo, 1-hexenilo, hex-2-en-1-ilo, hex-3-en-1-ilo, hex-4-en-1-ilo, hex-5-en-1-ilo, hex-1-en-2-ilo, hex-2-en-2-ilo, hex-3-en-2-ilo, hex-4-en-2-ilo, hex-5-en-2-ilo, 3-hexenilo, hex-1-en-3-ilo, hex-2-en-3-ilo, hex-3-en-3-ilo, hex-4-en-3-ilo o hex-5-en-3-ilo, y

15 - para los compuestos de fórmula (8), R es etilo, n-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, isobutilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, n-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 1-propenilo, prop-1-en-2-ilo, alilo, 1-butenilo, 2-butenilo, but-3-en-2-ilo, 1-pentenilo, pent-2-en-1-ilo, pent-3-en-1-ilo, pent-4-en-1-ilo, pent-1-en-2-ilo, 2-pentenilo, pent-3-en-2-ilo, pent-4-en-2-ilo, pent-2-en-3-ilo, pent-1-en-3-ilo, 1-hexenilo, hex-2-en-1-ilo, hex-3-en-1-ilo, hex-4-en-1-ilo, hex-5-en-1-ilo, hex-1-en-2-ilo, 2-hexenilo, hex-3-en-2-ilo, hex-4-en-2-ilo, hex-5-en-2-ilo, 3-hexenilo, hex-1-en-3-ilo, hex-2-en-3-ilo, hex-3-en-3-ilo, hex-4-en-3-ilo o hex-5-en-3-ilo.

2. Alcohol según la reivindicación 1 en donde

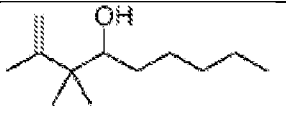
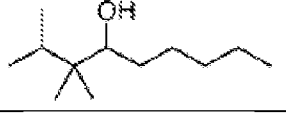
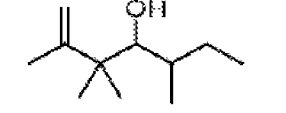
25

- para los compuestos de fórmula (7), R es etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, vinilo, 1-propenilo, 1-butenilo, 1-pentenilo o 1-hexenilo, y

30 - para los compuestos de fórmula (8), R es etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, 1-propenilo, 1-butenilo, 1-pentenilo o 1-hexenilo.

3. Alcohol según la reivindicación 1 en donde el alcohol se selecciona de cualquiera de los compuestos nombrados o dibujados en la siguiente tabla

	4,4,5-trimetilhex-5-en-3-ol
	4,4,5-trimetilhexan-3-ol
	2,3,3-trimetilhept-1-en-4-ol
	(E)-2,3,3-trimetilhepta-1,5-dien-4-ol
	2,3,3-trimetiloct-1-en-4-ol
	2,3,3-trimetiloctan-4-ol

	2,3,3-trimetilnon-1-en-4-ol
	2,3,3-trimetilnonan-4-ol
	2,3,3,5-tetrametilhept-1-en-4-ol

4. Composiciones aromáticas, aromatizantes y/o desodorizantes/enmascarantes que comprenden un alcohol según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en las que el contenido de los compuestos de fórmula (7) y/o de fórmula (8) está comprendido entre 0,00001 y 99,9 % en peso, por ejemplo entre 0,0001 y 95 % en peso.

5

5. Composiciones aromáticas, aromatizantes y/o desodorizantes/enmascarantes según la reivindicación 4 que comprenden adicionalmente al menos un éster y/o otro alcohol, preferiblemente al menos una mezcla de éster y otro alcohol.

10

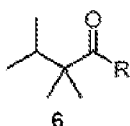
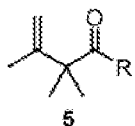
6. Composiciones aromáticas, aromatizantes y/o desodorizantes/enmascarantes según la reivindicación anterior en las que el contenido total del o de los compuestos de fórmula (7) y/o de fórmula (8) junto con el o los ésteres y/o el o los otros alcoholes es superior al 25 % en peso, preferiblemente superior al 50 % en peso, por ejemplo superior al 75 % en peso, o incluso superior al 90 % en peso.

15

7. Composiciones aromáticas, aromatizantes y/o desodorizantes/enmascarantes según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 que comprenden una mezcla de al menos un alcohol de fórmula (7) y un alcohol de fórmula (8).

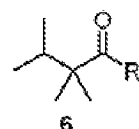
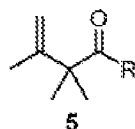
20

8. Composiciones aromáticas, aromatizantes y/o desodorizantes/enmascarantes según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7 que comprenden una mezcla de al menos un alcohol de fórmula (7) o de fórmula (8) junto con al menos una de sus cetonas parentales de fórmula (5) o de fórmula (6).



25

9. Composiciones aromáticas, aromatizantes y/o desodorizantes/enmascarantes según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8 que comprenden una mezcla de al menos un alcohol de fórmula (7) o de fórmula (8) junto con su cetona parental de fórmula (5) o de fórmula (6).



30

en donde dicha cetona madre tiene el mismo R que dicho al menos un alcohol.

35

10. Composiciones aromáticas, aromatizantes y/o desodorizantes/enmascarantes según cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9 en las que la relación en peso entre la cetona original y su alcohol está comprendida entre 0,001 y 0,2.

11. Uso de una composición de fragancia, sabor y/o desodorante/enmascaradora según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10 en un producto perfumado o saborizado.

40

12. Uso de un alcohol según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en un producto perfumado o aromatizado.