



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 276 334**

⑤① Int. Cl.:
C07D 319/06 (2006.01)
C07D 317/10 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **04766129 .3**
⑧⑥ Fecha de presentación : **05.07.2004**
⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1654246**
⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2006**

⑤④ Título: **Acetales, su empleo como perfumes y procedimiento para su obtención.**

③⑩ Prioridad: **23.07.2003 DE 103 33 379**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

⑦③ Titular/es: **Symrise GmbH & Co. KG.**
Muhlenfeldstrasse 1
37603 Holzminden, DE

⑦② Inventor/es: **Dilk, Erich**

⑦④ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 276 334 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).

ES 2 276 334 T3

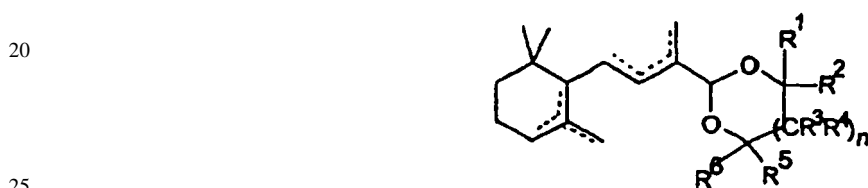
DESCRIPCIÓN

Acetales, su empleo como perfumes y procedimiento para su obtención.

5 La presente invención se refiere a determinados acetales y a mezclas de acetales, a su empleo como perfume, a productos correspondientes, así como a procedimientos para su obtención.

10 Debido a la disponibilidad, en general insuficiente, de muchos componentes perfumantes naturales, a la necesaria adaptación a las cambiantes tendencias de la moda, así como a la demanda, permanentemente creciente, de nuevos perfumes, que constituyen substancias perfumantes, o bien perfumes valiosos con notas de olor interesantes en sí mismos, o en forma de composiciones, existe además una demanda de nuevos compuestos con cualidades perfumantes valiosas. En especial se buscan nuevos perfumes que presenten propiedades secundarias adicionales positivas, además de sus propiedades olfativas, como por ejemplo estabilidad más elevada, capacidad cubriente por unidad de superficie más elevada, mejor poder de adherencia, etc.

15 Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a acetales de la formula I



I

30
siendo

35 los restos R¹ a R⁶, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc.-butilo en cada caso, siendo

n = 0 o 1, y

40 presentándose un enlace sencillo o un doble enlace en el lugar de una línea representada a trazos entre dos átomos de carbono, presentando configuración E o Z un doble enlace, presente en caso dado, en la cadena que une el anillo alifático con el grupo acetal,

con la condición de que

- 45
- el número de dobles enlaces en los que participa un átomo de C del anillo alifático sea 0 o 1,
 - el número de dobles enlaces en los que no participa ningún átomo de C del anillo alifático sea 0 o 1.

50 Por lo tanto, en total pueden estar presentes dos dobles enlaces, de los cuales uno está asignado al anillo alifático (doble enlace en el anillo, o bien =CH₂ en el anillo), y el otro no está asignado al anillo (ningún átomo de C del anillo alifático participa en este doble enlace; el doble enlace se sitúa en la cadena que une el anillo alifático con el grupo acetal, o la cadena porta un substituyente =CH₂). Si está presente un doble enlace en la cadena que une el anillo alifático con el grupo acetal, este doble enlace presenta opcionalmente configuración E o Z. Por consiguiente, la fórmula I no da ninguna referencia sobre configuración E o Z de tal doble enlace; la representación gráfica seleccionada se eligió únicamente por motivos de claridad, y comprende todos los posibles isómeros, diastereómeros y enantiómeros en cada caso, en especial todos los posibles isómeros E o Z en el caso de presencia de un doble enlace en la cadena que une el anillo alifático con el grupo acetal.

60 Los acetales según la invención son apropiados en especial para empleo como substancias perfumantes que se pueden emplear en perfumes. Los compuestos según la invención poseen sorprendentemente propiedades de olor dulces afrutadas, dominando en especial notas de ciruela e higo. Además, los acetales según la invención, en especial en medios alcalinos y oxidantes, presentan una estabilidad sorprendentemente elevada, muy extraordinaria. En especial debido a sus propiedades, los acetales según la invención son apropiados en medida extraordinaria para empleo como perfumes, y precisamente en especial si se emplean en una mezcla de perfumes o un perfume, o bien un producto perfumado, que posee un pH > 7, y/o actúa como oxidante.

65 Por el estado de la técnica no se conocen descripciones de olor respecto a compuestos que presentan una estrecha analogía estructural con los acetales según la invención. Respecto al aldehído 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-

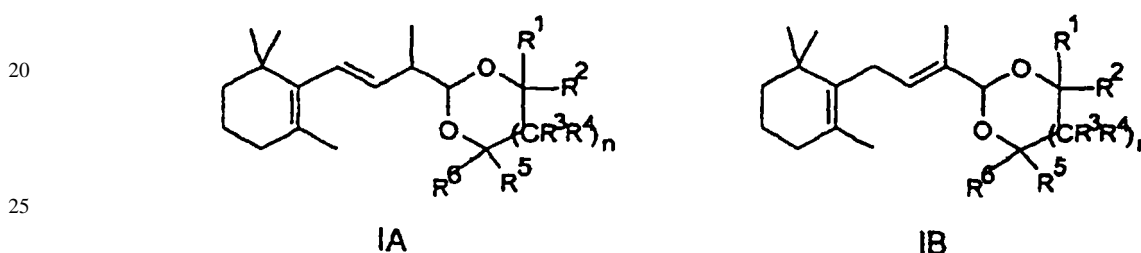
ES 2 276 334 T3

il)-2-butenal, que se puede emplear como educto en la obtención de acetales según la invención (véase a continuación) y se distribuye por GmbH & Co. KG bajo la denominación "Boronal", se indica la siguiente descripción de olor: floral, con acentos de violeta y matices de heno, salvado, cuero y madera.

5 El compuesto β -ionona, a considerar también análogo estructuralmente, se describe en K. Bauer, D. Garbe y H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials*, 4ª edición, Wiley-VCH, Weinheim 2001, como sigue: recuerda a madera de cedro, violeta en la dilución. Generalmente, β -ionona se considera perfume de violeta: violeta, irisado, con matices de madera de cedro.

10 Por consiguiente, los acetales según la invención poseen propiedades de olor que no son análogas a las de boronal y β -ionona.

15 De modo preferente, en los acetales según la invención, los restos $R^1 - R^6$, independientemente entre sí, son hidrógeno o metilo en cada caso. Son especialmente preferentes acetales según la invención de las siguientes fórmulas IA o IB



30 presentando configuración E o Z el respectivo doble enlace en la cadena que une el anillo alifático con el grupo acetal. Respecto al significado preferente de restos $R^1 - R^6$, en este caso es válido lo dicho anteriormente.

Son muy especialmente preferentes los acetales según la invención 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-alil]-1,3-dioxolano y 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-propenil]-1,3-dioxolano.

35 Los acetales especialmente preferentes, citados en último lugar, y otros acetales según la invención, se pueden obtener mediante acetalizado de 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal. Los acetales según la invención, que se pueden obtener de este modo, son especialmente preferentes. Respecto al significado preferente de los restos $R^1 - R^6$, y respecto a la configuración del doble enlace, en este caso vale de nuevo lo dicho anteriormente.

40 Los acetales especialmente preferentes de las fórmulas IA y IB presentan notas de olor que son similares entre sí, pero siendo el compuesto de la fórmula IA en suma más intenso y expresivo que el compuesto de la fórmula IB. Por lo tanto, es especialmente preferente el acetal de la fórmula IA.

45 La invención se refiere también a mezclas de dos o más acetales según la invención, pudiéndose aplicar todas las explicaciones a acetales especialmente preferentes según la invención, también respecto a las mezclas. En especial son preferentes mezclas de acetales en las que al menos para dos acetales presentes los restos $R^1 - R^6$, independientemente entre sí, son hidrógeno o metilo en cada caso. Además son preferentes mezclas según la invención en las que al menos dos de los acetales contenidos en las mismas según la invención corresponden a las fórmulas IA, o bien IB.

50 Es muy especialmente preferente una mezcla que contiene 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-alil]-1,3-dioxolano y 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-propenil]-1,3-dioxolano.

55 En tanto en una mezcla según la invención se presenten simultáneamente isómeros de las fórmulas IA y IB, debido a las notas de olor preferentes de compuestos de la fórmula IA es preferente que la fracción de isómeros de la fórmula IA sea mayor que la fracción de isómeros de la fórmula IB.

60 Si en una mezcla según la invención se presentan sucesivamente 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-alil]-1,3-dioxolano y 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-propenil]-1,3-dioxolano, ventajosamente se presenta de modo correspondiente el 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-alil]-1,3-dioxolano en mayor cantidad.

65 Los acetales según la invención, así como sus mezclas, se pueden obtener según procedimientos de síntesis de química orgánica conocidos en sí. Es ventajoso partir de 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal, y transformar este compuesto en el correspondiente acetal según la invención mediante reacción con un 1,2- o 1,3-diol alifático bajo catálisis ácida y separación de agua. Los sustituyentes en el 1,2- o 1,3-diol determinan en este caso que significado poseen los grupos $R^1 - R^6$ en la fórmula I. En el citado control de reacción, el agua formada se separa ventajosamente mediante destilación, y en especial mediante una destilación azeotrópica, y preferentemente por medio de una destilación azeotrópica bajo empleo de un agente de arrastre, para conseguir de este modo un rendimiento

ES 2 276 334 T3

en producto elevado. Como agentes de arrastre son apropiados en especial disolventes inertes, como tolueno, xileno, ciclohexano o n-pentano.

5 Las mezclas de acetales de las fórmulas IA y IB según la invención se pueden obtener en diferentes proporciones cuantitativas mediante selección de condiciones de reacción apropiadas, o en el transcurso de un transisomerizado.

10 A modo de ejemplo, en la reacción de 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal con etilenglicol en tolueno resulta una proporción de isómeros para IA/IB de 6,5:1; debido al empleo de etilenglicol, en este caso el compuesto IA corresponde a 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-alil]-1,3-dioxolano, y el compuesto IB corresponde a 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-propenil]-1,3-dioxolano. Por el contrario, en la reacción de 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal con etilenglicol en ciclohexano resulta una proporción de isómeros para IA/IB de apenas 2:1. A tal efecto, véanse también los ejemplos 1a) y 1c) a continuación.

15 También la cantidad empleada de catalizador ácido influye sobre la proporción de isómeros; véanse los ejemplos 1a) y 1b) a continuación.

20 Mediante calentamiento de una mezcla de isómeros con una fracción elevada de un acetal de la fórmula IB y una fracción más reducida de un acetal de la fórmula IA con ácido p-toluenosulfónico en tolueno se puede conseguir, a modo de ejemplo en el transcurso de un transisomerizado, un desplazamiento de la proporción de isómeros IA/IB, por ejemplo de 1:2 a 10:1, es decir, a favor del acetal de la fórmula IA; véase a tal efecto el ejemplo 1e) a continuación. Dependiendo de las condiciones de reacción respectivas, también son posibles otros transisomerizados.

25 Los acetales según la invención, o una mezcla de dos o más acetales según la invención, como ya se ha mencionado, se puede emplear extraordinariamente como perfume, o para la obtención de una mezcla de perfumes o de un perfume. Los acetales o mezclas según la invención pueden estar contenidos también ventajosamente en productos que comprenden un soporte, o un substrato, así como una cantidad, eficaz desde el punto de vista organoléptico, en contacto directo con el mismo, de acetal según la invención o de mezcla de dos o más acetales según la invención.

30 Los productos preferentes según la invención son seleccionados a partir del grupo constituido por perfumes alcohólicos, productos de cuidado corporal, y productos de limpieza o higiene a emplear en el hogar. En este caso, los productos de higiene corporal son seleccionados preferentemente a partir del grupo constituido por jabones, geles de ducha, champúes, aditivos para el baño, cremas para la piel, lociones corporales y desodorantes, y los agentes de limpieza son seleccionados preferentemente a partir del grupo constituido por detergentes, suavizantes, ambientadores y limpiadores.

35 Los acetales según la invención y las mezclas según la invención se pueden combinar con otros perfumes en diferentes proporciones cuantitativas para dar composiciones de perfume novedosas.

40 Se encuentran ejemplos de perfumes con los que se pueden combinar ventajosamente los acetales según la invención, por ejemplo, en S. Arctander, *Perfume and Flavor Materials*, Vol. I y II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag o K. Bauer, D. Garbe y H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials*, 4ª edición, Wiley-VCH, Weinheim 2001.

En particular cítense:

45 Extractos de materias primas naturales, como aceites etéricos, concretos, absolutos, resinas, resinoides, bálsamos, tinturas, como por ejemplo tintura de ambratina, esencia de amidis; esencia de semillas de angélica; esencia de raíz de angélica; esencia de anís; esencia de valeriana, esencia de albahaca; esencia absoluta de musgo de árbol; esencia de pimienta, esencia de artemisa; benzoeresina; esencia de bergamota, esencia absoluta de cera de abeja; esencia de brea de abedul, esencia de almendra amarga, esencia de raíz de haba, esencia de hojas de haya; esencia de cabreuva; esencia de enebro, esencia de calmus; esencia de alcanfor; esencia de cananga; esencia de cardamomo, esencia de cascarilla, esencia de casia; esencia de absoluta de casia; esencia de absoluta de castoreo; esencia de hojas de cedro; esencia de madera de cedro; esencia de cistus; esencia de citronella; esencia de limón; bálsamo de copaiva; esencia de bálsamo de copaiva; esencia de cilantro; esencia de raíz de costus; esencia de comino; esencia de ciprés; esencia de davana; esencia de raíz de eneldo; esencia de semillas de eneldo; esencia absoluta de Eau de brouts; esencia absoluta de musgo de encina; esencia de elemí, esencia de estragón; esencia de eucalipto-citriodora; esencia de eucalipto; esencia de hinojo; esencia de hojas de picea; esencia de gálbano; resina de gálbano; esencia de geranio; esencia de uva; esencia de madera de guayaco; bálsamo de gurjun; esencia de bálsamo de gurjun; esencia absoluta de Helichrysum; esencia de Helichrysum, esencia de jengibre; esencia absoluta de raíz de iris; esencia de raíz de iris; esencia absoluta de jazmín; esencia de calmus; esencia de manzanilla azul; esencia de manzanilla romana; esencia de semillas de zanahoria; esencia de cascarilla; esencia de pinocha; esencia de menta rizada; esencia de comino; esencia de labdano; esencia absoluta de labdano; resina de labdano; esencia absoluta de lavandina; esencia de lavandina; esencia absoluta de lavanda; esencia de lavanda; esencia de lemongrás; esencia de levística; esencia de lima destilada; esencia de lima prensada; esencia de linalool; esencia de Litsea-cubeba; esencia de hojas de laurel; esencia de macis; esencia de mejorana; esencia de mandarina; esencia de Massoirinden; esencia absoluta de mimosa; esencia absoluta de granos de almizcle; tintura de almizcle; esencia de salvia moscatel; esencia de nuez moscada; esencia absoluta de mirra; esencia de mirra; esencia de mirto; esencia de hojas de clavel; esencia de clavel; esencia de nerolí; esencia absoluta de olíbano; esencia de olíbano; esencia de opopónax; esencia de flor de azahar; esencia de naranja; esencia de orégano; esencia de palmarrosa; esencia de patchoulí; esencia de perilla; esencia de bálsamo del Perú; esencia de hojas de

ES 2 276 334 T3

- perejil; esencia de semillas de perejil; esencia de petitgrain; esencia de menta; esencia de pimienta; esencia de madera de pino; esencia de menta Pouliot; esencia absoluta de rosas; esencia de madera de rosas; esencia de rosas; esencia de romero; esencia de salvia dalmatina; esencia de salvia española; esencia de madera de sándalo; esencia de semillas de apio; esencia de espliego; esencia de anís estrellado; esencia de Styrax; esencia de Tagete; esencia de yemas de abeto;
- 5 esencia de árbol de té; esencia de trementina; esencia de tomillo; bálsamo de Tolú; esencia absoluta de Tonka; esencia absoluta de tuberosa; extracto de vainilla; esencia absoluta de hojas de violetas; esencia de verbena; esencia de vetiver; esencia de enebro; esencia de heces de vino; esencia de ajeno; esencia de hierba luisa; esencia de Ylang; esencia de Ysop; esencia absoluta de civeto; esencia de hojas de canela; esencia de cortezas de canela; así como fracciones de las mismas, o bien sustancia de contenido aisladas a partir de las mismas;
- 10 substancias aromáticas aisladas del grupo de hidrocarburos, como por ejemplo 3-careno; α -pineno; β -pineno; α -terpineno; γ -terpineno; p-cimol; bisaboleno; canfeno; cariofileno; cedreno; farneseno; limoneno; longifoleno; mirce-
no; ocimeno; valenceno; (E, Z)-1,3,5-undecatrieno; estireno; difenilmetano;
- 15 de alcoholes alifáticos, como por ejemplo hexanol; octanol; 3-octanol; 2,6-dimetilheptanol; 2-metil-2-heptanol; 2-metil-2-octanol; (E)-2-hexenol; (E) y (Z)-3-hexenol; 1-octen-3-ol; mezclas de 3,4,5,6,6-pentametil-3/4-hepten-2-
ol y 3,5,6,6-tetrametil-4-metilenoheptan-2-ol; (E, Z)-2,6-nonadienol; 3,7-dimetil-7-metoxioctan-2-ol; 9-decenol; 10-
undecenol; 4-metil-3-decen-5-ol;
- 20 de aldehídos alifáticos y sus acetales, como por ejemplo hexanal; heptanal; octanal; nonanal; decanal; undecanal; dodecanal; tridecanal; 2-metil-octanal; 2-metilnonanal; (E)-2-hexenal; (Z)-4-heptenal; 2,6-dimetil-5-heptenal; 10-un-
decanal; (E)-4-decenal; 2-dodecenal; 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal; heptanaldietilacetil; 1,1-dimetoxi-2,2,5-trime-
til-4-hexeno; citroneliloxiacetaldehído;
- 25 de cetonas alifáticas y sus oximas, como por ejemplo 2-heptanona; 2-octanona; 3-octanona; 2-nonanona; 5-metil-
3-heptanona; 5-metil-3-heptanonoxima; 2,4,4,7-tetrametil-6-octen-3-ona;
- de compuestos alifáticos que contienen azufre, como por ejemplo 3-metiltiohexanol; acetato de 3-metiltiohexilo; 3-
mercaptohexanol; acetato de 3-mercaptohexilo; butirato de 3-mercaptohexilo; acetato de 3-acetiltiohexilo; 1-menten-
30 8-tiol;
- de nitrilos alifáticos, como por ejemplo nitrilo de ácido 2-nonenoico; nitrilo de ácido 2-tridecenoico; nitrilo de
ácido 2,12-tridecenoico; nitrilo de ácido 3,7-dimetil-2,6-octadienoico; nitrilo de ácido 3,7-dimetil-6-octenoico;
- 35 de ácidos carboxilícos alifáticos y sus ésteres, como por ejemplo formiato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; acetoacetato de
etilo; acetato de isoamilo; acetato de hexilo; acetato de 3,5,5-trimetilhexilo; acetato de 3-metil-2-butenilo; acetato de
(E)-2-hexenilo; acetato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; acetato de octilo; acetato de 3-octilo; acetato de 1-octen-3-ilo; butirato
de etilo; butirato de butilo; butirato de isoamilo; butirato de hexilo; isobutirato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; crotonato de
hexilo; isovalerianato de etilo; 2-metilpentanoato de etilo; hexanoato de etilo; hexanoato de alilo, heptanoato de etilo;
- 40 heptanoato de alilo; Octanoato de etilo; etil-(E, Z)-2,4-decadienoato; 2-octinoato de metilo; 2-noninoato de metilo; 2-
isoamiloxiacetato de alilo; 3,7-dimetil-2,6-octadienoato de metilo;
- de alcoholes terpénicos acíclicos, como por ejemplo citronelol; geraniol; nerol; linalool; lavandulol; nerolídol; farnesol; tetrahidrolinalool; tetrahidrogeraniol; 2,6-dimetil-7-octen-2-ol; 2,6-dimetil-octan-2-ol; 2-metil-6-metilen-7-
45 octen-2-ol; 2,6-dimetil-5,7-octadien-2-ol; 2,6-dimetil-3,5-octadien-2-ol; 3,7-dimetil-4,6-octadien-3-ol; 3,7-dimetil-
1,5,7-octatrien-3-ol; 2,6-dimetil-2,5,7-octatrien-1-ol; así como sus formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, buti-
ratos, isovalerianatos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, triglinatos, 3-metil-2-butenosatos;
- de aldehídos y cetonas terpénicos acíclicos, como por ejemplo geranial; neral; citronelal; 7-hidroxi-3,7-dimetiloc-
50 tanal; 7-metoxi-3,7-dimetil-octanal; 2,6,10-trimetil-9-undecenal; geranilacetona; así como los dimetil- y dietilacetales
de geranial, neral, 7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal;
- de alcoholes terpénicos cíclicos, como por ejemplo mentol; isopulegol; alfa-terpienol; terpinen-ol-4; mentan-8-
ol; mentan-1-ol; mentan-7-ol; borneol; isoborneol; óxido de linalool; nopol; cedrol; ambrinol; vetiverol; guayol; así
55 como sus formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovalerianatos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos,
triglinatos, 3-metil-2-butenosatos;
- de aldehídos y cetonas terpénicos cíclicos, como por ejemplo mentona; isomentona; 8-mercaptomentan-3-ona; car-
vona; alcanfor; fencona; alfa-ionona; beta-ionona; alfa-n-metilionona; beta-n-metilionona; alfa-isometilionona; beta-
60 isometilionona; alfa-irona; alfa-damascona; beta-damascona; beta-damasconona; delta-damascona; gamma-damasco-
na; 1-(2,4,4-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona; 1,3,4,6,7,8a-hexahidro-1,1,5,5-tetrametil-(2H-2,4a-metanonaf-
talen-8(5H)-ona; nootkatona; dihidronootkatona; alfa-sinensal; beta-sinensal; esencia de madera de cedro acetilada
(metilcedrilcetona);
- 65 de alcoholes cíclicos, como por ejemplo 4-terc-butilciclohexanol; 3,3,5-trimetilciclohexanol; 3-isocanfeliciclohe-
xanol; 2,6,9-trimetil-Z2,Z5,E9-ciclododecatrien-1-ol; 2-isobutil-4-metiltetrahidro-2H-piran-4-ol;

ES 2 276 334 T3

de alcoholes cicloalifáticos, como por ejemplo alfa-3,3-trimetilciclohexilmetanol; 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)butanol; 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-2-buten-1-ol; 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-2-buten-1-ol; 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-pentan-2-ol; 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-4-penten-2-ol; 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)-3-ol;

de éteres cíclicos y cicloalifáticos, como por ejemplo cineol, cedrilmetiléter; ciclododecilmetiléter; (etoximetoxi) ciclododecano; epóxido de alfa-cedreno; 3a,6,6,9a-tetrametildodecahidronafto[2,1-b]furano; 3a-etil-6,6,9a-trimetildodecahidronafto[2,1-b]furano; 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dieno; óxido de rosas; 2-(2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il)-5-metil-5-(1-metilpropil)-1,3-dioxano;

de cetonas cíclicas, como por ejemplo 4-terc-butilciclohexanona; 2,2,5-trimetil-5-pentilciclopentanona; 2-heptilciclopentanona; 2-pentilciclopentanona; 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-cis-2-penten-1-il-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-2-pentil-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-4-ciclopentadecenona; 3-metil-5-ciclopentadecenona; 3-metilciclopentadecanona; 4-(1-etoxivinil)-3,3,5,5-tetrametilciclohexanona; 4-terc-pentilciclohexanona; 5-ciclohexadecen-1-ona; 6,7-dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)-indanona; 5-ciclohexadecen-1-ona; 8-ciclohexadecen-1-ona; 9-cicloheptadecen-1-ona; ciclopentadecanona;

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

de cetonas cicloalifáticas, como por ejemplo 1-(3,3-dimetilciclohexil)-4-penten-1-ona; 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona; 2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2-naftalenilmetilcetona; metil-2,6,10-trimetil-2,5,9-ciclododecatrienilcetona; terc-butil-(2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il)-cetona;

de ésteres de alcoholes cíclicos, como por ejemplo acetato de 2-terc-butilciclohexilo; acetato 4-terc-butilciclohexilo; acetato de 2-terc-pentilciclohexilo; acetato de 4-terc-pentilciclohexilo; acetato de decahidro-2-naftilo; acetato de 3-pentil-tetrahidro-2H-piran-4-ilo; acetato de decahidro-2,5,5,8a-tetrametil-2-naftilo; acetato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5, o bien 6-indenilo; propionato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5, o bien 6-indenilo; isobutirato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5 o bien 6-indenilo; acetato de 4,7-metanooctahidro-5, o bien 6-indenilo;

de ésteres de ácidos carboxílicos cicloalifáticos, como por ejemplo propionato de alil-3-ciclohexilo; oxiacetato de alilciclohexilo; dihidrojasmonato de metilo; jasmonato de metilo; 3-oxociclopentanocarboxilato de metil-2-hexilo; 2-ciclohexencarboxilato de etil-2-etil-6,6-dimetilo; 2-ciclohexencarboxilato de etil-2,3,6,6-tetrametilo; 2-acetato de etil-2-metil-1,3-dioxolano;

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

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

de éteres aralifáticos, como por ejemplo 2-feniletilmetiléter; 2-feniletilisoamiléter; 2-feniletil-1-etoxietiléter; dimetilacetal de fenilacetaldehído; dietilacetal de fenilacetaldehído; dimetilacetal de hidratropaldehído; glicerinaacetal de fenilacetaldehído; 2,4,6-trimetil-4-fenil-1,3-dioxano; 4,4a,5,9b-tetrahidroindeno [1,2-d]-m-dioxina; 4,4a,5,9b-tetrahidro-2,4-dimetilindeno [1,2-d]-m-dioxina;

de aldehídos aromáticos y aralifáticos, como por ejemplo benzaldehído, fenilacetaldehído; 3-fenilpropanal; hidratropaldehído; 4-metilbenzaldehído; 4-metilfenilacetaldehído; 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal; 2-metil-3-(4-isopropilfenil)propanal; 2-metil-3-(4-terc-butilfenil)propanal; 3-(4-terc-butilfenil)propanal; aldehído cinámico; aldehído alfa-butilcinámico; aldehído alfa-amilcinámico; aldehído alfa-hexilcinámico; 3-metil-5-fenilpentanal; 4-metoxibenzaldehído; 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído; 4-hidroxi-3-etoxibenzaldehído; 3,4-metilendioxibenzaldehído; 3,4-dimetoxibenzaldehído; 2-metil-3-(4-metoxifenil)propanal; 2-metil-3-(4-metilendioxifenil)propanal;

de cetonas aromáticas y aralifáticas, como por ejemplo acetofenona, 4-metilacetofenona; 4-metoxiacetofenona; 4-terc-butil-2,6-dimetilacetofenona; 4-fenil-2-butanona; 4-(4-hidroxifenil)-2-butanona; 1-(2-naftalenin)etanona; benzofenona; 1,1,2,3,3,6-hexametil-5-indanilmetilcetona; 6-terc-butil-1,1-dimetil-4-indanilmetilcetona; 1-[2,3-dihidro-1,1,2,6-tetrametil-3-(1-metiletil)-1H-5-indenil]-etanona; 5',6',7',8'-tetrahidro-3',5',5',6',8',8'-hexametil-2-acetonafona;

ES 2 276 334 T3

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

de compuestos aromáticos nitrogenados, como por ejemplo 2,4,6-trinitro-1,3-dimetil-5-terc-butilbenceno; 3,5-dinitro-2,6-dimetil-4-terc-butilacetofenona; nitrilo de ácido cinámico; nitrilo de ácido 5-fenil-3-metil-2-pentenoico; nitrilo de ácido 5-fenil-3-metilpentanoico; antranilato de metilo; N-metilantranilato de metilo; bases de Schiff de antranilato de metilo con 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal, 2-metil-3-(4-terc-butilfenil)propanal o 2,4-dimetil-3-ciclohexencarbaldehído; 6-isopropilquinolina; 6-isobutilquinolina; 6-sec-butilquinolina; indol; escatol; 2-metoxi-3-isopropilpirazina; 2-isobutil-3-metoxipirazina;

de fenoles, feniléter y feniléster, como por ejemplo estragol; anetol; eugenol; eugenilmetiléter; isoeugenol; isoeugenilmetiléter; timol; carvacrol; difeniléter; beta-naftilmetiléter; beta-naftiletiléter; beta-naftilisobutiléter; 1,4-dimetoxibenceno; acetato de eugenilo; 2-metoxi-4-metilfenol; 2-etoxi-5-(1-propenil)fenol; acetato de p-cresilfenilo;

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

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

En composiciones de perfume, la cantidad total empleada de acetales según la invención asciende ventajosamente a un 0,05 hasta un 50% en peso, preferentemente un 0,5 a un 20% en peso, referido a la composición de esencia total.

Las esencias que contienen los acetales según la invención se pueden emplear en forma líquida, no diluida, o diluida con un disolvente para perfumados. Los disolventes apropiados a tal efecto son, por ejemplo etanol, isopropanol, dietilenglicolmonoetiléter, glicerina, propilenglicol, 1,2-butilenglicol, dipropilenglicol, ftalato de dietilo, citrato de trietilo, miristato de isopropilo, etc.

Por lo demás, las esencias que contienen acetales según la invención pueden estar adsorbidas en una sustancia soporte, que procura tanto una distribución fina de sustancias aromáticas en el producto, como también una liberación controlada en la aplicación. Tales soportes pueden ser materiales inorgánicos, como sulfato ligero, geles de sílice, zeolitas, yesos, arcillas, granulados de arcilla, hormigón celular, etc., o materiales orgánicos, como maderas y sustancias basadas en celulosa.

Las esencias que contienen los acetales según la invención se pueden presentar también microencapsuladas, desecadas por pulverizado, como complejos de inclusión o como productos de extrusión, y añadir en esta forma al producto a perfumar.

En caso dado, las propiedades de las esencias modificadas de tal manera se pueden optimizar adicionalmente mediante el denominado "revestimiento" con materiales apropiados respecto a una liberación de perfume más selectiva, para lo cual se emplean preferentemente materiales sintéticos ceráceos, como por ejemplo alcohol polivinílico.

El microencapsulado de las esencias se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante el denominado procedimiento de coacervación con ayuda de materiales de encapsulado, por ejemplo a partir de sustancias tipo poliuretano o gelatinas blandas. Las esencias desecadas por pulverizado se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante secado por pulverizado de una emulsión, o bien dispersión que contiene la esencia, pudiéndose emplear como sustancias soporte almidones modificados, proteínas, dextrina y gomas vegetales. Los complejos de inclusión se pueden obtener, por ejemplo, mediante introducción de dispersiones de esencia y ciclodextrinas, o derivados de urea, en un disolvente apropiado, por ejemplo agua. Los productos de extrusión se pueden obtener mediante fusión de las esencias con una sustancia cerácea apropiada, y mediante extrusión con subsiguiente endurecimiento, en caso dado en un disolvente apropiado, por ejemplo isopropanol.

Las esencias que contienen los acetales según la invención se pueden emplear en forma concentrada, en disoluciones o en forma modificada descrita anteriormente, para la obtención, por ejemplo, de extractos de perfume, Eau de Parfums, Eau de Toilettes, lociones de afeitado, Eau de Colognes, productos para antes del afeitado, Splash-Colognes y toallitas refrescantes perfumadas, así como el perfumado de agentes de limpieza ácidos, alcalinos y neutros, como por ejemplo limpiadores para suelos, limpiacristales, lavavajillas, limpiadores de baños y sanitarios, leche abrasiva, limpiadores de WC sólidos y líquidos, limpiadores de alfombras en forma de polvo y espuma, detergentes líquidos, detergentes pulverulentos, agentes para el tratamiento previo de la ropa, como agentes de blanqueo, agentes de remojo y quitamanchas, suavizantes de ropa, jabones de lavado, comprimidos de lavado, agentes desinfectantes, agentes para la desinfección de superficies, así como de ambientadores en forma líquida, tipo gel, o aplicada sobre un soporte sólido, sprays

ES 2 276 334 T3

en aerosol, ceras y barnices, como barnices para pulimento de muebles, ceras para suelos, cremas de zapatos, así como agentes de higiene corporal, como por ejemplo jabones líquidos y sólidos, geles de ducha, champúes, jabones de afeitar, espumas de afeitar, aceites de baño, emulsiones cosméticas de tipo aceite en agua, agua en aceite y agua en aceite en agua, como por ejemplo cremas y lociones para la piel, cremas y lociones faciales, cremas y lociones antisolares, cremas y lociones After-sun, cremas y lociones para las manos, cremas y lociones para los pies, cremas y lociones de depilación, cremas y lociones After-shave, cremas y lociones bronceadoras, productos para el cuidado del cabello, como por ejemplo sprays para el cabello, geles para el cabello, lociones para el cabello fijadoras, lavados para el cabello, colorantes para el cabello permanentes y semipermanentes, agentes para el moldeado del cabello, como agentes rizadores en frío y alisadores del cabello, aguas para el cabello, cremas y lociones para el cabello, desodorantes y antiperspirantes, como por ejemplo sprays desodorantes, desodorantes Roll-on, barras desodorantes, cremas desodorantes, productos de cosmética decorativa, como por ejemplo sombras de ojos, esmaltes de uñas, maquillajes, barras de labios, máscaras, así como de velas, aceites para lámparas, varitas de incienso, insecticidas, repelentes, sustancias propulsoras.

Los siguientes ejemplos explicarán la invención más detalladamente (en sus diversos aspectos).

Ejemplos

Ejemplo 1

Obtención de una mezcla de isómeros de 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-alil]-1,3-dioxolano (isómero 1) y 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-propenil]-1,3-dioxolano (isómero 2)

a) Parámetros de reacción: agente de arrastre: tolueno: cantidad de ácido p-toluenosulfónico = 1 g

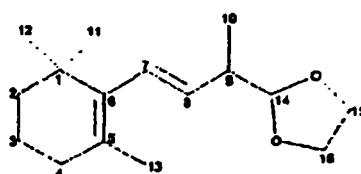
Proporción molar 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal: etilenglicol = 1:3.

Se calientan 103 g (0,5 moles) de 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal, 93 g (1,5 moles) de etilenglicol y 1 g de ácido p-toluenosulfónico con 200 g de tolueno 2,5 horas en el separador de agua. Tras el enfriamiento se lava con disolución de sosa, y se seca sobre sulfato sódico. Se añaden 3 g de sosa, y se destila en una columna de cuerpos de relleno de 20 cm. A 122-132°C/2,3-2,1 mbar resultan 99 g de producto, que está constituido por un 54% de isómero 1, y por un 8,3% de isómero 2, y contiene otros isómeros de doble enlace.

Olor: ciruela, higo, albaricoque, damasco, combinación afrutada dulce agradable.

Para la determinación estructural se separaron los isómeros 1 y 2 mediante cromatografía líquida a alta presión, y se analizaron por medio de espectroscopía NMR.

2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-alil]-1,3-dioxolano (isómero 1)



δ (ppm)			J (Hz)	
0,980	s	3H		CH3 (11 o 12)
0,982	s	3H		CH3 (11 o 12)
1,10	d	3H	7,0	CH3 (10)
1,43	m	2H		CH2 (2)
1,59	m	2H		CH2 (3)
1,67	q	3H	0,9	CH3 (13)
1,96	t br	2H	6,4	CH2 (4)
2,50	ddqd	1H	1,1/4, 1/6, 9/8,0	CH (9)
3,86	m	2H		CH2 (15, 16)
3,95	m	2H		CH2 (15, 16)
4,77	d	1H	4,2	CH (14)
5,36	dd	1H	7,8/16,0	CH (8)
5,91	d br	1H	16,0	CH (7)

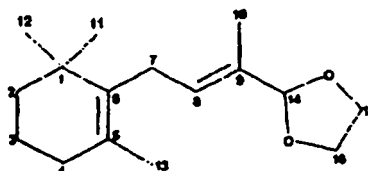
ES 2 276 334 T3

Disolvente: CDCl₃

5 patrón interno: tetrametilsilano (TMS)

frecuencia: 400 MHz

10 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-propenil]-1,3 dioxolano (isómero 2)



δ (ppm)			J (Hz)	
0,96	s	6H		2* CH ₃ (11, 12)
1,42	m	2H		CH ₂ (2)
1,53	s br	3H		CH ₃ (13)
1,57	m	2H		CH ₂ (3)
1,67	dt	3H		CH ₃ (10)
1,91	t	2H		CH ₂ (4)
2,78	d	2H	6,4	CH ₂ (7)
3,90	m	2H		CH ₂ (15, 16)
4,01	m	2H		CH ₂ (15, 16)
5,08	d	1H	0,6	CH (14)
5,48	dqt	1H	0,6/1,4/6,4	CH (8)

40 Disolvente: CDCl₃

patrón interno: tetrametilsilano (TMS)

45 frecuencia: 400 MHz.

b) *Parámetros de reacción: agente de arrastre: tolueno: cantidad de ácido p-toluenosulfónico = 0,15 g*

Proporción molar 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal: etilenglicol = 1:3.

50 Se calientan 103 g (0,5 moles) de 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal, 93 g (1,5 moles) de etilenglicol y 0,15 g de ácido p-toluenosulfónico con 200 g de tolueno 2,5 horas en el separador de agua en este caso se separan 39 g de una mezcla de agua-etilenglicol. Tras el enfriamiento se lava con disolución de sosa, y se seca sobre sulfato sódico. Se añaden 3 g de sosa, y se destila en una columna de cuerpos de relleno de 30 cm. Se obtienen 103 g
55 de producto que está constituido por isómero 1 en un 26%, y por isómero 2 en un 43%.

Olor: como se indica en a), pero menos impacto y carácter.

c) *Parámetros de reacción: agente de arrastre: ciclohexano: cantidad de ácido p-toluenosulfónico = 1 g*

60 Proporción molar 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal: etilenglicol = 1:3.

65 Se calientan 103 g (0,5 moles) de 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal, 93 g (1,5 moles) de etilenglicol y 1 g de ácido p-toluenosulfónico con 200 g de tolueno 14 horas en el separador de agua. Tras el enfriamiento se lava con disolución de sosa, y se seca sobre sulfato sódico. Se añaden 3 g de sosa, y se destila en una columna de cuerpos de relleno de 20 cm. Se obtienen 90 g de producto que está constituido por isómero 1 en un 43%, y por isómero 2 en un 22%.

ES 2 276 334 T3

d) *Parámetros de reacción: agente de arrastre: tolueno: cantidad de ácido p-toluenosulfónico = 1 g*

Proporción molar 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal: etilenglicol = 1:3.

5 Se calientan 103 g (0,5 moles) de 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal, 40,3 g (0,65 moles) de etilenglicol y 1 g de ácido p-toluenosulfónico con 200 g de tolueno 2,5 horas en el separador de agua. En este caso se separan 25 g de una mezcla de agua-etilenglicol. Tras el enfriamiento se lava con disolución de sosa, se seca sobre sulfato sódico y se destila el tolueno en el evaporador rotativo. A continuación se destila en el evaporador de capa fina (temperatura de camisa = 197°C, presión = 1,6 mbar) a una temperatura de cabeza de 125-140°C 98,5 g de producto
10 crudo, en el que está contenido un 58,5% de isómero 1 y un 7,8% de isómero 2. Al destilado crudo se añaden 3 g de sosa, y se destila en una columna de cuerpos de relleno de 20 cm. A 121-125°C/1,5-1,9 mbar resultan 65 g de producto, que está constituido por isómero 1 en un 72%, y por isómero 2 en un 8,4%, y que contiene otros isómeros de doble enlace.

15 e) *Transisomerizado*

Se calientan 13 g de una mezcla de isómeros, en la que está contenido un 26% de isómero 1 y un 52% de isómero 2, con 0,1 g de ácido p-toluenosulfónico en 20 g de tolueno 15 horas bajo reflujo. Tras el enfriamiento se lava con disolución de sosa y se seca sobre sulfato sódico. Por medio de destilación en tubo de bolas se obtienen 9,5 g de
20 mezcla de isómeros, que está constituida por isómero 1 en un 70%, y por isómero 2 en un 7,5%.

Ejemplo 2

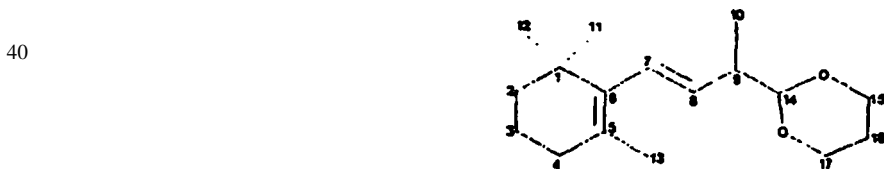
25 *Obtención de una mezcla de isómeros con 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-alil]-1,3-dioxano como componente principal*

Se calientan 103 g (0,5 moles) de 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal, 38 g (0,5 moles) de 1,3-propanodiol y 1 g de ácido p-toluenosulfónico con 200 g de tolueno 2,5 horas en el separador de agua. Tras el enfriamiento se lava con disolución de sosa y se seca sobre sulfato sódico. Se añaden 3 g de sosa, y se destila en una columna de cuerpos de relleno de 30 cm. A 122-126°C/1,6-0,82 mbar resultan 81 g de producto, que está constituido
30 por 2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-alil]-1,3-dioxano en un 66%, y contiene además otros isómeros de doble enlace.

Olor: ciruela, higo, iris, levística, té, especiado.

35 La determinación estructural se efectuó por medio de espectroscopía NMR.

2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-alil]-1,3-dioxano



45

$\delta(\text{ppm})$			J (Hz)	
0,97	s	3H		CH3 (11 o 12)
0,98	s	3H		CH3 (11 o 12)
1,07	d	3H	6,9	CH3 (10)
1,31	d br	1H	13,3	CH (16)
1,43	m	2H		CH2 (2)
1,58	m	2H		CH2 (3)
1,67	q	3H	0,9	CH3 (13)
1,95	t	2H	6,3	CH2 (4)
2,06	ttd	1H	5,1/12,4/13,3	CH (16)
2,41	dqd	1H	4,9/6,9/8,0	CH (9)
3,74	dt	2H	2,6/12,1	CH2 (15, 17)
4,11	m	2H		CH2 (15, 17)
4,36	d	1H	4,9	CH (14)
5,36	dd	1H	8,0/16,0	CH (8)
5,87	d br	1H	16,0	CH (7)

65

ES 2 276 334 T3

Disolvente: CDCl₃

5 patrón interno: tetrametilsilano (TMS)

frecuencia: 400 MHz.

Ejemplo 3

10

Composición de perfumes según la invención en comparación con una composición base:

3.1 Composición base:

15

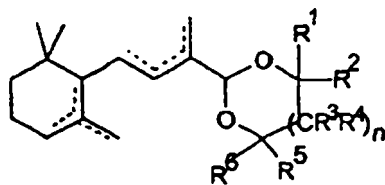
	Partes en peso
aldehído C 7 50 % en PEA	1
aldehído C 8	0,7
20 aldehído C 9	1,2
aldehído C 10	1,5
alcohol C 6 Kosher	2
25 Cire D'Abeille Abs.	2
Citral FF	8
citronelal Supra	0,9
citronelol Laevo	135
30 acetato de citronelilo extra	5
formiato de citronelilo	2
esencia de limón terpenos Wonf	2
35 dipropilenglicol	518,1
estragol	7
heptilato de etilo	1
40 ricinoleato de etilo	15
Eugenol	2
farnesol 100 %	3
geranitrilo	20
45 esencia de geranio Bourbon	10
formiato de geranio Supra	1
Linalool	5
50 ácido mirístico	10
acetato de nonilo	2
1-acetato de octilo	2
55 fenilacetaldehído 50 % DPG 2 % DPG	5
acetato de feniletilo	15
formiato de feniletilo	4
propilad	10
60 óxido de rosas L	0,3
Terpinenol-4 nat	0,3
tetrahidrogeraniol	8

65

3.2 La adición de 200 g de producto del ejemplo 1 a la composición base según 3.1 ocasiona un efecto floral fresco, natural y agradable. Los elementos afrutados redondean y feminizan el efecto, de modo que resulta un acorde suave.

REIVINDICACIONES

1. Acetal de la fórmula I



I

siendo

los restos R^1 a R^6 , independientemente entre sí, hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc.-butilo en cada caso, siendo

$n = 0$ o 1 , y

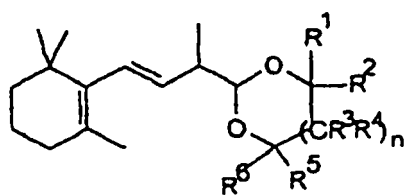
presentándose un enlace sencillo o un doble enlace en el lugar de una línea representada a trazos entre dos átomos de carbono, presentando configuración E o Z un doble enlace, presente en caso dado, en la cadena que une el anillo alifático con el grupo acetal,

con la condición de que

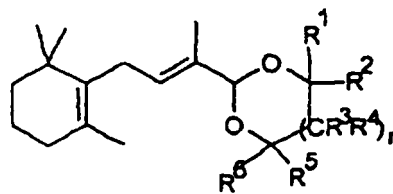
- el número de dobles enlaces en los que participa un átomo de C del anillo alifático sea 0 o 1,
- el número de dobles enlaces en los que no participa ningún átomo de C del anillo alifático sea 0 o 1.

2. Acetal según la reivindicación 1, siendo los restos R^1 a R^6 , independientemente entre sí, hidrógeno o metilo en cada caso.

3. Acetal según la reivindicación 1 o 2, correspondiendo el acetal a las siguientes fórmulas IA o IB:



IA



IB

presentando configuración E o Z el respectivo doble enlace en la cadena que une el anillo alifático con el grupo acetal.

4. Acetal según la reivindicación 3, siendo el acetal

2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-alil]-1,3-dioxolano

o

2-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-propenil]-1,3-dioxolano.

5. Acetal según una de las reivindicaciones 1 a 4, obtenible mediante acetalizado de 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal.

6. Mezcla de dos o más acetales según una de las reivindicaciones 1 a 4.

ES 2 276 334 T3

7. Empleo de un acetal según una de las reivindicaciones 1 a 5, o de una mezcla de dos o más acetales según la reivindicación 6 (a) como sustancia perfumante o (b) para la obtención de una mezcla de sustancias perfumantes o de un perfume.

5 8. Producto que comprende

- un soporte o un sustrato, así como

10 - una cantidad eficaz desde el punto de vista organoléptico, en contacto directo con el mismo, de un acetal según una de las reivindicaciones 1 a 5, o de una mezcla de dos o más acetales según la reivindicación 6.

9. Producto según la reivindicación 8, seleccionado a partir del grupo constituido por perfumes alcohólicos, productos de higiene corporal, y productos de limpieza o higiene a emplear en el hogar.

15 10. Producto según la reivindicación 9, **caracterizado** porque los productos de higiene corporal son seleccionados a partir del grupo constituido por jabones, geles de ducha, champúes, aditivos para el baño, cremas para la piel, lociones corporales y desodorantes, y los agentes de limpieza son seleccionados preferentemente a partir del grupo constituido por detergentes, suavizantes, ambientadores y limpiadores.

20 11. Procedimiento para la obtención de un acetal según una de las reivindicaciones 1 a 5, o de una mezcla según la reivindicación 6, **caracterizado** porque se hace reaccionar 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal con un 1,2- o 1,3-diol alifático bajo catálisis ácida y separación de agua.

25 12. Procedimiento según la reivindicación 9, eliminándose el agua formada en la reacción mediante (a) destilación, (b) destilación azeotrópica, o (c) destilación azeotrópica junto con un agente de arrastre.

30

35

40

45

50

55

60

65