

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 906 128**

(51) Int. Cl.:

C07C 43/115 (2006.01)
C07C 43/162 (2006.01)
C07C 43/168 (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01)
C07C 43/184 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2019 E 19198989 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.12.2021 EP 3636627**

(54) Título: **Nuevos derivados de ciclopropilmetoxi**

(30) Prioridad:

10.10.2018 US 201816155926

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

13.04.2022

(73) Titular/es:

**INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC. (100.0%)
521 West 57th Street
New York, NY 10019, US**

(72) Inventor/es:

**JONES, PAUL D.;
FRENCH, LAURA y
MONTELEON, MICHAEL G.**

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 906 128 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nuevos derivados de ciclopropilmetoxi

Campo de la Invención

5 La presente invención se refiere a nuevas entidades químicas y a la incorporación y el uso de las nuevas entidades químicas como materiales de fragancia.

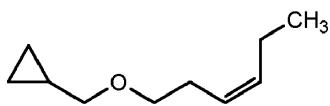
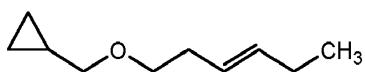
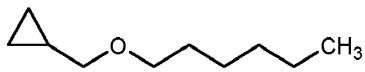
Antecedentes de la Invención

10 Existe una necesidad actual en la industria de las fragancias de proporcionar nuevos productos químicos para dar a los perfumistas y otras personas la capacidad de crear nuevas fragancias para perfumes, colonias y productos de cuidado personal (véase, por ejemplo, el documento WO2011 055 251). Los expertos en la técnica aprecian cómo las diferencias en la estructura química de la molécula pueden dar como resultado diferencias significativas en el olor, las notas y las características de una molécula. Estas variaciones y la necesidad actual de descubrir y usar los nuevos productos químicos en el desarrollo de nuevas fragancias permiten a los perfumistas aplicar los nuevos compuestos en la creación de nuevas fragancias.

Sumario de la Invención

15 La presente invención proporciona nuevos compuestos y su uso ventajoso inesperado en la potenciación, la mejora o la modificación de la fragancia de perfumes, colonias, agua de baño, productos para el cuidado de tejidos, productos personales.

20 La presente invención se refiere a nuevos derivados de ciclopropilmetoxi representados por las estructuras 1a, 1b y 2 posteriores:

(Z)-((hex-3-en-1-iloxi)metil)ciclopropano (Estructura 1a)**(E)-((hex-3-en-1-iloxi)metil)ciclopropano (Estructura 1b)****((Hexiloxi)metil)ciclopropano (Estructura 2)**

35 El uso de los compuestos de la presente invención es ampliamente aplicable en productos de perfumería actuales, incluyendo la preparación de perfumes y colonias, el perfumado de productos de cuidado personal tales como jabones, geles de ducha y productos para el cuidado capilar, productos para el cuidado de tejidos, ambientadores y preparaciones cosméticas. La presente invención también se puede usar para perfumar agentes limpiadores, tales como detergentes, materiales lavavajillas, composiciones para fregar, limpiacristales.

40 En estas preparaciones, los compuestos de la presente invención se pueden usar solos o en una combinación con otras composiciones perfumadoras, disolventes, adyuvantes. La naturaleza y la variedad de los otros ingredientes que también se pueden emplear son conocidas por los expertos en la técnica. Se pueden emplear muchos tipos de fragancias en la presente invención, siendo la única limitación la compatibilidad con los otros componentes que se empleen. Fragancias adecuadas incluyen frutos tales como almendra, manzana, cereza, uva, pera, piña, naranja, fresa, frambuesa, musgo, aromas florales tales como tipo lavanda, tipo rosa, tipo lirio, tipo clavel. Otros aromas agradables incluyen aromas herbáceos y leñosos derivados de pino, abeto y otros aromas forestales. Las fragancias también se pueden derivar de diversos aceites, tales como aceites esenciales, o de materiales vegetales tales como menta piperita, hierbabuena.

50 Una lista de fragancias adecuadas se proporciona en la Pat. EE. UU. Nº 4.534.891. Otra fuente de fragancias adecuadas se encuentra en Perfumes, Cosmetics and Soaps, Segunda Edición, editado por W. A. Poucher, 1959. Entre las fragancias proporcionadas en este tratado están acacia, cassis, Chipre, ciclamen, helecho, gardenia, espino,

heliotropo, madreselva, jacinto, jazmín, lila, lirio, magnolia, mimosas, narciso, heno recién cortado, azahar, orquídea, reseda, guisante dulce, trébol, nardo, vainilla, violeta, alhelí.

Los compuestos de la presente invención se pueden usar en combinación con un compuesto de fragancia complementario. El término "compuesto de fragancia complementario", según se usa en la presente, se define como

- 5 un compuesto de fragancia seleccionado del grupo que consiste en 2-[(4-metilfenil)metilen]-heptanal (Acalea), éster alílico de ácido isoamiloxiacético (Allyl Amyl Glycolate), 4,4,10,10,11,12,12-heptametil-3-oxatriciclo[7.3.0.0<2,6>]dodecano (Amber Xtreme), etilpropano-1,3-dioato de (3,3-dimetilciclohexil)etilo (Applelide), (E/Z)-1-etoxy-1-deceno (Arctical), 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclo-penten-1-il)-2-buten-1-ol (Bacdanol), 2-metil-3-[(1,7,7-
- 10 trimetilbicitclo[2.2.1]hept-2-il)oxi]exo-1-propanol (Bornafix), 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona (Cashmeran), trimetilciclopentenilmetiloxabicitclooctano (Cassifix), 1,1-dimetoxi-3,7-dimetil-2,6-octadieno (Citral DMA), 3,7-dimetil-6-octen-1-ol (Citronellol), acetato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5/6-ilo (Cyclacet), propionato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5/6-ilo (Cyclaprop), butirato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1G-inden-5/6-ilo (Cyclobutanate), 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona (Delta Damascone), 3-(4-etylfenil)-2,2-dimetilpropanonitrilo (Fleuranil), 3-(O/P-etylfenil)-2,2-dimetilpropionaldehído (Floralozone), tetrahidro-4-metil-2-(2-metilpropil)-2H-piran-4-ol (Florifol), 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8-hexametilciclopenta-gamma-2-benzopirano (Galaxolide), 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)pent-4-en-1-ona (Galbascone), acetato de E/Z-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ilo (Geranyl Acetate), α-metil-1,3-benzodioxol-5-propanal (Helional), 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1,6-heptadien-3-ona (Hexalon), (Z)-3-hexenil-2-hidroxibenzoato (Hexenyl Salicylate, CIS-3), 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (Ionone α), 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etan-1-ona (Iso E Super), 3-oxo-2-pentilciclopentanoacetato de metilo (Kharismal), 2,2,4-trimetil-4-fenil-butanonitrilo (Khusinil), 3,4,5,6,6-pentametilhept-3-en-2-ona (Koavone), 3/4-(4-hidroxi-4-metilpentil)ciclohexeno-1-carboxaldehído (Lyral), 3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (Methyl Ionone γ), 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)pent-1-en-3-ona (Methyl Ionone α Extra, Methyl Ionone N), 3-metil-4-fenilbutan-2-ol (Muguesia), ciclopentadec-4-en-1-ona (Musk Z4), 3,3,4,5,5-pentametil-11,13-dioxatriciclo[7.4.0.0<2,6>]tridec-2(6)-eno (Nebulone), acetato de 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ilo (Neryl Acetate), 3,7-dimetil-1,3,6-octatrieno (Ocimene), ortotoliletanol (Peomosa), 3-metil-5-fenilpentanol (Phenoxyanol), 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)ciclohex-3-eno-1-carboxaldehído (Precyclemone B), 4-metil-8-metilen-2-adamantanol (Prismantol), 2-etyl-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (Sanjinol), 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (Santaliff), 3-[cis-4-(2-metilpropil)ciclohexil]propanal (Starfleur), terpineol, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído (Triplal), decahidro-2,6,6,7,8,8-hexametil-2H-indeno[4,5-B]furano (Trisamber), acetato de 2-terc-butilciclohexilo (Verdox), (3E)-4-metildec-3-en-5-ona (Veridian), acetato de 4-terc-butilciclohexilo (Vertenex), acetilcedreno (Vertofix), 3,6/4,6-dimetilciclohex-3-eno-1-carboxaldehído (Vertoliff) y (3Z)-1-[(2-metil-2-propenil)oxi]-3-hexeno (Vivaldie).

- 35 Los términos "formulación de fragancia", "composición de fragancia" y "composición de perfume" significan lo mismo y se refieren a una composición comercial que es una mezcla de compuestos incluyendo, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, lactonas, nitrilos, aceites naturales, aceites sintéticos y mercaptanos, que están mezclados de modo que los olores combinados de los componentes individuales produzcan una fragancia agradable o deseada. La formulación de fragancia de la presente invención es una composición comercial que comprende un compuesto de la presente invención. La formulación de fragancia de la presente invención comprende un compuesto de la presente invención y además un compuesto de fragancia complementario según se define anteriormente.

El término "producto de fragancia" significa un producto comercial que contiene un ingrediente de fragancia que añade fragancia o enmascara el mal olor. Productos de fragancia pueden incluir, por ejemplo, perfumes, colonias, pastillas de jabón, jabones líquidos, geles de ducha, baños de espuma, cosméticos, productos para el cuidado de la piel tales como cremas, lociones y productos de afeitado, productos para el cuidado capilar para lavar, enjuagar, acondicionar, blanquear, colorear, teñir y moldear, desodorantes y antitranspirantes, productos para el cuidado femenino tales como tampones y compresas, productos para el cuidado del bebé tales como pañales, baberos y toallitas, productos para el cuidado familiar tales como papel higiénico, pañuelos faciales, pañuelos de papel o toallas de papel, productos para tejidos tales como suavizantes y ambientadores para telas, productos para el cuidado del aire tales como ambientadores para el aire y sistemas de aporte de fragancias, preparaciones cosméticas, agentes limpiadores y desinfectantes tales como detergentes, materiales lavavajillas, composiciones de fregado, limpiadores de vidrio y metal tales como limpiacristales, limpiadores de encimeras, limpiadores de suelos y alfombras, limpiadores de baños y aditivos para lejía, agentes de lavado tales como agentes de lavado generales, intensivos y a mano o para tejidos finos incluyendo detergentes y agentes de enjuague para la colada, productos de higiene dental y oral tales como pastas de dientes, geles dentales, hilos dentales, limpiadores para dentaduras postizas, adhesivos para dentaduras postizas, dentífricos, blanqueadores dentales y colutorios, productos para el cuidado de la salud y nutricionales y productos alimenticios tales como productos de aperitivo y bebida. El producto de fragancia de la presente invención es un producto comercial que contiene un compuesto de la presente invención. El producto de fragancia de la presente invención contiene un compuesto de la presente invención y además un compuesto de fragancia complementario según se define anteriormente.

Se entiende que el término "mejorar" en la expresión "mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia" significa aumentar la formulación de fragancia hasta un carácter más deseable. Se entiende que el término "potenciar" significa hacer a la formulación de fragancia mayor en eficacia o proporcionar a la formulación de fragancia un carácter

mejorado. Se entiende que el término "modificar" significa proporcionar a la formulación de fragancia un cambio de carácter.

Se entiende que el término "cantidad aceptable olfativamente" significa la cantidad de un compuesto en una formulación de fragancia, en donde el compuesto contribuirá a sus características olfativas individuales. Sin embargo, el efecto olfativo de la formulación de fragancia será la suma del efecto de cada uno de los ingredientes de fragancia. Así, el compuesto de la presente invención se puede usar para mejorar o potenciar las características aromáticas de la formulación de fragancia, o al modificar la reacción olfativa aportada por otros ingredientes de la formulación. La cantidad aceptable olfativamente puede variar dependiendo de muchos factores incluyendo otros ingredientes, sus cantidades relativas y el efecto olfativo que se deseé.

La cantidad de los compuestos de la presente invención empleada en una formulación de fragancia varía de 0,005 a 70 por ciento en peso, preferiblemente de 0,005 a 50 por ciento en peso, más preferiblemente de 0,5 a 25 por ciento en peso y aún más preferiblemente de 1 a 10 por ciento en peso. Los expertos en la técnica serán capaces de emplear la cantidad deseada para proporcionar el efecto y la intensidad de fragancia deseados. Además de los compuestos de la presente invención, también se pueden usar otros materiales junto con la formulación de fragancia para encapsular y/o aportar la fragancia. Algunos materiales bien conocidos son, por ejemplo, polímeros, oligómeros, otros no polímeros tales como tensioactivos, emulsionantes, lípidos incluyendo grasas, ceras y fosfolípidos, aceites orgánicos, aceites minerales, vaselina, aceites naturales, fijadores de perfume, fibras, almidones, azúcares y materiales de superficie sólida tales como zeolita y sílice. Algunos polímeros preferidos incluyen poliacrilato, poliurea, poliuretano, poliacrilamida, poliéster, poliéter, poliamida, polí(acrilato-co-acrilamida), almidón, sílice, gelatina y goma arábiga, alginato, quitosano, poliláctido, poli(melamina-formaldehído), poli(urea-formaldehído), o una de sus combinaciones.

Cuando se usan en una formulación de fragancia, estos ingredientes proporcionan notas adicionales para hacer una formulación de fragancia más deseable y perceptible, y añadir la percepción de valor. Las cualidades de olor encontradas en estos materiales ayudan a embellecer y potenciar la armonía completa, así como a mejorar los otros materiales de la fragancia.

Además, también se encuentra sorprendentemente que los compuestos de la presente invención proporcionan un comportamiento superior de los ingredientes y poseen ventajas inesperadas en aplicaciones para contrarrestar malos olores tales como transpiración, olor ambiental tal como moho y mildiú, baños, etc. Los compuestos de la presente invención eliminan sustancialmente la percepción de malos olores y/o previenen la formación de estos malos olores, así, se pueden utilizar en un gran número de productos funcionales.

Los productos funcionales pueden incluir, por ejemplo, una composición ambientadora (o desodorante) convencional tal como pulverizadores ambientadoras, un aerosol u otra pulverización, difusores de fragancias, una mecha u otro sistema líquido, o un sólido, por ejemplo velas o una base de cera como en almohadillas perfumadas y o plásticos, polvos como en saquitos o pulverizaciones secas o geles, como en varillas de gel sólidas, desodorantes para ropa como los aplicados mediante aplicaciones en lavadora tales como en detergentes, polvos, líquidos, blanqueadores o suavizantes para tejidos, ambientadores para tejidos, pulverizaciones para lino, bloques para armarios, pulverizaciones en aerosol para armarios o zonas de almacenamiento de ropa o en la limpieza en seco para vencer las notas de disolvente residual sobre la ropa, accesorios de baño tales como toallas de papel, papel higiénico, compresas sanitarias, toallitas, paños de lavado desechables, pañales desechables y desodorantes para pañales, limpiadores tales como desinfectantes y limpiadores de inodoros, productos cosméticos tales como antitranspirantes y desodorantes, desodorantes generales para el cuerpo en forma de polvos, aerosoles, líquidos o sólidos, o productos para el cuidado capilar tales como pulverizaciones capilares, acondicionadores, enjuagues, colorantes y tintes capilares, ondas permanentes, depilatorios, alisadores capilares, aplicaciones de peluquería tales como pomadas, cremas y lociones, productos para el cuidado capilar medicinales que contienen ingredientes tales como sulfuro de selenio, alquitrán de hulla o salicilatos, o champús, o productos para el cuidado de los pies tales como polvos, líquidos o colonias para los pies, lociones para después del afeitado y corporales, o jabones y detergentes sintéticos tales como pastillas, líquidos, espumas o polvos, control de olores tal como durante procedimientos de fabricación, tal como en la industria del acabado textil y la industria de la impresión (tintas y papel), control de efluentes tal como en procedimientos implicados en los procesamientos de reducción a pasta papelera, ganaderos y cárnicos, tratamiento de aguas residuales, bolsas de basura o eliminación de basura, o en el control de olores de productos como en artículos textiles acabados, artículos de caucho acabados o ambientadores para coches, productos agrícolas y para el cuidado de mascotas tales como efluentes de perros y gallineros y productos para el cuidado de animales domésticos y mascotas tales como desodorantes, champús o agentes limpiadores, o material de arena para animales y en sistemas de aire cerrados a gran escala tales como auditórios, y trenes suburbanos y sistemas de transporte.

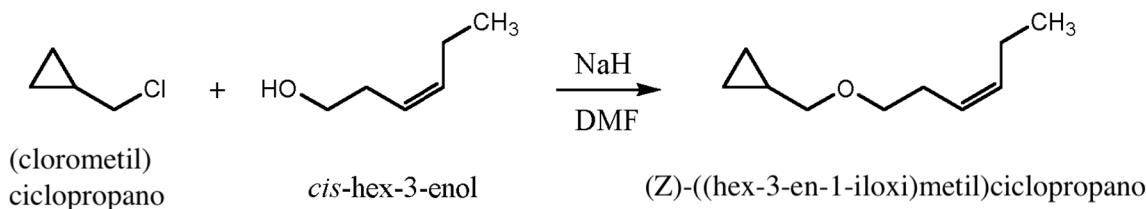
Así, se observará que la composición de la invención es adecuadamente una en la que el neutralizador del mal olor de la invención es habitualmente uno en el que el neutralizador del mal olor está presente junto con un vehículo por medio del cual o desde el cual el neutralizador del mal olor se puede introducir en un espacio de aire en el que está presente el mal olor, o un sustrato sobre el que se ha depositado el mal olor. Por ejemplo, el vehículo puede ser un propelente de aerosol tal como un clorofluorometano, o un sólido tal como una cera, un material plástico, un caucho, un polvo inerte o un gel. En un ambientador de tipo mecha, el vehículo es un líquido sustancialmente inodoro de baja

volatilidad. En varias aplicaciones, una composición de la invención contiene un agente tensioactivo o un desinfectante, mientras que, en otras, el neutralizador del mal olor está presente sobre un sustrato fibroso. En muchas composiciones de la invención también está presente un componente de fragancia que imparte una fragancia a la composición. Se pueden emplear todas las fragancias indicadas anteriormente.

5 Se entiende que una cantidad eficaz para neutralizar el mal olor es la cantidad del neutralizador del mal olor de la invención empleado en un producto funcional que sea organolépticamente eficaz para suprimir un mal olor dado mientras que se reduce la intensidad combinada del nivel de olor, en donde el mal olor dado está presente en un espacio de aire o se ha depositado sobre un sustrato. La cantidad exacta de agente neutralizador del mal olor empleada puede variar dependiendo del tipo de neutralizador del mal olor, el tipo del vehículo empleado y el nivel de neutralización del mal olor deseado. En general, la cantidad de agente neutralizador del mal olor presente es la dosificación normal requerida para obtener el resultado deseado. Esta dosificación es conocida para el experto en la técnica. En una realización preferida, cuando se usan con productos funcionales sólidos o líquidos malolientes, p. ej., jabón y detergente, los compuestos de la presente invención pueden estar presentes en una cantidad que varía de 0,005 a 50 por ciento en peso, preferiblemente de 0,01 a 20 por ciento en peso, y más preferiblemente de 0,05 a 5 por ciento en peso, y, cuando se usan junto con productos funcionales gaseosos malolientes, los compuestos de la presente invención pueden estar presentes en una cantidad que varía de 0,1 a 10 mg por metro cúbico de aire.

20 Según se usan en la presente, todos los porcentajes son porcentaje en peso a menos que se apunte otra cosa, se entiende que ppm indica partes por millón, se entiende que l es litro, se entiende que ml es mililitro, se entiende que g es gramo, se entiende que kg es kilogramo, se entiende que mol es moles, se entiende que mmol es milímoles, se entiende que psig (bar) es libra-fuerza por pulgada cuadrada manométricos y se entiende que mm Hg es milímetros (mm) de mercurio (Hg). Se entiende que IFF según se usa en los ejemplos significa International Flavors & Fragrances Inc., Nueva York, NY, EE. UU. de A.

25 EJEMPLO I



Preparación de (Z)-((hex-3-en-1-iloxi)methyl)ciclopropano (Estructura 1a): Se premezclaron *cis*-hex-3-enol (24,4 g, 243 mmol) y (clorometil)ciclopropano (24,2 g, 267 mmol) y se alimentaron gota a gota a una suspensión de hidruro sódico (7 g, 300 mmol) en N,N-dimetilformamida (DMF) (240 ml) a 80°C. La mezcla de reacción se envejeció durante 3 horas adicionales. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió hasta 25°C y se diluyó con agua (500 ml). El sistema acuoso se extrajo con tolueno (100 ml, dos veces). El extracto de tolueno se combinó y se concentró a vacío. El aceite en bruto resultante se destiló adicionalmente para proporcionar el producto (Z)-((hex-3-en-1-iloxi)methyl)ciclopropano como un aceite transparente (34 g).

35 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): 5,20-5,45 (m, 2H), 3,37 (t, J = 7,2 Hz, 2H), 3,20 (d, J = 6,9 Hz, 2H), 2,28 (dt, J = 7,2, 7,2 Hz, 2H), 2,00 (dc, J = 7,4, 7,4 Hz, 2H), 0,94-1,09 (m, 1H), 0,90 (t, J = 7,4 Hz, 3H), 0,38-0,53 (m, 2H), 0,06-0,20 (m, 2H)

Se describió que el (Z)-((hex-3-en-1-iloxi)methyl)ciclopropano tenía notas verdes, herbáceas, oleosas y de hojas de violeta.

40 EJEMPLO II

Establecimiento de Modelos de Mal Olor: Se prepararon los modelos de malos olores de sudor, moho/mildiú, baño y humo basándose en las formulaciones patentadas por el Solicitante para determinar la eficacia del diversos neutralizadores del mal olor.

45 **Preparación de Muestras de Prueba:** Dos platos de aluminio se pusieron en una botella de vidrio de 236,6 ml (8 onzas). Un material maloliente se pipeteó en un plato de aluminio y (Z)-((hex-3-en-1-iloxi)methyl)ciclopropano (Estructura 1, preparado anteriormente) se diluyó en un disolvente (1%) o un control de disolvente solo se pipeteó en el otro plato de aluminio. A continuación, la botella se tapó y se dejó que las muestras se equilibraran durante una hora antes de la prueba.

50

Procedimiento de Prueba: Las muestras de prueba se presentaron en un orden enmascarado y aleatorio a 15-18 expertos internos (que consistían en hombres/mujeres con un intervalo de edad de 25 a 55). Sin embargo, se dispusieron diferentes muestras de olor en un orden alternativo (por ejemplo, sudor, moho/mildiú, sudor, moho/mildiú, etc.).

5 Los expertos fueron instruidos para seguir las etapas de i) olfatear las botellas que contienen solo los materiales malolientes para la familiarización antes de la prueba; ii) destapar una botella; iii) poner la nariz a una distancia aproximadamente 7,6-10,2 cm (3-4 pulgadas) por encima de la abertura; iv) realizar inhalaciones cortas durante 3 segundos; y v) introducir una puntuación de intensidad global e intensidad del mal olor en un ordenador portátil.

10 La intensidad global y de mal olor se puntuó usando la escala de magnitudes marcada (LMS) [Green y cols., Chemical Senses, 21(3), Jun 1996, 323-334]. El porcentaje de reducción del mal olor ("%MOR") representa la reducción percibida en la intensidad del mal olor media de la muestra que contiene en mal olor en presencia de un neutralizador del mal olor con relación al control negativo (Mal olor solo).

15 **Resultados y Análisis:** Los rangos medios de cobertura del mal olor para la prueba anterior eran como sigue:

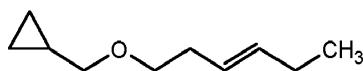
Mal olor	%MOR
Sudor	88
Moho/Mildiú	85
Baño	88
Humo	93

El (*Z*-((hex-3-ex-3-en-1-iloxi)metil)ciclopropano se demostró eficaz para neutralizar diversos tipos de malos olores.

20 EJEMPLO III (las estructuras 3 a 15 se han de considerar compuestos comparativos)

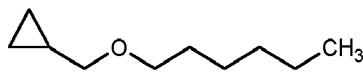
Los siguientes compuestos se prepararon de forma similar con el correspondiente alcohol alquenílico.

(*E*)-((hex-3-en-1-iloxi)metil)ciclopropano (Estructura 1b)



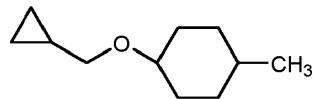
25 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): 5,20-5,45 (m, 2H), 3,37 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 3,20 (d, $J = 6,9$ Hz, 2H), 2,28 (dt, $J = 7,2, 7,2$ Hz, 2H), 2,00 (dc, $J = 7,4, 7,4$ Hz, 2H), 0,94-1,09 (m, 1H), 0,90 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H), 0,38-0,53 (m, 2H), 0,06-0,20 (m, 2H)

((Hexiloxi)metil)ciclopropano (Estructura 2)

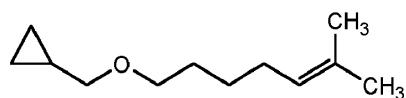


30 ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3): 3,42 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H), 3,25 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H), 1,52-1,65 (m, 2H), 1,23-1,43 (m, 6H), 1,00-1,14 (m, 1H), 0,89 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H), 0,46-0,59 (m, 2H), 0,15-0,27 (m, 2H)

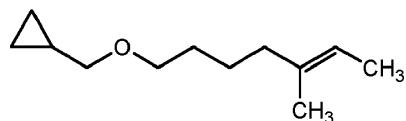
1-(Ciclopropilmethoxy)-4-metilciclohexano (Estructura 3)



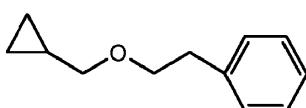
35 ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3): 3,22-3,35 (m, 2H), 3,11-3,22 (m, 1H), 1,95-2,07 (m, 2H), 1,66-1,77 (m, 2H), 1,16-1,52 (m, 3H), 0,99-1,10 (m, 1H), 0,82-0,99 (m, 5H), 0,46-0,59 (m, 2H), 0,13-0,26 (m, 2H)

((6-Metilhept-5-en-1-il)oxi)metil)ciclopropano (Estructura 4)

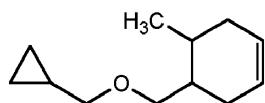
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): 5,05-5,15 (m, 1H), 3,44 (t, J = 6,6 Hz, 2H), 3,25 (d, J = 6,8 Hz, 2H), 1,95-2,14 (m, 2H), 1,37-1,79 (m, 10H), 0,99-1,12 (m, 1H), 0,47-0,60 (m, 2H), 0,15-0,26 (m, 2H)

5 ((5-Metilhept-5-en-1-il)oxi)metil)ciclopropano (Estructura 5)

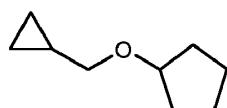
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): 5,20 (c, J = 6,7Hz 1H), 3,44 (t, J = 6,6 Hz, 2H), 3,25 (d, J = 6,8 Hz, 2H), 1,95-2,14 (m, 2H), 1,37-1,79 (m, 10H), 0,99-1,12 (m, 1H), 0,47-0,60 (m, 2H), 0,15-0,26 (m, 2H)

10 (2-Ciclopropilmetoxi)etil)benceno (Estructura 6)

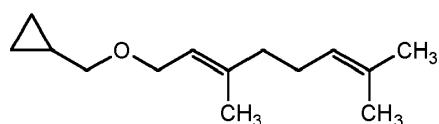
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): 7,10-7,35 (m, 5H), 3,65 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 3,28 (d, J = 6,8 Hz, 2H), 2,90 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 0,99-1,11 (m, 1H), 0,45-0,58 (m, 2H), 0,15-0,23 (m, 2H)

15 4-((Ciclopropilmetoxi)metil)-5-metilciclohex-1-eno (Estructura 7)

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): 5,50-5,70 (m, 2H), 3,28-3,53 (m, 2H), 3,25 (d, J = 6,8 Hz, 2H), 1,50-2,32 (m, 6H), 1,00-1,12 (m, 1H), 0,96 (t, J = 5,9 Hz, 70% de 3H), 0,87 (t, J = 6,8 Hz, 30% de 3H), 0,46-0,59 (m, 2H), 0,14-0,26 (m, 2H)

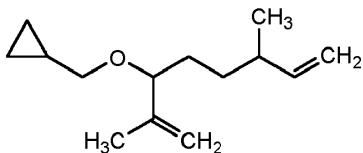
20 (Ciclopropilmetoxi)ciclopentano (Estructura 8)

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): 3,85-4,03 (m, 1H), 3,05-3,39 (m, 2H), 1,59-1,90 (m, 6H), 1,43-1,59 (m, 2H), 0,97-1,17 (m, 1H), 0,44-0,66 (m, 2H), 0,11-0,30 (m, 2H)

25 ((3,7-Dimetilocta-2,6-dien-1-il)oxi)metil)ciclopropano (Estructura 9)

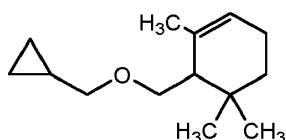
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): 5,32-5,42 (m, 1H), 5,03-5,17 (m, 1H), 4,00 (d, J = 6,6 Hz, 2H), 3,25 (d, J = 7,0 Hz, 2H), 1,95-2,20 (m, 4H), 1,68 (s, 3H), 1,66 (s, 3H), 1,60 (s, 3H), 0,98-1,16 (m, 1H), 0,46-0,63 (m, 2H), 0,14-0,28 (m, 2H)

((2,6-Dimetilocta-1,7-dien-3-il)oxi)metil)ciclopropano (Estructura 10)



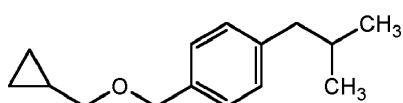
- 5 ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): 5,65-5,75 (m, 1H), 4,75-5,05 (m, 4H), 5,56-5,62 (m, 1H), 3,05-3,20 (m, 2H), 2,05-2,17 (m, 1H), 1,55-1,70 (m, 4H), 1,31-1,54 (m, 2H), 1,13-1,28 (m, 1H), 1,00-1,09 (m, 1H), 0,99 (d, J = 6,8 Hz, 3H), 0,45-0,56 (m, 2H), 0,09-0,24 (m, 2H)

6-((Ciclopropilmetoxi)metil)-1,5,5-trimetilciclohex-1-eno (Estructura 11)



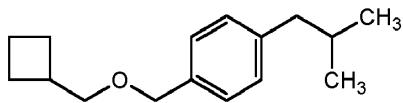
- 10 ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): 5,35-5,50 (m, 1H), 3,35-3,54 (m, 2H), 3,16-3,32 (m, 2H), 1,91-2,07 (m, 2H), 1,69-1,82 (s, 3H), 1,41-1,55 (m, 1H), 1,14-1,25 (m, 1H), 1,01-1,12 (m, 2H), 0,95 (s, 3H), 0,91 (s, 3H), 0,45-0,60 (m, 2H), 0,13-0,28 (m, 2H)

15 **1-((Ciclopropilmetoxi)metil)-4-isobutilbenceno (Estructura 12)**



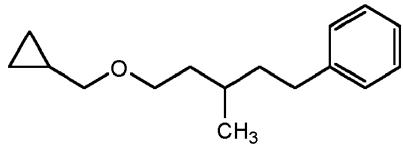
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): 7,26-7,34 (m, 2H), 7,12-7,20 (m, 2H), 4,56 (s, 2H), 3,36 (d, J = 6,8 Hz, 2H), 2,52 (d, J = 7,2 Hz, 2H), 1,84-1,97 (m, 1H), 1,11-1,22 (m, 1H), 0,96 (d, J = 6,6 Hz, 6H), 0,53-0,64 (m, 2H), 0,22-0,32 (m, 2H)

20 **1-((Ciclobutilmetoxi)metil)-4-isobutilbenceno (Estructura 13)**

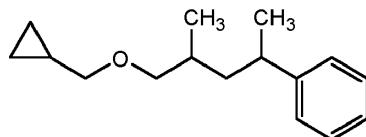


¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): 7,26-7,34 (m, 2H), 7,12-7,20 (m, 2H), 4,43 (s, 2H), 4,06 (m, 1H), 2,52 (d, J = 7,2 Hz, 2H), 2,20-2,31 (m, 2H), 1,98-2,10 (m, 2H), 1,84-1,97 (m, 1H), 1,70-1,81 (m, 1H), 1,48-1,61 (m, 1H), 0,96 (d, J = 6,6 Hz, 6H)

25 **(5-(Ciclopropilmetoxi)-3-metilpentil)benceno (Estructura 14)**



¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): 7,05-7,37 (m, 5H), 3,35-3,62 (m, 2H), 3,24 (d, J = 7,0 Hz, 2H), 2,50-2,75 (m, 2H), 1,55-1,80 (m, 3H), 1,35-1,55 (m, 2H), 1,00-1,13 (m, 1H), 0,96 (d, J = 6,0 Hz, 3H), 0,45-0,60 (m, 2H), 0,13-0,26 (m, 2H)

(5-(Ciclopropilmetoxy)-4-metilpentan-2-il)benceno (Estructura 15)

5 ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3): 7,05-7,40 (m, 5H), 3,05-3,40 (m, 4H), 2,75-2,90 (m, 1H), 1,70-1,80 (m, 1H), 1,60-1,70 (m, 60% de 1H), 1,50-1,60 (m, 40% de 1H), 1,35-1,45 (m, 60% de 1H), 1,27-1,35 (m, 40% de 1H), 1,24 (d, $J = 7,0$ Hz, 60% de 3H), 1,21 (d, $J = 6,8$ Hz, 40% de 3H), 0,95-1,10 (m, 1H), 0,90 (d, $J = 4,4$ Hz, 60% de 3H), 0,89 (d, $J = 5,5$ Hz, 40% de 3H), 0,43-0,56 (m, 2H), 0,10-0,25 (m, 2H)

EJEMPLO IV (las estructuras 3 a 15 se han de considerar compuestos comparativos)

10 Las propiedades de fragancia de los compuestos anteriores se evaluaron usando una intensidad de olor de 0 a 10, donde 0 = ninguna, 1 = muy débil, 5 = moderada, 10 = extremadamente fuerte. Las puntuaciones promediadas se presentan en lo siguiente:

Compuesto	Perfil de Olor	Intensidad
Estructura 1a	Verde, herbáceo, oleoso, hojas de violeta	9
Estructura 1b	Verde, herbáceo, transparente, vegetal	6
Estructura 2	Afrutado, verde	8
Estructura 3	Herbáceo, menta, anís, verde	7
Mezcla de la Estructura 4 y 5 (relación en peso de 3:1)	Herbáceo, tomillo	3
Estructura 6	Herbáceo, lavanda, verde, rancio	5
Estructura 7	Afrutado, bayas, refrescante, verde	7
Estructura 8	Similar a disolvente	5
Estructura 9	Tallos	1
Estructura 10	Suave, especiado, verde	1
Estructura 11	Leñoso	1
Mezcla de la Estructura 12 y 13 (relación en peso de 3:1)	Verde, cítrico, químico	2
Estructura 14	Chocolate	1
Estructura 15	Metálico, ceniza	2

15 La estructura 1-7 exhibía notas deseables únicas. Los perfiles de olor de la Estructura 1a, 1b y 2 son particularmente fuertes, superiores a todos los otros compuestos análogos. Estos perfiles ventajosos son inesperados.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto seleccionado del grupo que consiste en (Z)-((hex-3-en-1-iloxi)metil)ciclopropano, (E)-((hex-3-en-1-iloxi)metil)ciclopropano y ((hexiloxi)metil)ciclopropano.
- 5 2. Un método para mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia que comprende la etapa de añadir a la formulación de fragancia una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en (Z)-((hex-3-en-1-iloxi)metil)ciclopropano, (E)-((hex-3-en-1-iloxi)metil)ciclopropano y ((hexiloxi)metil)ciclopropano,
- 10 en donde la cantidad olfativamente aceptable es de 0,005 a 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 15 3. Una formulación de fragancia que comprende una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en (Z)-((hex-3-en-1-iloxi)metil)ciclopropano, (E)-((hex-3-en-1-iloxi)metil)ciclopropano y ((hexiloxi)metil)ciclopropano,
- 20 en donde la cantidad olfativamente aceptable es de 0,005 a 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 25 4. La formulación de fragancia según la reivindicación 3, en donde la cantidad olfativamente aceptable es de 0,5 a 25 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 30 5. La formulación de fragancia según cualquiera de las reivindicaciones 3-4, en donde la cantidad olfativamente aceptable es de 1 a 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 35 6. La formulación de fragancia según cualquiera de las reivindicaciones 3-5, que comprende además un polímero.
- 40 7. La formulación de fragancia según la reivindicación 6, en donde el polímero se selecciona del grupo que consiste en poliacrilato, poliurea, poliuretano, poliacrilamida, poliéster, poliéter, poliamida, poli(acrilato-co-acrilamida), almidón, sílice, gelatina y goma arábiga, alginato, quitosano, poliláctido, poli(melamina-formaldehído), poli(urea-formaldehído) y una de sus combinaciones.
- 45 8. Un producto de fragancia que contiene el compuesto según la reivindicación 1.
- 50 9. El producto de fragancia según la reivindicación 8, en donde el producto de fragancia se selecciona del grupo que consiste en un perfume, una colonia, agua de baño, un producto cosmético, un producto para el cuidado personal, un producto para el cuidado de tejidos, un producto limpiador y un ambientador, una pastilla de jabón, un jabón líquido, un gel de ducha, un baño de espuma, un cosmético, un producto para el cuidado de la piel, un producto para el cuidado capilar, un desodorante, un antitranspirante, un producto para el cuidado femenino, un producto para el cuidado del bebé, un producto para el cuidado familiar, un producto textil, un producto para el cuidado del aire, un sistema de aporte de fragancia, una preparación cosmética, un agente limpiador, un desinfectante, un agente de lavado, un producto para la higiene dental y oral, un producto para el cuidado de la salud y nutricional y un producto alimenticio.
- 55 10. Un método para neutralizar el mal olor en un espacio de aire o un sustrato que comprende la etapa de introducir en el espacio de aire o el sustrato una cantidad eficaz para neutralizar el mal olor del compuesto según la reivindicación 1.
- 45 11. El método según la reivindicación 10, en donde la cantidad eficaz para neutralizar el mal olor es de:
 - (i) 0,2 mg a 2 g por metro cúbico de espacio de aire y/o
 - 50 (ii) 0,005% a 50% en peso del sustrato.
- 55 12. El método según la reivindicación 10 o según la reivindicación 11, en donde el sustrato es un producto funcional seleccionado del grupo que consiste en una pulverización ambientadora, un difusor de fragancia, una vela, un saquito, un desodorante para ropa, un detergente, un suavizante para tejidos, un ambientador para tejidos, una pulverización para lino, un pañal desechable, un desodorante para pañales, un antitranspirante, un desodorante, una bolsa de basura, un ambientador para coche, un producto para el cuidado de mascotas y un material de arena para animales.