



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 273 468**

(51) Int. Cl.:

C07C 69/007 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

A61K 8/37 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **99810249 .5**

(86) Fecha de presentación : **22.03.1999**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0952142**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.1999**

(54) Título: **Compuestos con grupos hidroxilo protegidos.**

(30) Prioridad: **20.04.1998 EP 98810337**

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

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

(72) Inventor/es: **Anderson, Denise;
Frater, Georg y
Kumli, Frank**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

(74) Agente: **Durán Moya, Carlos**

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

Compuestos con grupos hidroxilo protegidos.

5 La presente invención se refiere a un nuevo grupo de compuestos con grupos hidroxilo protegidos que son precursores de compuestos organolépticos (como por ejemplo perfumes y agentes enmascarantes) y compuestos antimicrobianos.

La principal estrategia que se emplea actualmente para proporcionar olores a los productos de consumo consiste en mezclar el perfume directamente con el producto. Sin embargo, esta estrategia presenta varios inconvenientes. El material de perfume se puede volatilizar, produciéndose una pérdida del mismo durante el proceso de fabricación, almacenamiento y uso. Asimismo, muchos perfumes resultan inestables con el paso del tiempo. Esto nuevamente se traduce en pérdidas durante el almacenamiento. En numerosos productos de consumo, es conveniente que el perfume se vaya liberando lentamente a lo largo de un tiempo. La microencapsulación y los complejos de inclusión con ciclodextrinas se han utilizado para contribuir a reducir la volatilidad, mejorar la estabilidad y aportar propiedades de liberación lenta. Sin embargo, por una serie de razones, con frecuencia estos métodos no resultan satisfactorios. Además, las ciclodextrinas pueden tener un precio demasiado elevado.

En la patente WO 95/04809 se describen precursores de perfume para tejidos perfumados que se lavan en presencia de detergentes que contienen lipasa. Los precursores de perfume contenidos en el detergente y/o en el suavizante se escinden por acción de la lipasa, dando lugar a un único compuesto oloroso, bien sea un aldehído, una cetona, o un alcohol oloroso. De este modo, se obtiene un efecto prolongado del perfume en el tejido. La patente EP 0 816 322 se refiere a composiciones precursoras de perfume que contienen un compuesto con la fórmula $R^1X-(CR^3=CR^4)_m-CO-XR^2$, por ejemplo carboxiésteres insaturados con la fórmula $R^1O-(CR^3=CR^4)_m-CO-OR^2$, y ésteres del ácido carbónico con la fórmula $R^1O-CO-OR^2$, que liberan alcoholes olorosos por escisión en presencia de una bacteria. El documento WO 97/30687 describe precursores de perfume que liberan un alcohol fragante en presencia de una enzima.

Un objetivo de la presente invención consiste en conseguir nuevos precursores para compuestos con distintas actividades.

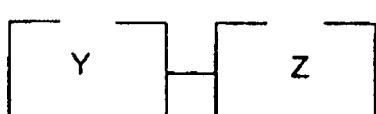
Un objetivo preferente de la presente invención consiste en obtener compuestos que son escindidos bajo diferentes condiciones de activación.

35 Otro objetivo adicional de la invención consiste en obtener nuevos compuestos que sean estables en las condiciones de transporte y almacenamiento.

Un objetivo más de la presente invención radica en obtener moléculas precursoras que proporcionen distintos compuestos activos de forma simultánea o sucesiva.

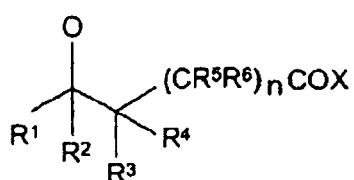
La presente invención se refiere a compuestos de la fórmula I:

1



50

en la que Yes



60

n es 1 ó 2;

R^4 y R^5 representan hidrógeno;

⁶⁵ R¹, R², R³ y R⁶ representan independientemente hidrógeno, radicales alquilo, alquenilo, cicloalquenilo o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, en los que R¹ o R² no es hidrógeno;

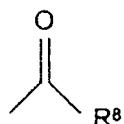
ES 2 273 468 T3

en la que uno o dos anillos se pueden construir por combinación de los grupos R¹ a R^{3'} y R⁶ respectivos, y dicho anillo o anillos se pueden sustituir por uno o más grupos alquilo;

5 X representa -OR⁷ y R⁷ es el residuo de un alcohol organoléptico R⁷OH, o el residuo de la forma enol de un aldehído o de una cetona, siempre y cuando R⁷ no represente un grupo metilo o etilo;

Z representa

10



15

R⁸ representa hidrógeno, un radical alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o aromático, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, que opcionalmente comprende y/o está sustituido por uno o más heteroátomos, y/o un grupo o grupos que contengan un heteroátomo, preferiblemente -CO-, OCOR⁷, COOR⁷, COY, Si y/o N.

20

Las características y ventajas adicionales de la invención se describen en las reivindicaciones 2 a 9 y en la memoria y en los ejemplos siguientes.

25

Los compuestos con la fórmula I no están limitados a ningún estereoisómero en particular, por lo que todos los posibles estereoisómeros (isómeros E/Z, enantiómeros, diastereómeros) y todas sus mezclas se encuentran incluidas dentro del alcance de la invención.

30

Los compuestos de fórmula I son virtualmente inodoros a temperatura ambiente, en condiciones atmosféricas y con una humedad relativa comprendida aproximadamente entre 20 y 100%. No obstante, en condiciones de activación, se escinden generando uno o más compuestos activos con propiedades organolépticas y/o antimicrobianas.

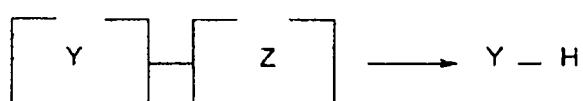
35

Entre las condiciones de activación que conducen a la escisión y los compuestos activos deseados, se incluyen la presencia de bacterias cutáneas, en especial las bacterias axilares, de una enzima tal como la proteasa o la lipasa, una elevada temperatura o valores de pH ácidos o básicos y/o la luz. Los compuestos con la fórmula I, una vez escindidos, dan lugar a lactonas y opcionalmente aldehídos, cetonas y/o alcoholes con actividad organoléptica y/o antimicrobiana, de forma que permiten el desarrollo de útiles productos de consumo con propiedades organolépticas y/o microbiológicas mejoradas. Además, los compuestos con la fórmula I, al escindirse, pueden generar cumarinas fluorescentes útiles como blanqueadores ópticos.

40

Los compuestos I de la presente invención se escinden en condiciones de activación en dos etapas sucesivas, primero se elimina el "grupo protector" Z, lo que da lugar a un hidroxiéster

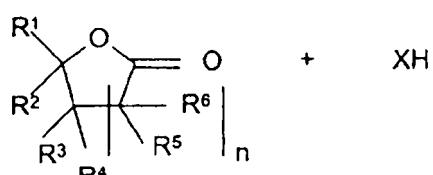
45



50

que se descompone en una o más lactonas organolépticas, y uno o más alcoholes, aminas, aldehídos y/o cetonas.

55



60

Z puede considerarse como un grupo protector que previene que el hidroxiéster Y-H sufra una ciclación prematura en una lactona organoléptica. Al mismo tiempo, Z puede generar uno o más compuestos organolépticos. A continuación se muestra la escisión de un β -cetoéster de la fórmula I.

5

10

15

20

25

30

35

40

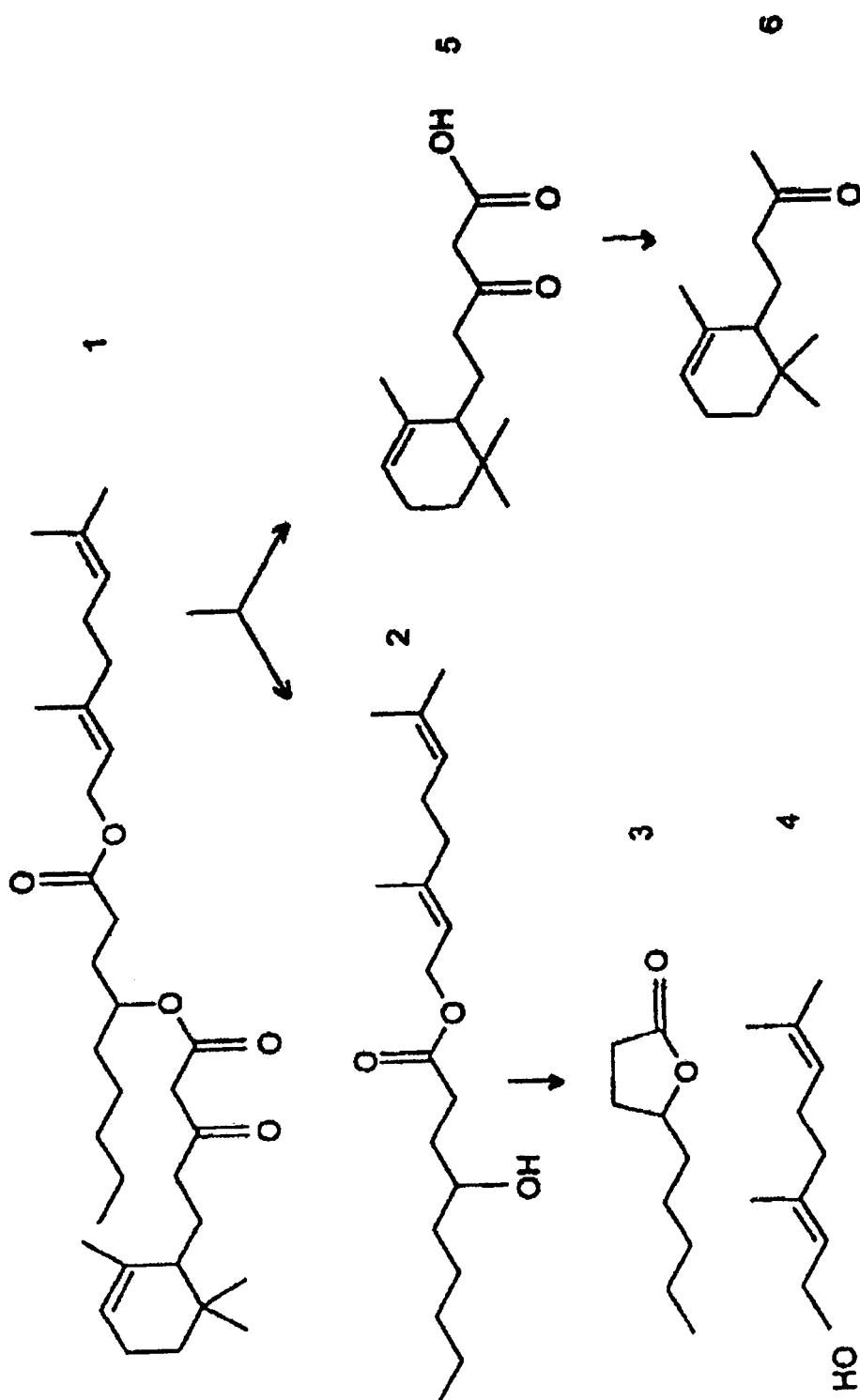
45

50

55

60

65



ES 2 273 468 T3

1 es Z-Y, un hidroxiéster protegido (β -cetoéster)

2 es ZH, un hidroxiéster

5 3 es una lactona organoléptica

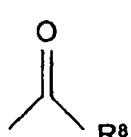
4 es un alcohol organoléptico

5 es un β -cetoácido

10 6 es una cetona organoléptica

Así pues, un compuesto de la fórmula I puede dar lugar, en condiciones de activación, a tres compuestos organolépticos distintos.

15 Si Z es



25 representa preferiblemente el residuo de un ácido inodoro o antimicrobiano, sustituido opcionalmente por grupos producidos por la escisión de uno o más compuestos organolépticos. Como ejemplos de ésteres en los que R⁸ representa un ácido inodoro se pueden citar: éster 1-(2-hex-3-eniloxicarboniletílico del ácido tetradecanoico; éster 1-[2-(3,7-dimetiloct-2,6-dieniloxicarbonil)-etil]-octílico del ácido tetradecanoico; éster 1-[2-(3,7-dimetiloct-2,6-dieniloxicarbonil)-etil]-octílico del ácido benzoico; éster 1-[2-(3,7-dimetiloct-6-eniloxicarbonil)-etil]-heptílico del ácido dodecanoico; éster hex-3-enílico del éster 1-[2-(1,5-dimetil-1-vinilhex-4-eniloxicarbonil)-etil]-heptílico del ácido succínico es un compuesto en el que R⁸ es -COR⁷; éster bis-{1-[2-(3,7-dimetiloct-2,6-dieniloxicarbonil)-etil]-octílico del ácido succínico, en el que R⁸ representa -COY.



40 también puede ser un éster fotolábil.

Los compuestos de la presente invención pueden actuar como precursores de perfume en productos para el cuidado personal, en productos para lavandería, en composiciones de limpieza, en productos para el cuidado de mascotas y en perfumes ambientales tales como desodorizantes. Asimismo, pueden actuar como precursores de agentes enmascarantes de olores, por ejemplo en los mismos productos que los precursores de perfume. También pueden actuar como precursores de agentes antimicrobianos. Los precursores de perfume y los precursores de agentes enmascarantes de olores de la invención pueden emplearse individualmente en una cantidad eficaz para potenciar o enmascarar el olor característico de un material. No obstante, es más normal que los compuestos se mezclen con otros componentes de perfume en una cantidad suficiente para conseguir las características de olor deseadas.

50 Debido a la generación *in situ* de los compuestos activos, el efecto deseado es prolongado y se potencia su afinidad sobre distintos sustratos. En caso de que se incluyan dos o más compuestos activos, éstos pueden generarse, dependiendo del precursor y/o de las condiciones de activación, de forma simultánea o sucesiva. Además, los precursores de la invención consiguen la liberación lenta de los compuestos activos.

55 Es posible generar una amplia gama de odorantes y mezclas de odorantes conocidos a partir de los precursores de la invención.

Entre los ejemplos de aldehídos se incluyen:

60 2,6,10-trimetilundec-9-enal*

1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-8,8-dimetil-2-naftalencarboxaldehído

65 tridecanal

2-[4-(1-metiletil)fenil]-etanal

ES 2 273 468 T3

2,4-dimetilciclohex-3-en-1-carboxaldehido*
4-carboxaldehido-1,3,5-trimetilciclohex-1-eno*
5 1-carboxaldehido-2,4-dimetilciclohex-3-eno*
1-carboxaldehido-4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-ciclohex-3-eno*
10 3,5,5-trimetilhexanal
heptanal*
2,6-dimetilhept-5-enal*
15 decanal**
dec-9-enal
dec-4-enal
20 2-metildecanal*
undec-10-enal**
undecanal*
dodecanal**
2-metilundecanal**
30 tridecanal
octanal**
nonanal*
3,5,5-trimetilhexanal
undec-9-enal**
40 2-fenilpropanal*
4-metilfenilacetraldehido*
3,7-dimetiloctanal*
45 dihidrofarnesal**
7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal*
50 2,6-dimetiloct-5-enal
2-[4-(1-metiletil)fenil]-etanal*
3-(3-isopropilfenil)-butanal**
55 2-(3,7-dimetiloct-6-enoxy)-etanal
1-carboxaldehido-4-(4-metil-3-pentenil)-ciclohex-3-eno*
60 2,3,5,5-tetrametilhexanal
aldehido longifólico
65 2-metil-4-(2,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-il)-butanal*
2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal**

ES 2 273 468 T3

4-(1,1-dimetiletil)-bencenopropanal*

2-[4-(1-metiletil)-fenil]-propanal

5 alfametil-1,3-benzodioxol-5-propanal*

3,7-dimetiloct-6-enal*

10 2-metil-3-(4-isopropilfenil)-propionaldehido*

4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-ciclohex-3-en-1-carboxaldehido**

15 alfametil-1,3-benzodioxol-5-propanal*

1-carboxaldehido-4-(1,1-dimetiletil)-ciclohexano

4-(octahidro-4,7-metan-5H-inden-5-iliden)-butanal

20 [(3,7-dimetil-6-octenil)-oxi]-acetaldehido**

hex-2-enal*

2-nonenal*

25 2-tridecenal*

3,7-dimetil-oct-2,6-dien-1-al*

2-nonadienal*

30 2,4-dimetil-2,6-heptadienal

transdec-2-en-1-al*

35 2,4-dietilhept-2,6-dien-1-al*

dodec-2-en-1-al*

3,7-dimetiloct-2,6-dien-1-al*

40 2,4-dietilhepta-2,6-dienal

3,7-dimetilnona-2,6-dien-1-al*

45 3-propil-2-hepten-1-al

1-carboxaldehido-4-(prop-2-en-2-il)-ciclohex-1-eno

undecanal

50 donde * indica los aldehídos preferentes y ** indica los aldehídos más preferentes.

Entre los ejemplos de acetonas se incluyen:

55 2-heptilciclopantanona

2,2,6,10-tetrametiltriciclo-[5.4.0.0(6,10)]-undecan-4-ona bencilacetona*

60 carvona*

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

metilheptenona*

65 dimetiloctenona*

2,5-dimetiloct-2-en-6-ona**

ES 2 273 468 T3

2-(butan-2-il)-ciclohexanona*
2-hexilciclopent-2-en-1-oná*
5 2-(1-metiletil)-5-metil-ciclohexanona*
2-(2-metiletil)-5-metil-ciclohexanona**
10 3-metilciclopentadecanona
4-(1,1-dimetilpropil)pentilciclohexanona*
4-*terc*-pentilciclohexanona*
15 Éster metílico del ácido 2-oxo-1-pentilciclopantanacético**
Éster metílico del ácido 3-oxo-2-pentilciclopantanacético**
20 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etanona*
3-metil-5-propil-ciclohex-2-en-1-oná*
4-(2,6,6-trimetilciclohex-1-en-1-il)butan-2-oná**
25 4-(2,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-il)butan-2-oná**
2-metil-5-(1-metiletenil)-ciclohex-2-en-1-oná*
30 ciclopentadecanona**
1-(4-hidroxifenil)-butan-3-oná**
4-benzo-1,3-dioxo-5-il-but-2-oná**
35 4-(1,3-benzodioxol-5-il)-2-butanona**
nonan-3-oná*
40 nonan-2-oná*
octan-2-oná*
2-heptanona*
45 butan-2-oná*
6-metilhept-5-en-2-oná*
50 6,10-dimetilundeca-5,9-dien-2-oná*
1-(2,4,4-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-oná*
1-(2-ciclohexen)-2,4,4-trimetilbut-2-enona*
55 carvona**
2-hexilciclopent-2-en-1-oná**
60 2-pentilciclopent-2-en-1-oná
3-metil-2-pentilciclopent-2-en-1-oná**
2-hexilidenciclopantanona*
65 3,5-dietil-5,6-dimetil-2-ciclohexenona*
4,4A,5,6,7,8-hexahidro-6-isopropenil-4,4A-dimetil-2(3H)-naftalenona**

ES 2 273 468 T3

- 3-metil-6-propilidenciclohexanona*
- 4-(1-metiletil)-ciclohex-2-en-1-ona
- 5 (E)-oct-3-en-2-ona
- 10 1-(2,3,4,7,8,8A-hexahidro-3,6,8,8-tetrametil-1H-3A,7-metanoazulen-5-il)-etanona*
- 2-hidroxi-3,5-dimetilciclopent-2-en-1-ona*
- 15 1-(3,3-dimetil-1-ciclohexen-1-il)etanona*
- 1-(2,4,6-trimetilciclohex-3-en-1-il)-but-1-en-3-ona
- 20 acetilisolongifoleno
- 2-(3-metilbut-2-en-1-il)-3-metilciclopent-2-en-1-ona
- 2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadienil-1-carbaldehido**
- 25 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)pent-3-en-2-ona*
- 5-butiliden-2,2,4-trimetilciclopantanona
- 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona**
- 30 3-metil-5-propil-ciclohex-2-en-1-ona**
- 4,4A,5,6,7,8-hexahidro-6-isopropil-2(3H)-naftalenona
- 4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-butan-2-ona**
- 35 4-metoxifeniletanona**
- acetofenona*
- 1-(2-naftalenil)-etanona**
- 3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona**
- 40 2-acetilpirazina*
- 3,5,5-trimetilciclohex-2-en-1,4-diona*
- (E)-5-metil-2-hepten-4-ona
- 45 acetildiisoamileno**
- dec-3-en-2-ona
- 50 2-etil-3,6,6-trimetilciclohex-2-enil-but-2-en-1-ona
- 1-(5,5-dimetil-1(6)-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona**
- 55 1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-but-2-en-1-ona**
- 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-but-2-en-1-ona**
- 60 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-but-2-en-1-ona**
- 2,4,4,5,5-pentametil-1-ciclopenten-1-il-etanona*

donde * indica las cetonas preferentes y ** indica las cetonas más preferentes.

65 Como ejemplos de alcoholes se incluyen alcoholes primarios, secundarios y terciarios, así como fenoles, tales como:

ES 2 273 468 T3

alcohol amílico
alcohol hexílico*
5 alcohol 2-hexílico*
alcohol heptílico*
10 alcohol octílico*
alcohol nonílico*
alcohol decílico*
15 alcohol undecílico*
alcohol laurílico*
alcohol mirístico
20 3-metilbut-2-en-1-ol*
3-metil-1-pentanol
25 cis-3-hexenol*
cis-4-hexenol*
3,5,5-trimetilhexanol
30 3,4,5,6,6-pentametilheptan-2-ol*
citronelol*
35 geraniol*
oct-1-en-3-ol
2,5,7-trimetiloctan-3-ol
40 2-cis-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol
6-etil-3-metil-5-octen-1-ol*
45 3,7-dimetiloct-3,6-dienol*
3,7-dimetiloctanol*
7-metoxi-3,7-dimetiloctan-2-ol*
50 cis-6-noneno*
5-etyl-2-nonanol
55 6,8-dimetil-2-nonanol*
2,2,8-trimetil-7(8)-nonen-3-ol
nona-2,6-dien-1-ol
60 4-metil-3-decen-5-ol*
dec-9-en-1-ol
65 alcohol bencílico
2-metilundecanol

ES 2 273 468 T3

10-undecen-1-ol
1-feniletanol*
5 2-feniletanol*
2-metil-3-fenil-3-propenol
10 2-fenilpropanol*
3-fenilpropanol*
4-fenil-2-butanol
15 2-metil-5-fenilpentanol*
2-metil-4-fenilpentanol*
3-metil-5-fenilpentanol*
20 2-(2-metilfenil)-etanol*
4-(1-metiletil)-bencenometanol
25 4-(4-hidroxifenil)-butan-2-ona*
2-fenoxietanol*
4-(1-metiletil)-2-hidroxi-1-metilbenceno
30 2-metoxi-4-metilfenol
4-metilfenol
35 alcohol anísico*
alcohol p-tolílico*
alcohol cinámico*
40 vainillina*
etilvainillina*
45 eugenol*
isoeugenol*
timol
50 anetol*
decahidro-2-naftalenol
55 borneol*
cedrenol*
farnesol*
60 alcohol fenquílico*
mentol*
65 3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol
alfaionol*

ES 2 273 468 T3

	tetrahidroionol*
	2-(1,1-dimetiletil)ciclohexanol*
5	3-(1,1-dimetiletil)ciclohexanol*
	4-(1,1-dimetiletil)ciclohexanol*
10	4-isopropilciclohexanol
	6,6-dimetilbiciclo[3.3.1]hept-2-en-2-etanol
	6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-metanol*
15	p-ment-8-en-3-ol*
	3,3,5-trimetilciclohexanol
20	2,4,6-trimetil-3-ciclohexenilmetanol*
	4-(1-metiletil)-ciclohexilmethanol*
	4-(1,1-dimetiletil)-ciclohexanol
25	2-(1,1-dimetiletil)-ciclohexanol
	2,2,6-trimetil-alpha-propilciclohexanpropanol*
30	5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol*
	3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopentil-3-enil)pent-4-en-2-ol*
	2-ethyl-4-(2,2,3-trimetilciclopentil-3-enil)but-2-en-1-ol*
35	4-(5,5,6-trimetilbiciclo[2.2.1]hept-2-il)-ciclohexanol*
	2-(2-metilpropil)-4-hidroxi-4-metiltetrahidropirano*
40	2-ciclohexilpropanol*
	2-(1,1-dimetiletil)-4-metilciclohexanol*
	1-(2-terc-butilciclohexiloxi)-2-butanol*
45	1-(4-isopropilciclohexil)-etanol*
	1-(4-hidroxifenil)-butan-3-ona
50	2,6-dimetiloct-7-en-2-ol**
	2,6-dimetilheptan-2-ol**
	3,7-dimetilocta-1,6-dien-3-ol**

55 * indica los alcoholes preferentes y ** indica los alcoholes más preferentes.

Entre los ejemplos de lactonas se incluyen:

60	5-heptildihidro-2(3H)-furanona*
	5-pentildihidro-2(3H)-furanona*
	5-(3-hexenil)-dihidro-5-metil-(Z)-2(3H)-furanona
65	5-hexildihidro-5-metil-2(3H)-furanona
	5-hexildihidro-2(3H)-furanona*

ES 2 273 468 T3

5-octildihidro-2(3H)-furanona
8-(1-metiletil)-1-oxaspiro[4.5]-decan-2-ona*
5 8-metil-1-oxaspiro[4.5]decan-2-ona
8-etil-1-oxaspiro[4.5]decan-2-ona
10 5-(1,5-dimetil-4-hexenil)-dihidro-2(3H)-furanona
2-oxo-5-butiltetrahidrofurano*
15 4-metil-5-pentildihidro-2(3H)-furan-2-ona
5-hexildihidro-5-metil-2(3H)-furanona
dihidro-5-metil-5-vinil-2(3H)-furanona
tetrahidro-6-pentil-2H-piran-2-ona
20 tetrahidro-6-hexil-2H-piran-2-ona
tetrahidro-6-heptil-2H-piran-2-ona
25 tetrahidro-6-(3-pentenil)-(E)-2H-piran-2-ona
tetrahidro-6-(2-pentenil)-(Z)-2H-piran-2-ona
(E)-oxacicloheptadec-10-en-ona**
30 oxaciclohexadecan-2-ona**
dodeca-12-olido

35 donde * indica las lactonas preferentes.

Es evidente que no resulta posible facilitar una lista completa de los aldehídos, cetonas, alcoholes y lactonas organolépticos, en especial olorosos y/o antimicrobianos, que se generan como resultado de la escisión deseada de los ésteres de la fórmula I por acción de bacterias cutáneas, de enzimas, de temperaturas elevadas, de valores de pH ácidos y/o básicos y/o de la luz. Sin embargo, el experto en la materia conoce perfectamente los aldehídos, las cetonas, los alcoholes y las lactonas que aportan los efectos organolépticos deseados, por ejemplo, liberación de perfume y enmascaramiento de olores y/o actividad antimicrobiana. En la fabricación de las composiciones, se pueden emplear los precursores de la invención según los procedimientos conocidos por el perfumador, tal como pueden ser los descritos en el documento W.A. Poucher, Perfumes, Cosmetics, Soaps, 2, 7^a Edición, Chapman and Hall, Londres 1974.

Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse preferiblemente como odorantes de liberación prolongada, pero también para enmascarar o atenuar los olores no deseables o para aportar olores adicionales no presentes originalmente en productos de consumo, es decir, productos para el cuidado personal tal como productos cosméticos destinados a su aplicación en la piel humana, tal como pueden ser los desodorantes para axila o antitranspirantes u otros desodorantes que entran en contacto con el cuerpo, o en lociones para las manos, polvos para bebés, lociones para bebés, pomadas, productos alimentarios, limpiadores faciales, toallitas corporales, maquillajes faciales, colonias, lociones para después del afeitado, cremas de afeitado, etc. Como aplicaciones adicionales se incluyen los detergentes para lavandería, suavizantes de tejidos, láminas suavizantes de tejidos, detergentes para lavavajillas (automáticos), y otros productos de consumo que contengan enzimas. Como aplicaciones adicionales se pueden citar los desodorizantes y odorantes, agentes enmascarantes de olores y/o agentes antimicrobianos.

La cantidad necesaria para conseguir el efecto global deseado varía dependiendo de los compuestos de la fórmula I elegidos, del producto en el que se utilizarán, y del efecto particular deseado.

60 Por ejemplo, dependiendo de la selección y concentración del compuesto elegido, se libera un odorante, es decir, un aldehído, una cetona, un alcohol o una lactona olorosos en una "cantidad organolépticamente eficaz" al añadir un compuesto de la fórmula I, bien solo o en forma de mezcla, por ejemplo a un desodorante o producto para lavandería, en niveles comprendidos entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10% en peso, o más preferiblemente entre 65 aproximadamente 0,25 y aproximadamente 4% en peso. Este nuevo odorante formado sirve para potenciar el olor del propio producto o de un perfume presente en el producto.

ES 2 273 468 T3

Los compuestos de la fórmula I se pueden preparar empleando numerosos procedimientos conocidos por los químicos experimentados. Por ejemplo, para la síntesis de ésteres consulte Comprehensive Organic Chemistry, vol 2, D. Barton, W.D. Ollis, Pergamon Press, p. 871.

5 Por ejemplo, para la síntesis de carbonatos consulte la publicación Comprehensive Organic Chemistry, vol 2, D. Barton, W.D. Ollis, Pergamon Press, p. 1070.

Por ejemplo, para la síntesis de carbamatos consulte la publicación Comprehensive Organic Chemistry, vol 2, D. Barton, W.D. Ollis, Pergamon Press, p. 1083.

10 En los ejemplos se describen procedimientos útiles, sin que éstos limiten la invención.

Ejemplo 1

15 Éster 3-(4-*terc*-butilfenil)-2-metilpropenílico del ácido acético

Se agitó a 120°C durante 5,5 horas una solución de 200 g de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal, 280 mL de trietilamina y 13,4 g de acetato sódico en 800 mL de anhídrido acético. A continuación, se enfrió la solución, se añadió agua y se extrajo la fase acuosa con hexano. La fase orgánica se lavó con NaOH 2 N y agua hasta alcanzar la neutralidad, se secó y se evaporó a sequedad. El residuo se destiló produciendo 185 g de un líquido incoloro.

RMN (CDCl₃):

25 δ 7,35-6,97 (m, 5H), 3,43+3,21 (s, 2H, E/Z), 2,13 (s, 3H), 1,60 (s, 3H), 1,30 (s, 9H) ppm.

Ejemplo 2

30 Éster 3-(3-isopropilfenil)-but-1-enílico del ácido acético

Según el procedimiento del ejemplo 1, se preparó el éster 3-(3-isopropilfenol)-but-1-enílico del ácido acético a partir de 3-(3-isopropilfenil)-butanal, anhídrido acético, acetato sódico y trietilamina.

Ejemplo 3

Cloruro de 4-oxoundecanoilo

Se añadieron 22,15 g de piridina a 0°C a una suspensión de 50 g de ácido 4-oxoundecanoico (Synthesis, 1987, 408) en 350 mL de éter. A continuación, se añadieron 32,72 g de cloruro de tionilo en 50 mL de éter a 0-5°C y seguidamente se agitó la mezcla de reacción durante 20 horas a temperatura ambiente. Seguidamente, la mezcla de reacción se filtró y se evaporó a sequedad. El residuo (53,83 g de aceite amarillo) no se purificó adicionalmente.

Ejemplo 4

45 Éster 3,7-dimetiloct-6-enílico del ácido 4-oxodecanoico

Una solución de 20,0 g de ácido 4-oxo-1-decanoico (Synthesis, 1987, 408), 16,8 g de citronelol extra y 0,5 g de ácido p-toluenulfónico en 150 mL de ciclohexano se mantuvo en reflujo en un matraz equipado con una trampa Dean-Stark durante 3 horas. Seguidamente, la mezcla de reacción se enfrió, se diluyó con éter y se lavó con NaHCO₃ saturado y agua. La fase orgánica se secó, se filtró y se evaporó a sequedad. El aceite resultante se purificó mediante cromatografía, dando lugar a 31,7 g de un aceite amarillo.

RMN (CDCl₃):

55 δ 5,04-5,19 (m, 1H), 4,11-4,17 (m, 2H), 2,68-2,79 (m, 2H), 2,53-2,60 (m, 2H), 2,41-2,48 (t, 2H), 2,03-1,91 (c, 2H), 1,75-1,44 (m, 6H), 1,43-1,08 (m, 12H), 0,92-0,84 (m, 6H) ppm.

Ejemplo 5

60 Éster hex-3-enílico del ácido 4-oxodecanoico

Según el procedimiento del ejemplo 4, se preparó el éster hex-3-enílico del ácido 4-oxodecanoico a partir de ácido 4-oxodecanoico, cis-3-hexenol y ácido p-toluenulfónico.

65

Ejemplo 6

Éster hex-3-enílico del ácido 4-oxoundecanoico

5 Según el procedimiento del ejemplo 4, se preparó el éster hex-3-enílico del ácido 4-oxoundecanoico a partir de ácido 4-oxoundecanoico, cis-3-hexenol y ácido p-toluensulfónico.

10 Ejemplo 7

Éster hex-3-enílico del ácido 4-oxononanoico

15 Según el procedimiento del ejemplo 4, se preparó el éster hex-3-enílico del ácido 4-oxononanoico a partir de ácido 4-oxononanoico (Synthesis, 1987, 408), cis-3-hexenol y ácido p-toluensulfónico.

Ejemplo 8

20 *Éster 3,7-dimetilocta-2,6-dienílico del ácido 4-oxononanoico*

25 Se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente una solución de 20 g de ácido 4-oxononanoico, 19,3 g de geraniol, 26,8 g de N,N-diciclohexilcarbodiimida y 1,0 g de 4-pirrolidinopiridina en 300 mL de diclorometano. El precipitado se separó por filtración, el filtrado se diluyó con éter y se lavó con ácido clorhídrico acuoso, con NaHCO₃ saturado y con salmuera. La fase orgánica se secó, se filtró y se evaporó a sequedad. La mezcla aceite-cristal resultante se purificó mediante cromatografía, dando lugar a 21,4 g de un aceite incoloro.

RMN (CDCl₃):

30 δ 5,32 (t, 1H), 5,09 (m, 1H), 4,10 (d, 2H), 2,71 (m, 2H), 2,52 (m, 2H), 2,43 (t, 2H), 2,07 (m, 4H), 1,77-1,50 (m, 11H), 1,29 (m, 4H), 0,91 (t, 3H) ppm.

Ejemplo 9

35 *Éster 1,5-dimetil-1-vinilhex-4-enílico del ácido 4-oxodecanoico*

40 Según el procedimiento del ejemplo 8, se preparó el éster 1,5-dimetil-1-vinilhex-4-enílico del ácido 4-oxodecanoico a partir de ácido 4-oxodecanoico y (\pm)-linalool.

Ejemplo 10

45 *Éster 1,1,5-trimetilhexílico del ácido 4-oxodecanoico*

Según el procedimiento del ejemplo 8, se preparó el éster 1,1,5-trimetilhexílico del ácido 4-oxodecanoico a partir de ácido 4-oxodecanoico y 2,6-dimetilheptan-2-ol.

50 Ejemplo 11

Éster 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropenílico del ácido 4-oxoundecanoico

55 Se añadió una solución de 27,16 g de *terc*-butóxido potásico en 200 mL de tetrahidrofurano a -78°C a una solución de 43,79 g de éster 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropenílico del ácido acético en 200 mL de tetrahidrofurano. Tras agitación a esta temperatura durante 90 minutos, se añadió una solución de 53,00 g de cloruro de 4-oxoundecanoilo en 200 mL de tetrahidrofurano. Tras agitación a -78°C durante 2,5 horas, la solución se detuvo con una solución de bicarbonato sódico saturado y se diluyó con éter. La fase orgánica se lavó con una solución de bicarbonato sódico saturado y salmuera, se secó y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó mediante destilación en película fina y cromatografía, dando lugar a 25,73 g de un aceite amarillo.

RMN (CDCl₃):

65 δ 7,37-6,93 (m, 5H), 3,42+3,22 (s, 2H, E/Z), 2,82-2,61 (m, 4H), 2,52-2,38 (m, 2H), 1,70-1,48 (m, 5H), 1,47-1,15 (m, 17H), 0,98-0,80 (t, 3H) ppm.

ES 2 273 468 T3

Ejemplo 12

Éster 3-(3-isopropilfenil)-but-1-enílico del ácido 4-oxoundecanoico

5 Según el procedimiento del ejemplo 11, se preparó el éster 3-(3-isopropilfenil)-but-1-enílico del ácido 4-oxoundecanoico a partir del éster 3-(3-isopropilfenil)-but-1-enílico del ácido acético, cloruro de 4-oxoundecanoilo y *terc*-butóxido potásico.

10 Ejemplo 13

Éster 3,7-dimetiloct-6-enílico del ácido 4-hidroxidecanoico

15 Se enfrió hasta 5°C una solución de 2,0 g de borohidruro sódico en 30 mL de agua. Se añadió a la reacción durante 12 minutos una solución de éster 3,7-dimetiloct-6-enílico del ácido 4-oxodecanoico en 75 mL de THF y la mezcla de reacción resultante se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Seguidamente, la mezcla de reacción se diluyó con éter y se lavó con NaHCO₃ saturado, salmuera y agua. La fase orgánica se secó, se filtró y se evaporó a sequedad. El líquido resultante se purificó mediante cromatografía, dando lugar a 7,6 g de un líquido.

20 RMN (CDCl₃):

δ 5,09 (ta, 1H), 4,11 (t, 2H), 3,61 (m, 1H), 2,42 (t, 2H), 2,07 (m, 2H), 2,12-1,02 (m, 22H), 0,88 (m, 6H) ppm.

25 Ejemplo 14

Éster hex-3-enílico del ácido 4-hidroxinonanoico

30 Según el procedimiento del ejemplo 13, se preparó el éster hex-3-enílico del ácido 4-hidroxinonanoico a partir del éster hex-3-enílico del ácido 4-oxononanoico, borohidruro sódico y agua.

35 Ejemplo 15

Éster hex-3-enílico del ácido 4-hidroxidecanoico

40 Según el procedimiento del ejemplo 13, se preparó el éster hex-3-enílico del ácido 4-hidroxidecanoico a partir del éster hex-3-enílico del ácido 4-oxodecanoico, borohidruro sódico y agua.

Ejemplo 16

Éster 1,5-dimetil-1-vinilhex-4-enílico del ácido 4-hidroxidecanoico

45 Según el procedimiento del ejemplo 13, se preparó el éster 1,5-dimetil-1-vinilhex-4-enílico del ácido 4-hidroxidecanoico a partir del éster 1,5-dimetil-1-vinilhex-4-enílico del ácido 4-oxodecanoico, borohidruro sódico y agua.

50 Ejemplo 17

Éster hex-3-enílico del ácido 4-hidroxiundecanoico

55 Según el procedimiento del ejemplo 13, se preparó el éster hex-3-enílico del ácido 4-hidroxiundecanoico a partir del éster hex-3-enílico del ácido 4-oxoundecanoico, borohidruro sódico y agua.

60 Ejemplo 18

Éster 3,7-dimetilocta-2,6-dienílico del ácido 4-hidroxinonanoico

65 Según el procedimiento del ejemplo 13, se preparó el éster 3,7-dimetilocta-2,6-dienílico del ácido 4-hidroxinonanoico a partir del éster 3,7-dimetilocta-2,6-dienílico del ácido 4-oxononanoico, borohidruro sódico y agua.

ES 2 273 468 T3

Ejemplo 19

Éster 1,1,5-trimetilhexílico del ácido 4-hidroxidecanoico

5 Según el procedimiento del ejemplo 13, se preparó el éster 1,1,5-trimetilhexílico del ácido 4-hidroxidecanoico a partir del éster 1,1,5-trimetilhexílico del ácido 4-oxodecanoico, borohidruro sódico y agua.

Ejemplo 20

Éster 3,7-dimetilocto-2,6-dienílico del ácido 4-hidroxiundecanoico Sal sódica del ácido 4-hidroxiundecanoico

10 Se añadieron 200 g de gamma-undecalactona a una solución de 43,6 g de hidróxido sódico en 150 mL de metanol calentados a reflujo. Tras agitación durante 2 horas a reflujo, la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se evaporó a sequedad. Los cristales resultantes se lavaron con hexano, dando lugar a 240 g de cristales incoloros.

15 RMN (CDCl_3):

20 δ 5,1-4,8 (sa, OH), 3,63-3,42 (m, 1H), 2,39-2,20 (t, 2H), 1,89-1,52 (m, 2H), 1,51-1,15 (m, 12H), 1,00-0,81 (t, 3H) ppm.

25 *1-cloro-3,7-dimetilocto-2,6-dieno*

30 Se añadieron 130,5 g de trimetilclorosilano a una mezcla de 170 g de linalool y 20 mg de óxido de bismuto(III) calentada a 60°C. A continuación, la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se separó la capa orgánica. El aceite resultante se purificó mediante destilación, dando lugar a 158,35 g de un aceite incoloro.

35 RMN (CDCl_3):

40 δ 5,56-5,35 (t, 1H), 5,18-4,99 (m, 1H), 4,16-4,02 (d, 2H), 2,26-1,91 (m, 4H), 1,89-1,45 (m, 9H) ppm.

Éster 3,7-dimetilocto-2,6-dienílico del ácido 4-hidroxiundecanoico

45 Se calentó a 50°C una mezcla de 155 g de 1- cloro-3,7-dimetilocto-2,6-dieno, 202 g de sal sódica del ácido 4-hidroxiundecanoico y 5 g de bromuro de tetrabutilamonio en 800 mL de dimetilformamida. Tras agitación durante 24 horas a reflujo, la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró a través de Celite. El filtrado se diluyó con éter y se lavó con agua, HCl 2 N, bicarbonato sódico saturado y salmuera. La fase orgánica se secó y se evaporó a sequedad. El aceite amarillo resultante se purificó mediante destilación de película agitada, dando lugar a 96,6 g de un aceite amarillo.

50 RMN (CDCl_3):

55 δ 5,42-5,37 (t, 1H), 5,16-5,01 (m, 1H), 4,65-4,53 (m, 2H), 3,69-3,52 (m, 1H), 2,60-2,22 (m, 2H), 2,20-1,95 (m, 4H), 1,89-1,12 (m, 24H), 1,02-0,78 (t, 3H) ppm.

Ejemplo 21

*Éster 3-(4-*terc*-butilfenil)-2-metilpropenílico del ácido 4-hidroxiundecanoico*

60 Se disolvió en 60 mL de metanol una solución de 10,00 g de éster 3-(4-*terc*-butilfenil)-2-metilpropenílico del ácido 4-oxoundecanoico y se añadió una traza de verde de bromocresol. Al añadir 1,63 g de cianoborohidruro sódico, el color cambió inmediatamente de amarillo a azul oscuro. Varias gotas de una solución de HCl 2 N/metanol cambiaron el color de la reacción nuevamente a amarillo. La reacción se agitó durante 2 1/2 horas, con adición ocasional de ácido a fin de mantener el color amarillo. La mezcla de reacción se evaporó a sequedad y se añadió agua al residuo. Esta solución se extrajo con éter y se lavó con agua. La solución se secó, se filtró y se evaporó a sequedad, dando lugar a 10,07 g de un aceite incoloro.

65 RMN (CDCl_3):

70 δ 7,35-7,25 (m, 2H), 7,15-7,03 (m, 3H), 3,72-3,57 (m, 1H), 3,27 + 3,2 (s, 2H, E/Z), 2,62-2,5 (m, 4H), 2,5-2,4 (m, 2H), 1,65-1,56 (m, 5H), 1,35-1,21 (m, 17H), 0,95-0,82 (m, 3H) ppm.

ES 2 273 468 T3

Ejemplo 22

Éster 3-(3-isopropilfenil)-but-1-enílico del ácido 4-hidroxiundecanoico

5 Según el procedimiento del ejemplo 21, se preparó el éster 3-(3-isopropilfenil)-but-1-enílico del ácido 4-hidroxiundecanoico a partir del éster 3-(3-isopropilfenil)-but-1-enílico del ácido 4-oxoundecanoico y de cianoborhidruro sódico.

Ejemplo 23

Cloruro de 3-[2-(terc-butildimetsilsilaniloxi)-fenil]-acriloilo

Éster terc-butildimetsilsilanílico del ácido 3-[2-(terc-butildimetsilsilaniloxi)-fenil]-acrílico

15 Se añadieron 16,59 g de imidazola a una solución de 10,00 g de ácido 3-(2-hidroxifenil)-acrílico (Tiemann; Herzfeld, Chem. Ber., 10 (1877), 285) y 19,3 g de cloruro de *terc*-butildimetsilsiloxi en 40 mL de dimetilformamida. Tras agitación a 60°C durante 6 horas, la mezcla se vertió sobre agua y se extrajo con hexano. La fase orgánica se lavó con una solución de bicarbonato sódico saturado y agua, se secó y se evaporó a sequedad. El residuo no se purificó adicionalmente.

Cloruro de 3-[2-(terc-butildimetsilsilaniloxi)-fenil]-acriloilo

20 Se añadieron tres gotas de dimetilformamida y 4,14 g de cloruro de oxalilo a 0°C a una solución de 10,01 g de éster *terc*-butildimetsilsilanílico del ácido 3-[2-(*terc*-butildimetsilsilaniloxi)-fenil]-acrílico en 25 mL de diclorometano. Tras agitación a 0°C durante 90 minutos y a temperatura ambiente toda la noche, la mezcla se evaporó a sequedad.

El sólido marrón resultante (7,52 g) no se purificó adicionalmente.

RMN (CDCl_3):

30 δ 8,09-7,96 (d, 1H), 7,33-7,25 (d, 1H), 7,15-6,98 (m, 1H), 6,80-6,56 (m, 2H), 6,42-6,30 (d, 1H), 0,80 (s, 9H), 0,01 (s, 6H) ppm.

Ejemplo 24

Éster 1-(2-hex-3-eniloxicarboniletílico del ácido tetradecanoico

40 Se añadió lentamente una solución de 1,10 g de cloruro de miristoilo en 5 mL de tetrahidrofurano a una mezcla de 1,10 g de éster hex-3-enílico del ácido 4-hidroxidecanoico, 0,64 g de piridina y 0,1 g de dimetilaminopiridina en 5 mL de tetrahidrofurano. La mezcla se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. Se añadió agua y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con una solución de bicarbonato sódico saturado, ácido clorhídrico 2 N y agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice, produciendo 1,81 g de un líquido incoloro.

RMN (CDCl_3):

45 δ 5,56 (m, 1H), 5,37 (m, 1H), 4,89 (c, 1H), 4,06 (t, 2H), 2,38-2,19 (m, 6H), 2,05 (c, 2H), 1,84 (m, 2H), 1,71-1,13 (m, 4H), 1,25 (s, 28H), 0,97 (t, 3H), 0,93-0,84 (m, 6H) ppm.

Ejemplo 25

Éster 1-[2-(3,7-dimetilocta-2,6-dieniloxicarbonil)-etílico del ácido tetradecanoico

50 Segundo el procedimiento del ejemplo 24, se preparó el éster 1-[2-(3,7-dimetilocta-2,6-dieniloxicarbonil)-etílico del ácido tetradecanoico a partir del éster 3,7-dimetilocta-2,6-dienílico del ácido 4-hidroxiundecanoico, piridina, dimetilaminopiridina y cloruro de miristoilo.

Ejemplo 26

Éster 1-[2-(3,7-dimetilocta-2,6-dieniloxicarbonil)-etílico del ácido benzoico

55 Segundo el procedimiento del ejemplo 24, se preparó el éster 1-[2-(3,7-dimetilocta-2,6-dieniloxicarbonil)-etílico del ácido benzoico a partir del éster 3,7-dimetilocta-2,6-dienílico del ácido 4-hidroxiundecanoico, piridina, dimetilaminopiridina y cloruro de benzoilo.

ES 2 273 468 T3

Ejemplo 27

Éster 1-[2-(3,7-dimetiloct-6-eniloxicarbonil)-etil]-heptílico del ácido dodecanoico

5 Según el procedimiento del ejemplo 24, se preparó el éster 1-[2-(3,7-dimetiloct-6-eniloxicarbonil)-etil]-heptílico del ácido dodecanoico a partir del éster 3,7-dimetiloct-6-enílico del ácido 4-hidroxidecanoico, piridina, dimetilamino-piridina y cloruro de lauroilo.

Ejemplo 28

Éster 1-{2-[3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropeniloxicarbonil]-etil}octílico del ácido dodecanoico

10 Según el procedimiento del ejemplo 24, se preparó el éster 1-{2-[3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropeniloxicarbonil]-etil}octílico del ácido dodecanoico a partir del éster 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropenílico del ácido 4-hidroxiundecanoico, cloruro de lauroilo, piridina y dimetilaminopiridina.

Ejemplo 29

Éster 1-{2-[3-(3-isopropilfenil)-but-1-eniloxicarbonil]-etil}octílico del ácido dodecanoico

15 Según el procedimiento del ejemplo 24, se preparó el éster 1-{2-[3-(3-isopropilfenil)-but-1-eniloxicarbonil]-etil}octílico del ácido dodecanoico a partir del éster 3-(3-isopropilfenil)-but-1-enílico del ácido 4-hidroxiundecanoico, cloruro de lauroilo, piridina y dimetilaminopiridina.

Ejemplo 30A

Éster 3,7-dimetiloct-6-enílico del ácido 4-fenetiloxicarboniloxidecanoico

20 Se añadió lentamente una solución de 1,87 g de éster fenético del ácido clorocarbónico (Schiving y otros, Bull. Soc. Chim. Fr. (4), 43, 1928, 858) en 7 mL de tetrahidrofurano a una mezcla de 3 g de éster 3,7-dimetiloct-6-enílico del ácido 4-hidroxidecanoico y 1,45 g de piridina en 7 mL de tetrahidrofurano. La mezcla se agitó durante 16 horas. Se añadió agua y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con una solución de bicarbonato sódico saturado, ácido clorhídrico 2 N y agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice, produciendo 3,91 g de un líquido incoloro.

25 RMN (CDCl_3):

30 δ 7,35-7,18 (m, 5H), 5,08 (m, 1H), 4,70 (m, 1H), 4,34 (t, 2H), 4,10 (t, 2H), 2,98 (t, 2H), 2,34 (m, 2H), 2,04-1,74 (m, 4H), 1,72-1,08 (m, 20H), 0,96-0,84 (m, 7H) ppm.

Ejemplo 30

Éster 1-(2-hex-3-eniloxicarboniletílico del ácido 3-[2-(terc-butildimetsilaniloxi)-fenil]-acrílico

35 Según el procedimiento del ejemplo 30A, se preparó el éster 1-(2-hex-3-eniloxicarboniletílico del ácido 3-[2-(terc-butildimetsilaniloxi)-fenil]-acrílico a partir del éster hex-3-enílico del ácido 4-hidroxinonanoico, cloruro de 3-[2-(terc-butildimetsilaniloxi)-fenil]-acrilolo y piridina.

Ejemplo 31

Éster bis-(1-[2-(3,7-dimetiloct-2,6-dieniloxicarbonil)-etil]-octílico) del ácido succínico

40 Se añadió lentamente una mezcla de 4 g de éster 3,7-dimetiloct-2,6-dienílico del ácido 4-hidroxidecanoico y 0,93 g de piridina en 15 mL de tetrahidrofurano a una solución enfriada con hielo de 0,91 g de dicloruro del ácido succínico en 15 mL de tetrahidrofurano. La mezcla se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente.

45 Se añadió agua y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con una solución de bicarbonato sódico saturado, ácido clorhídrico 2 N y agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice, produciendo 2,2 g de un líquido incoloro.

50 RMN (CDCl_3):

55 δ 5,33 (ta, 2H), 5,09 (m, 2H), 4,91 (q, 2H), 4,6 (m, 4H), 2,60 (m, 5H), 2,33 (m, 4H), 2,09 (m, 8H), 1,8 (m, 4H), 1,71 (sa, 12H), 1,62 (s, 6H), 1,52 (m, 4H), 1,27 (sa, 20H), 0,91 (ta, 6H) ppm.

ES 2 273 468 T3

Ejemplo 32

Éster hex-3-enílico del éster 1-[2-(1,5-dimetil-1-vinilhex-4-eniloxicarbonil)-etil]-heptílico del ácido succínico

5 *Éster monohex-3-enílico del ácido succínico*

Una mezcla de 100 g de anhídrido succínico, 100 g de cis-3-hexen-1-ol, 88,5 mL de piridina y 7,3 g de dimetilaminopiridina en 500 mL de diclorometano se mantuvo en reflujo durante 4 horas. Se añadió éter y la mezcla se acidificó con HCl 2 N, lavándose a continuación con salmuera. La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El residuo se destiló bajo vacío produciendo 185 g de producto.

10 RMN (CDCl₃):

15 δ 11,1 (sa, 1H), 5,53 (m, 1H), 5,31 (m, 1H), 4,11 (t, 2H), 2,64 (m, 4H), 2,39 (c, 2H), 2,07 (q, 2H), 0,97 (t, 3H) ppm.

Éster hex-3-enílico del ácido 2-clorocarbonicopropiónico

20 Se añadió una solución de 69 mL de cloruro de tionilo en 150 mL de éter dietílico a una mezcla enfriada con hielo de 184 g de éster monohex-3-enílico del ácido succínico y 79 g de piridina en 750 mL de éter dietílico. La mezcla se agitó durante 17 horas a temperatura ambiente, tras lo cual se filtró y concentró, dando lugar a 184 g de un aceite marrón.

25 RMN (CDCl₃):

δ 5,02 (m, 1H), 4,82 (m, 1H), 4,12 (td, 2H), 3,21 (t, 1H), 2,72 (m, 5H), 2,39 (c, 2H), 2,04 (q, 2H), 0,98 (t, 3H) ppm.

Éster hex-3-enílico del éster 1-[2-(1,5-dimetil-1-vinilhex-4-eniloxicarbonil)-etil]-heptílico del ácido succínico

30 Se añadió una solución de 2,2 g de éster hex-3-enílico del ácido 2-clorocarbonicopropiónico en 15 mL de tetrahidrofurano a una mezcla de 3 g de éster 1,5-dimetil-1-vinilhex-4-enílico del ácido 4-hidroxidecanoico y 1,6 g de piridina en 15 mL de tetrahidrofurano.

35 La mezcla se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. Se añadió agua y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con una solución de bicarbonato sódico saturado, ácido clorhídrico 2 N y agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice, produciendo 1,9 g de un líquido incoloro.

40 RMN (CDCl₃):

δ 5,96 (dd, 1H), 5,52 (m, 1H), 5,34 (m, 1H), 5,21-5,03 (m, 2H), 4,08 (t, 2H), 2,62 (s, 4H), 2,48-2,21 (m, 4H), 2,15-1,71 (m, 8H), 1,70 (s, 3H), 1,54-1,46 (m, 8H), 1,23 (sa, 8H), 0,96 (t, 3H), 0,88 (ta, 3H) ppm.

45 Ejemplo 33

Éster hex-3Z-enílico del éster 1-[2-(3,7-dimetilocta-2,6-dieniloxicarbonil)-etil]-hexílico del ácido succínico

50 Según el procedimiento del ejemplo 32, se preparó el éster hex-3Z-enílico del éster 1-[2-(3,7-dimetilocta-2,6-dieniloxicarbonil)-etil]-hexílico del ácido succínico a partir del éster 3,7-dimetilocta-2,6-dienílico del ácido 4-hidroxinananoico, del éster hex-3Z-enílico del ácido 2-clorocarbonicopropiónico y piridina.

Ejemplo 34

55 Éster 1-(2-hex-3Z-eniloxicarboniletílico)-hexílico del ácido (E)-3-(2-hidroxifenil)-acrílico

60 Se añadió una solución de 25 mL de una solución 1 M de fluoruro de tetrabutilamonio a 0°C a una solución de 6,14 g de éster 1-(2-hex-3-eniloxicarboniletílico)-hexílico del ácido 3-[2-(terc-butildimetsilsilaniloxy)-fenil]-acrílico en 50 mL de tetrahidrofurano. Tras agitación a temperatura ambiente durante 90 minutos, la solución se detuvo con agua y se extrajo con éter. La fase orgánica se lavó con agua, se secó y se evaporó a sequedad. El residuo se purificó mediante destilación Kugelrohr y cromatografía, dando lugar a 0,51 g de un aceite incoloro.

65 RMN (CDCl₃):

δ 8,01-7,85 (d, 1H), 7,40-7,23 (m, 3H), 6,85-6,71 (m, 2H), 6,60-6,45 (d, 1H), 5,52-5,08 (m, 2H), 5,06-4,88 (m, 1H), 4,05-3,89 (t, 2H), 2,44-2,12 (m, 4H), 2,10-1,68 (m, 4H), 1,67-1,00 (m, 8H), 0,98-0,68 (m, 6H) ppm.

ES 2 273 468 T3

Ejemplo 35

Se lavó una tela de prueba con un detergente que contenía lipasas al que se había añadido uno o más de los precursores de los ejemplos 24 a 34. El análisis de espacio de cabeza de la colada, tanto húmeda como seca, indicó la presencia de perfumes. El nivel de fragancia fue superior que el observado al lavar la tela de prueba con un detergente que contenía lipasas al que se habían añadido uno o más perfumes.

Ejemplo 36

10 Se lavó una tela de prueba con un detergente que contenía lipasas, y después se añadió al ciclo de aclarado un suavizante de tejidos, que contenía uno o más de los precursores de los ejemplos 24 a 34. A continuación se secó la colada en un tendedero. El análisis de espacio de cabeza de la ropa lavada, tanto húmeda como seca, indicó la presencia de perfumes. El nivel de fragancia fue superior, en especial en la fase seca, que el observado al lavar la tela de prueba con un detergente que contenía lipasas y añadir posteriormente al ciclo de aclarado un suavizante de tejidos, que contenía uno o más perfumes.

Ejemplo 37

20 Se lavó una tela de prueba con un detergente y después se añadió al ciclo de aclarado un suavizante de tejidos, que contenía uno o más de los precursores de los ejemplos 24 a 34. A continuación se secó la colada en una secadora. El análisis de espacio de cabeza de la ropa lavada, tanto húmeda como seca, indicó la presencia de perfumes. El nivel de fragancia fue superior, en especial en la fase seca, que el observado al lavar la tela de prueba con un detergente y añadir posteriormente al ciclo de aclarado un suavizante de tejidos, que contenía uno o más perfumes.

Ejemplo 38

30 Se incubaron cultivos de bacterias axilares con 0,1% de uno o más de los precursores de los ejemplos 24 a 34 durante 20 horas a 30°C. Tras la filtración de las células, se detectó en cada caso la presencia de la fragancia correspondiente mediante técnicas de CG de espacio de cabeza y/o por la mayoría de los 18 miembros de un panel.

35 Las mismas pruebas se llevaron a cabo con cultivos inactivados (85°C/20 min). El olor del perfume correspondiente no pudo detectarse tras la incubación, excluyendo por tanto una hidrólisis por acción del medio o del cultivo.

40 A continuación se exponen ejemplos que ilustran el uso de los compuestos de la presente invención en diversos productos. Los expertos en la materia están perfectamente familiarizados con los procedimientos de formación de las siguientes composiciones. Todas las formulaciones pueden contener componentes adicionales conocidos por los expertos en la materia, p. ej. colorantes, opacificantes, tampones, antioxidantes, vitaminas, emulsionantes, absorbentes de UV, siliconas y similares. De igual modo, todos los productos se pueden tamponar al pH deseado. Todos los valores se expresan en % p/p. En los siguientes ejemplos, el término perfumes de liberación retardada se refiere a los compuestos de los ejemplos 24-34.

Ejemplo 39

a) *Colonias desodorantes*

45	Perfumes de liberación retardada	0,5	1,5	2,5	6,0
	Perfume	0,5	1,5	2,5	6,0
	Triclosan (Ciba Geigy)	1,0	-	0,75	1,0
50	Alcohol hasta	100	100	100	100

a) *Desodorantes en barra*

55	Antitranspirante				
	Monoestearato de etilenglicol				7,0
	Manteca de karité (“shea butter”)				3,0
	Neobee 1053 (PVO International)				12,0
60	Generol 122 (Henkel)				5,0
	Kesscowax B (Akzo)				17,0
	Dimeticona Dow Corning 345				35,0
	Sesquiclorhidrato de aluminio				20,0
65	Perfumes de liberación retardada				0,5

ES 2 273 468 T3

(Continuación)

	Antitranspirante	
5	Perfume	0,5
	Antitranspirante	
	Alcohol esteárico	17,0
	Aceite de ricino	3,0
	Talco	5,0
10	Tetraclorhidrato de aluminio y circonio	20,0
	Perfumes de liberación retardada	1,0
	Perfume	1,0
15	Dimeticona Dow 245	hasta 100,0
	Desodorante en barra transparente	
	Witconol APM	43,0
	Propilenglicol	20,0
20	Alcohol 39C	20,0
	Agua desmineralizada	7,0
	Monamid 150ADD	5,0
	Millithix 925	2,0
25	Ottasept Extra	0,5
	Perfumes de liberación retardada	0,75
	Perfume	0,75
	Desodorante en barra	
30	Propilenglicol	69,0
	Agua desmineralizada	21,8
	Triclosan	0,2
	Esterato sódico	8,0
35	Perfumes de liberación retardada	0,5
	Perfume	0,5
	Desodorante en barra sin alcohol	
	Éter miristílico de PPG-3 (Witconol APM)	36,0
40	Propilenglicol	36,0
	Agua desmineralizada	19,0
	Triclosan	0,25
	Esterato sódico	7,75
	Perfumes de liberación retardada	0,5
45	Perfume	0,5
	Antitranspirante en aerosol	
	Etanol absoluto	15,0
	Tetraclorhidrato de aluminio y circonio	5,0
50	Bentone 38	1,5
	Perfumes de liberación retardada	0,75
	Perfume	0,75
	Propelente hidrocarbonado S-31	hasta 100,0
55	Bomba antitranspirante	
	Agua desmineralizada	57,5
	Bomba antitranspirante	
60	Sesquiclorhidrato de aluminio	20,0
	Triton X-102 (Union Carbide)	2,0
	Isosorburo de dimetilo (ICI)	20,0
	Perfumes de liberación retardada	0,25
65	Perfume	0,25

ES 2 273 468 T3

(Continuación)

	Desodorante de bola	
5	Dimeticona DC 354 (Dow Corning)	69,0
	Bentone 38	10,0
	Rezal 36 GP (Reheis Chem. Co.)	20,0
	Perfumes de liberación retardada	0,5
10	Perfume	0,5

En los ejemplos anteriores, se han utilizado los siguientes componentes:

15	Triclosan	5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxy)fenol
	Neobee 1053	tricapruato/caprilato de glicerol
20	Generol 122	esterol de soja
	Kesscowax B	alcohol cetílico y polímero glicólico
	Witconol APM	éter miristílico de propilenglicol-3
25	Monamid 150 ADD	cocoamida dietanolamina
	Millithix 925	dibencilidensorbitol
	Ottasept Extra	quaternium 18 hectorite
30	Bentone 38	quaternium 18 hectorite
	Triton X-102	octoxinol-13
35	Dimeticona DC 354	mezcla de polímeros de siloxano lineales totalmente metilados con unidades de trimetilsiloxi como bloques terminales
	Rezal 36 GP	tetraclorohidroxiglicina de aluminio y zirconio

40 Ejemplo 40

a) *Suavizante de tejidos del tipo éster cuaternario (concentrado 4x)*

	Ingredientes	Nombre Químico	%
<hr/>			
	Fase A		
50	Agua Desionizada		hasta 100,0
	MgCl ₂ (sol. saturada)	Cloruro de magnesio	1,0
<hr/>			
	Fase B		
55	REWOQUAT WE 18	Metosulfato de di-(carboxietilo graso)-hidroxietilmethylamonio	15,0
	GENAPOL O 100	Alcohol graso etoxilado C16-C18 10EO	2,0
	Antiespumante DB 31		0,5
<hr/>			
60	Fase C		
	Alcohol Isopropílico		3,0
	Conservante		c.s.
<hr/>			
65	Fase C		
	Perfume		c.s.

ES 2 273 468 T3

Proceso

Con agitación y calentamiento a 65°C, mezclar la parte A, y a continuación la parte B precalentada a 65°C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, añadir la parte C.

5 El valor de pH del producto terminado es de 2,60.

El nivel de perfume recomendado es 1,0%. Se pueden incluir perfumes de liberación retardada en cualquier proporción dentro de este 1,0%.

10 b) *Suavizante de tejidos del tipo éster cuaternario (concentrado 1x)*

15	Ingredientes	Nombre Químico	%
Fase A			
20	Agua Desionizada		hasta 100,0
Fase B			
25	REWOQUAT WE 18	Metosulfato de di-(carboxietilo graso)- hidroxietilmelilamonio	6,0
	DOBANOL 25-9	Alcohol graso etoxilado C12-C15 9EO	0,5
	Antiespumante DB 31		0,1
Fase C			
30	MYACIDE BT 30	2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol	0,03
	PROXEL GXL	Sal sódica de bencisotiazolinona	0,02
35	Perfume		c.s.

Proceso

40 Con agitación y calentamiento a 65°C, mezclar la parte A, y a continuación la parte B precalentada a 65°C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, añadir la parte C.

El valor de pH del producto terminado es de 3,50.

45 Nivel de perfume recomendado: 0,3%. Se pueden incluir perfumes de liberación retardada en cualquier proporción dentro de este 0,3%.

50

55

60

65

ES 2 273 468 T3

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula I

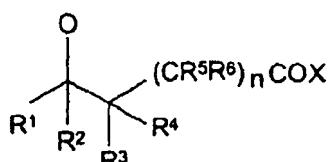
5



10

en la que Y es

15



20

n es 1 ó 2;

R⁴ y R⁵ representan hidrógenos;

25

R¹, R², R³ y R⁶ representan independientemente hidrógeno, radicales alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, en los que R¹ o R² no es hidrógeno;

30

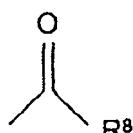
en la que uno o dos anillos se pueden construir por combinación de los grupos R¹ a R³ y R⁶ respectivos, y dicho anillo o anillos se pueden sustituir por uno o más grupos alquilo;

35

X representa -OR⁷ y R⁷ es el residuo de un alcohol organoléptico R⁷OH, o el residuo de la forma enol de un aldehído o de una acetona, siempre y cuando R⁷ no represente un grupo metilo o etilo;

Z representa

35



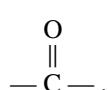
;

40

45

R⁸ representa hidrógeno, un radical alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o aromático, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado; o

50



55

-OCOR⁷, -COOR⁷, -COY, Si y N.

2. Compuesto, según la reivindicación 1, en el que Z es el residuo de un β -vetoácido.

60

3. Compuesto, según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en el que

65



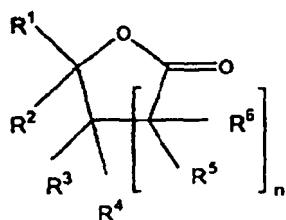
es un éster fotolábil.

ES 2 273 468 T3

4. Procedimiento para generar una lactona organoléptica, **caracterizado** porque un compuesto definido según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2 se expone a condiciones de activación suficientes para producir una lactona de la fórmula

5

10



15 en la que n es 1 ó 2;

R⁴ y R⁵ representan hidrógenos;

20 R¹, R², R³ y R⁶ representan independientemente hidrógeno, radicales alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, en los que R¹ o R² no es hidrógeno;

en la que uno o dos anillos se pueden construir por combinación de los grupos R¹ a R³ respectivos, y dicho anillo o anillos se pueden sustituir por uno o más grupos alquilo;

25 5. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que las condiciones de activación comprenden bacterias cutáneas, enzimas, elevada temperatura, condiciones de pH no neutro, o luz.

6. Uso de un compuesto definido según una de las reivindicaciones 1 a 3 en un producto de consumo.

30 7. Uso de un compuesto, según la reivindicación 6, en el que el producto de consumo se selecciona entre productos cosméticos, detergente para lavandería, suavizante de tejidos, detergentes para lavavajillas y desodorizantes.

8. Producto de consumo que comprende un compuesto de la fórmula I según se ha definido en la reivindicación 1.

35 9. Producto de consumo, según la reivindicación 8, eligiéndose el producto de consumo entre productos cosméticos, detergentes para lavandería, suavizante de tejidos, detergentes para lavavajillas y desodorizantes.

40

45

50

55

60

65