

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 009**

51 Int. Cl.:

**C11B 9/00** (2006.01)

**C07C 13/277** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2017 PCT/EP2017/065072**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.12.2017 WO17220568**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2017 E 17731160 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2024 EP 3475401**

54 Título: **Potente odorante amaderado pulverulento**

30 Prioridad:

**22.06.2016 EP 16175671**

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

**31.10.2024**

73 Titular/es:

**FIRMENICH SA (100.0%)  
7, Rue de la Bergère  
1242 Satigny, CH**

72 Inventor/es:

**FANKHAUSER, PETER;  
MORETTI, ROBERT y  
DE NANTEUIL, FLORIAN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 985 009 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

Potente odorante amaderado pulverulento

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se refiere a derivados de 1-acetilo de ciclododecatrieno como se define a continuación y a sus usos como ingredientes perfumantes. Por lo tanto, siguiendo lo mencionado en el presente documento, la presente invención comprende también el compuesto de la invención como parte de un producto de consumo perfumado.

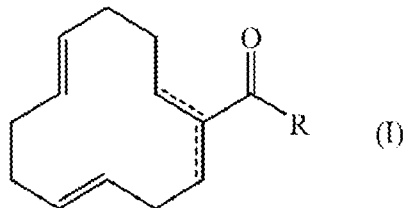
**Técnica anterior**

Según el conocimiento de los presentes inventores, los compuestos de la invención, son conocidos como tales (véase J. Graefe et al, en Tetrahedron 1970, 26, 2677,) e informados únicamente como productos químicos. La técnica anterior no informa ni sugiere ninguna propiedad organoléptica de los compuestos de fórmula (I), ni ningún uso de dichos compuestos en el campo de la perfumería. El documento US 3.816.349 divulga triaquil ciclododecenos acilados, incluyendo ciclododecatrienos, que son útiles en la perfumería.

Según el conocimiento de los presentes inventores, el análogo estructural más cercano del que se ha informado como potencialmente útil en la perfumería son los derivados 1-acetilo parcialmente hidrogenados de ciclododecadieno (informados en el documento WO 99/65852) y descritos como poseedores de un olor amaderado, ambarino y almizclado. Dicha técnica anterior muestra que los derivados de dieno tienen un rendimiento de moderado a pobre en la prueba de estabilidad y buena sustentividad. En ninguna parte se sugiere que los trienos de la invención puedan ser un ingrediente de perfumería útil con rendimientos mejorados.

**Descripción de la invención**

Sorprendentemente, ahora hemos descubierto que un compuesto de fórmula

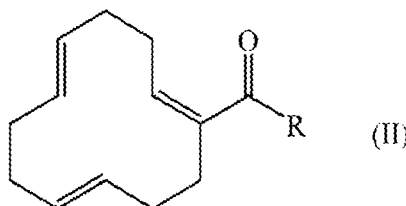


en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en donde una línea discontinua representa un enlace sencillo carbono-carbono y la otra un doble enlace carbono-carbono; y R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alqueno C<sub>1-4</sub>; pueden usarse como ingrediente perfumante, por ejemplo, para impartir notas de olor del tipo ionona amaderada y pulverulenta.

Por razones de claridad, por la expresión "en donde una línea discontinua representa un enlace sencillo carbono-carbono y la otra un doble enlace carbono-carbono", o similar, se entiende el significado normal entendido por un experto en la materia, es decir, que todo el enlace (línea continua y discontinua) entre los átomos de carbono conectados por dicha línea discontinua, por ejemplo, carbono 1 y 2, es un enlace sencillo o doble carbono-carbono.

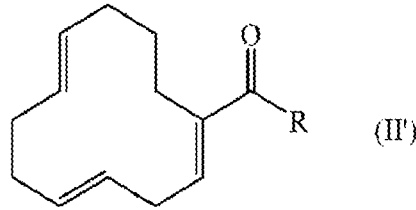
De acuerdo con cualquier realización de la invención, dicho compuesto (I) es un compuesto C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, preferiblemente un compuesto C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>.

De acuerdo con cualquier realización de la invención, dicho compuesto (I) es un compuesto de fórmula



en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en donde R tiene el mismo significado que en la fórmula (I).

De acuerdo con cualquier realización de la invención, dicho compuesto (I) es un compuesto de fórmula



5 en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en donde R tiene el mismo significado que en la fórmula (I).

10 De acuerdo con cualquier realización de la invención, dicho compuesto de la invención es un compuesto en donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-3</sub>. Preferiblemente, dicho compuesto de la invención es un compuesto en donde R representa un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-3</sub>. En particular, se pueden citar grupos R tales como Me, Et, <sup>i</sup>Pr, <sup>n</sup>Pr, prop-2-en-2-ilo o ciclopropilo. Preferiblemente, se pueden citar grupos R tales como Me, Et, <sup>i</sup>Pr o <sup>n</sup>Pr, prop-2-en-2-ilo, aún más preferiblemente Me, Et o <sup>i</sup>Pr; aún más preferiblemente Me o Et.

15 Por razones de claridad, por la expresión "uno cualquiera de sus estereoisómeros", o similar, se entiende el significado normal entendido por un experto en la materia, es decir, que el compuesto de la invención puede ser cualquier diastereoisómero puro (por ejemplo, cada doble enlace carbono-carbono está en una conformación específica E o Z).

20 De acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de la invención, dicho compuesto puede estar en forma de sus isómeros E o Z o de una mezcla de los mismos, por ejemplo la invención comprende composiciones de materia que comprenden, o consisten en, uno o más compuestos de fórmula (I), que tienen la misma estructura química pero que difieren en la configuración de los dobles enlaces. En particular, el compuesto (II) puede estar en forma del diastereoisómero, por ejemplo, (1Z,5E,9E), (1Z,5Z,9E), (1Z,5E,9Z), (1Z,5Z,9Z), (1E,5E,9E), (1E,5Z,9E), (1E,5Z,9Z), (1E,5E,9Z) o de una mezcla de los mismos y el compuesto (II') puede estar en forma del diastereoisómero, por ejemplo, (1Z,4E,8E), (1Z,4Z,8E), (1Z,4E,8Z), (1Z,4Z,8Z), (1E,4E,8E), (1E,4Z,8E), (1E,4Z,8Z), (1E,4E,8Z) o de una mezcla de los mismos.

30 Por razones de claridad, se puede diseñar una mezcla de diastereómeros indicando solo la estereoquímica de un solo doble enlace carbono-carbono, por ejemplo (1Z), se entiende que tiene el significado habitual en la técnica, por ejemplo, en el caso de (1Z), una mezcla que consiste en diastereómeros (1Z,5E,9E), (1Z,5Z,9E), (1Z,5E,9Z) y (1Z,5Z,9Z).

35 En particular, el compuesto de la invención puede estar en forma de una mezcla que contiene predominantemente los estereoisómeros (1Z,5E,9E), (1Z,5E,9Z) y (1Z,5Z,9E), siendo el restante esencialmente el estereoisómero (1Z,5Z,9Z). En tal caso, se puede definir una relación p/p (1Z,5E,9E)/[(1Z,5E,9Z) + (1Z,5Z,9E)] para dicha mezcla de estereoisómeros. De acuerdo con un aspecto particular de dicha realización, el compuesto (I) está en forma de una mezcla de estereoisómeros que tienen una relación (1Z,5E,9E)/[(1Z,5E,9Z) + (1Z,5Z,9E)] comprendida entre 30/70 y 1/99. Preferiblemente, dicha mezcla de estereoisómeros tiene una relación (1Z,5E,9E)/[(1Z,5E,9Z) + (1Z,5Z,9E)] comprendida entre 25/75 y 2/98. Incluso más preferentemente, dicha mezcla de estereoisómeros tiene una relación (1Z,5E,9E)/[(1Z,5E,9Z) + (1Z,5Z,9E)] comprendida entre 15/85 y 2/98. Preferiblemente, el isómero principal de dicha mezcla de estereoisómeros es el isómero (1Z,5E,9Z).

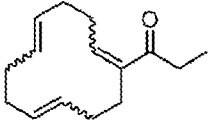
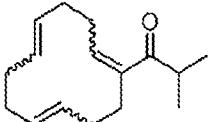
45 Como ejemplos específicos de los compuestos de la invención, se puede citar, como ejemplo no limitante, 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona, como se obtiene en el Ejemplo 1 iii), en forma de una mezcla de isómeros (1Z,5E,9E), (1Z,5E,9Z) y (1Z,5Z,9E) con una relación de isómeros (1Z,5E,9E)/[(1Z,5E,9Z) + (1Z,5Z,9E)] de 6/94 que se caracteriza por una nota amaderada con aspectos de cedro, vetiver, ámbar y que se asocia con una nota ionona, iris, pulverulenta. Dicho compuesto también posee una nota musgosa.

50 Como otro ejemplo, se puede citar 1-((1Z,5E,9Z)-ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona, que posee un olor similar al mencionado anteriormente pero que se distingue por no poseer una nota musgosa.

Como otros ejemplos específicos, pero no limitantes, de los compuestos de la invención, se pueden citar los siguientes en la Tabla 1:

55

Tabla 1: Compuestos de la invención y sus propiedades odorantes

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 <p>1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)propan-1-ona</p>	Amaderado y ligeramente a ionona
 <p>1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)-2-metilpropan-1-ona</p>	Amaderado, cedro y ligeramente a ionona

De acuerdo con una realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (I) son 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)propan-1-ona, 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)-2-metilpropan-1-ona, 1-((1Z,SE,9Z)-ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona o 1-(1Z)-ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona.

Quando el olor de los compuestos de la invención se compara con el del compuesto de dieno de la técnica anterior, entonces los compuestos de la invención se distinguen por un carácter de olor diferente y por tener un carácter más potente y sustancial.

Por ejemplo, comparando 1-((1Z)-ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona con el correspondiente dieno de la técnica anterior, el compuesto de la invención se diferencia por tener una nota pulverulenta de ionona, una nota musgosa y por ser más cálido y con un carácter amaderado más fuerte, así como por carecer de las connotaciones grasas y polvorientas del compuesto de la técnica anterior. Dichas diferencias hacen que los compuestos de la invención y los compuestos de la técnica anterior sean adecuados para usos diferentes, es decir, para impartir diferentes impresiones organolépticas.

Como se ha mencionado anteriormente, la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) como ingrediente perfumante. En otras palabras, se refiere a un método o a un proceso para conferir, realzar, mejorar o modificar las propiedades de olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado o de una superficie, comprendiendo el método añadir a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de al menos un compuesto de fórmula (I), por ejemplo, para impartir su nota típica.

Por "uso de un compuesto de fórmula (I)" debe entenderse aquí también el uso de cualquier composición que contenga un compuesto (I) y que pueda emplearse ventajosamente en la industria de la perfumería.

Dichas composiciones, que, de hecho, pueden emplearse ventajosamente como ingredientes perfumantes, también son un objeto de la presente invención.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es una composición perfumante que comprende:

- i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de la invención como se ha definido anteriormente;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y
- iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

Por "vehículo de perfumería" se entiende un material que es prácticamente neutro desde el punto de vista de la perfumería, es decir, que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes. Dicho vehículo puede ser un líquido o un sólido.

Como vehículo líquido se pueden citar, como ejemplos no limitantes, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente usado habitualmente en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de disolventes usados habitualmente en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se pueden citar, como ejemplos no limitantes, disolventes tales como butileno o propilenglicol, glicerol, dipropilenglicol y su monoéter, triacetato de 1,2,3-propanotriilo, glutarato de dimetilo, adipato de dimetilo, acetato de 1,3-diacetiloxipropan-2-ilo, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, alcohol bencilico, 2-(2-etoxietoxi)-1-etano, citrato de tri-etilo o mezclas de los mismos, que son los más utilizados. Para las composiciones que comprenden tanto un vehículo de perfumería como una base de perfumería, otros vehículos de perfumería adecuados distintos de los especificados anteriormente, también puede ser etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como las conocidas con la marca registrada Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres de éter de glicol tales como los conocidos con la marca registrada Dowanol® (origen: Dow Chemical

Company), o aceites de ricino hidrogenados tales como los conocidos con la marca registrada Cremophor® RH 40 (origen: BASF).

5 Por vehículo sólido se entiende un material al que la composición perfumante o algún elemento de la composición perfumante puede unirse química o físicamente. En general, tales vehículos sólidos se emplean para estabilizar la composición o para controlar la velocidad de evaporación de las composiciones o de algunos ingredientes. El uso de un vehículo sólido es de uso corriente en la técnica y un experto en la materia sabe cómo conseguir el efecto deseado. Sin embargo, a modo de ejemplo no limitante de vehículos sólidos, se pueden citar gomas absorbentes o polímeros o materiales inorgánicos, tales como polímeros porosos, ciclodextrinas, material a base de madera, geles orgánicos o inorgánicos, arcillas, talco de yeso o zeolitas.

15 Como otros ejemplos no limitantes de vehículos sólidos, se pueden citar materiales de encapsulación. Ejemplos de tales materiales pueden comprender materiales formadores de pared y plastificantes, tales como mono, di o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, polivinilalcoholes, proteínas o pectinas, o incluso los materiales citados en textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungs- und Geliermittel in Lebensmitteln, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburgo, 1996. La encapsulación es un proceso bien conocido para un experto en la materia y puede realizarse, por ejemplo, mediante el uso de técnicas tales como secado por pulverización, aglomeración o incluso extrusión; o consiste en una encapsulación de recubrimiento, incluyendo la coacervación y la técnica de coacervación compleja.

25 Como ejemplos no limitantes de vehículos sólidos, se pueden citar las cápsulas de núcleo-cubierta con resinas de tipo aminoplástico, poliamida, poliéster, poliurea o poliuretano o una mezcla de los mismas (todas estas resinas son bien conocidas por un experto en la materia) usando técnicas como el proceso de separación de fases inducido por polimerización, polimerización interfacial, coacervación o en conjunto (todas estas técnicas se han descrito en la técnica anterior), opcionalmente en presencia de un estabilizador polimérico o de un copolímero catiónico.

30 Las resinas pueden producirse mediante la policondensación de un aldehído (por ejemplo, formaldehído, 2,2-dimetoxietanal, glicoxal, ácido glioxílico o glicolaldehído y mezclas de los mismos) con una amina, tal como urea, benzoguanamina, glicolurilo, melamina, metilol melamina, metilol melamina metilada, guanazol y similares, así como mezclas de los mismos. Como alternativa, se pueden usar resinas preformadas, poliaminas alquiloladas, tales como las disponibles comercialmente con la marca registrada Urac® (origen: Cytec Technology Corp.), Cy mel® (origen: Cytec Technology Corp.), Urecol® o Luracol® (origen: BASF).

35 Otras resinas son las producidas por la policondensación de un poliol, como glicerol, y un poliisocianato, como un trímero de diisocianato de hexametileno, un trímero de diisocianato de isofozona o diisocianato de xilileno o un Biuret de diisocianato de hexametileno o un trímero de diisocianato de xilileno con trimetilolpropano (conocido con el nombre comercial de Takenate®, origen: Mitsui Chemicals), entre ellos un trímero de diisocianato de xilileno con trimetilolpropano y un Biuret de diisocianato de hexametileno.

40 Parte de la bibliografía seminal relacionada con la encapsulación de perfumes mediante policondensación de resinas amínicas, a saber, resinas a base de melamina con aldehídos, incluye artículos tales como los publicados por K. Dietrich et al. en Acta Polymerica, 1989, vol. 40, páginas 243, 325 y 683, así como 1990, vol. 41, página 91. Dichos artículos ya describen los diversos parámetros que afectan a la preparación de tales microcápsulas de núcleo-cubierta siguiendo métodos de la técnica anterior que también se detallan y ejemplifican adicionalmente en la bibliografía de patentes. El documento US 4'396'670, a Wiggins Teape Group Limited es un ejemplo temprano pertinente de esto último. Desde entonces, muchos otros autores han enriquecido la bibliografía en este campo y sería imposible cubrir aquí todos los desarrollos publicados, pero el conocimiento general en tecnología de encapsulación es muy significativo. Publicaciones relevantes más recientes, que divulgan usos adecuados de dichas microcápsulas, se representan, por ejemplo, por el artículo de HYLee et al. en Journal of Microencapsulation, 2002, vol. 19, páginas 559-569, publicación internacional de patente WO 01/41915 o también el artículo de S. Bône et al. en Chimia, 2011, vol. 65, páginas 177-181.

55 Por "base de perfumería" se entiende aquí es una composición que comprende al menos un co-ingrediente perfumante.

60 Dicho co-ingrediente perfumante no es de fórmula (I). Además, por "co-ingrediente perfumante" se entiende en el presente documento un compuesto que se usa en una preparación perfumante o una composición para impartir un efecto hedónico. En otras palabras, dicho co-ingrediente, para ser considerado como perfumante, debe ser reconocido por un experto en la materia como capaz de impartir o modificar de una manera positiva o agradable el olor de una composición, y no solo como que tiene un olor.

65 La naturaleza y el tipo de los co-ingredientes perfumantes presentes en la base no justifican una descripción más detallada en este punto, que en cualquier caso no sería exhaustiva, pudiendo el experto seleccionarlos basándose en su conocimiento general y de acuerdo con el uso o aplicación previstos y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como alcoholes, lactonas,

aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenados o sulfurosos y aceites esenciales, y dichos co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético o incluso pro-perfumes (es decir, compuestos que, tras la degradación, liberan un ingrediente perfumante). Se han descrito ejemplos de pro-perfumes en la bibliografía, tal como en el artículo publicado por A. Herrmann en *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, vol. 46, pág. 5836-5863 o en un trabajo más reciente de tipo similar, así como en la abundante bibliografía de patentes en el campo.

En particular, se pueden citar co-ingredientes perfumantes que se usan habitualmente en formulaciones de perfume, tales como:

- Ingredientes aldehídicos: decanal, dodecanal, 2-metil-undecanal, 10-undecenal, octanal y/o nonenal;
- Ingredientes aromáticos-herbales: aceite de eucalipto, alcanfor, eucaliptol, mentol y/o alfa-pineno;
- Ingredientes balsámicos: coumarina, etilvainillina y/o vainillina;
- Ingredientes cítricos: dihidromircenol, citral, aceite de naranja, acetato de linalilo, citronelil nitrilo, terpenos de naranja, limoneno, acetato de 1-P-menten-8-ilo y/o 1,4(8)-P-mentadieno;
- Ingredientes florales: dihidrojasmonato de metilo, linalool, Citronelol, feniletanol, 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal, aldehído hexilcinámico, acetato de bencilo, bencilsalicilato, tetrahidro-2-isobutil-4-metil-4(2H)-piranol, beta ionona, 2-(metilamino)benzoato de metilo, (E)-3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona, salicilato de hexilo, 3,7-dimetil-1,6-nonadien-3-ol, 3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal, acetato de verdilo, geraniol, P-ment-1-en-8-ol, acetato de 4-(1,1-dimetiletil)-1-ciclohexilo, acetato de 1,1-dimetil-2-feniletilo, 4-ciclohexil-2-metil-2-butanol, salicilato de amilo, dihidrojasmonato de metilo alto en cis, 3-metil-5-fenil-1-pentanol, propionato de verdilo, acetato de geraniol, tetrahidrolinalol, cis-7-P-mentanol, (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato de propilo, 2-metoxinaftaleno, acetato de 2,2,2-tricloro-1-feniletilo, 4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carbaldehído, aldehído amilcinámico, 4-fenil-2-butanona, acetato de isononilo, acetato de 4-(1,1-dimetiletil)-1-ciclohexilo, isobutirato de verdilo y/o mezcla de isómeros de metiliononas;
- Ingredientes afrutados: gamma undecalactona, 4-decanolida, 2-metil-pentanoato de etilo, acetato de hexilo, 2-metilbutanoato de etilo, gamma nonalactona, heptanoato de alilo, isobutirato de 2-fenoxietilo, 2-metil-1,3-dioxolano-2-acetato de etilo y/o 1,4-ciclohexano dicarboxilato de dietilo;
- Ingredientes verdes: 2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, acetato de 2-terc-butil-1-ciclohexilo, acetato de estiralilo, (2-metilbutoxi)acetato de alilo, 4-metil-3-decen-5-ol, difenil éter, (Z)-3-hexen-1-ol y/o 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona;
- Ingredientes de almizcle: 1,4-dioxa-5,17-cicloheptadecanodiona, pentadecenolida, 3-Metil-5-ciclopentadecen-1-ona, 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-[G]isocromeno, propanoato de (15,1'R)-2-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxi]-2-metilpropilo y/o propanoato de (15,1'R)-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxicarbonil]metilo;
- Ingredientes amaderados: 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona, esencia de pachulí, fracciones de terpenos de esencia de pachulí, (1'R,E)-2-etil-4-(2',2',3'-trimetil-3'-ciclopenten-1'-il)-2-buten-1-ol, 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol, Metil cedril cetona, 5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol, 1-(2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahidronaftalen-2-il)etan-1-ona y/o acetato de isobornilo;
- Otros ingredientes (por ejemplo, ámbar, especiado pulverulento o acuoso): dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametil-nafto[2,1-b]furano y cualquiera de sus estereoisómeros, heliotropina, aldehído anísico, eugenol, aldehído cinámico, aceite de clavo, 3-(1,3-benzodioxol-5-il)-2-metilpropanal y/o 3-(3-isopropil-1-fenil)butanal.

Una base de perfumería de acuerdo con la invención puede no estar limitada a los co-ingredientes perfumantes mencionados anteriormente, y muchos otros de estos co-ingredientes se enumeran en cualquier caso en textos de referencia tales como el libro de S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, Nueva Jersey, EE. UU., o sus versiones más recientes, o en otras obras de naturaleza similar, así como en la abundante bibliografía de patentes en el campo de la perfumería. También se entiende que dichos co-ingredientes también pueden ser compuestos que se sabe que liberan de manera controlada diversos tipos de compuestos perfumantes.

Por "adyuvante de perfumería" se entiende en el presente documento un ingrediente capaz de impartir un beneficio añadido adicional, tal como un color, una resistencia a la luz particular, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de adyuvante utilizado habitualmente en la composición perfumante no puede ser exhaustiva, pero debe mencionarse que dichos ingredientes son bien conocidos por un experto en la materia. Como ejemplos no limitantes específicos se pueden citar los siguientes: agentes de viscosidad (por ejemplo, tensioactivos, espesantes, gelificantes y/o modificadores de reología), agentes estabilizantes (por ejemplo, conservantes, antioxidantes, agentes térmicos/luminosos y/o tampones o quelantes, tales como BHT), agentes colorantes (por ejemplo, tintes y/o pigmentos), conservantes (por ejemplo, agentes antibacterianos, antimicrobianos, antifúngicos o antiirritantes), abrasivos, agentes refrescantes para la piel, fijadores, repelentes de insectos, ungüentos, vitaminas y mezclas de los mismos.

Se entiende que un experto en la materia es perfectamente capaz de diseñar formulaciones óptimas para el efecto deseado mezclando los componentes mencionados anteriormente de una composición perfumante, simplemente aplicando el conocimiento convencional de la técnica, así como mediante metodologías de ensayo y error.

Una composición de la invención que consiste en al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un vehículo de

perfumería consiste en una realización particular de la invención, así como una composición perfumante que comprende al menos un compuesto de fórmula (I), al menos un vehículo de perfumería, al menos una base de perfumería y, opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

5 De acuerdo con una realización particular, las composiciones mencionadas anteriormente comprenden más de un compuesto de fórmula (I) y permiten al perfumista preparar acordes o perfumes que poseen la tonalidad de olor de diversos compuestos de la invención, creando así un nuevo bloque de construcción para fines de creación.

10 Por razones de claridad, también se entiende que cualquier mezcla resultante directamente de una síntesis química, por ejemplo un medio de reacción sin una purificación adecuada, en la que el compuesto de la invención intervendría como producto de partida, intermedio o final, no podría considerarse como una composición perfumante de acuerdo con la invención en la medida en que dicha mezcla no proporcione el compuesto de la invención en una forma adecuada para la perfumería. Por lo tanto, a menos que se especifique lo contrario, las mezclas de reacción no purificadas generalmente se excluyen de la presente invención.

15 El compuesto de la invención también se puede usar ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, es decir, perfumería fina o funcional, para impartir o modificar positivamente el olor de un producto de consumo en el que se añade dicho compuesto (I). Por consiguiente, otro objeto de la presente invención consiste en un producto de consumo perfumado que comprende, como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de fórmula (I), como se ha definido anteriormente.

El compuesto de la invención se puede añadir como tal o como parte de una composición perfumante de la invención.

25 Por razones de claridad, por "producto de consumo perfumado" se entiende un producto de consumo que proporciona al menos un efecto perfumante agradable a la superficie o espacio en el que se aplica (por ejemplo, piel, cabello, textil o superficie del hogar). En otras palabras, un producto de consumo perfumado de acuerdo con la invención es un producto de consumo perfumado que comprende una formulación funcional, así como opcionalmente agentes beneficiosos adicionales, correspondientes al producto de consumo deseado, y una cantidad olfativa eficaz de al menos un compuesto de la invención. Por razones de claridad, dicho producto de consumo perfumado es un producto no comestible.

35 La naturaleza y el tipo de los constituyentes del producto de consumo perfumado no justifican una descripción más detallada en este punto, que en cualquier caso no sería exhaustiva, pudiendo el experto seleccionarlos basándose en su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

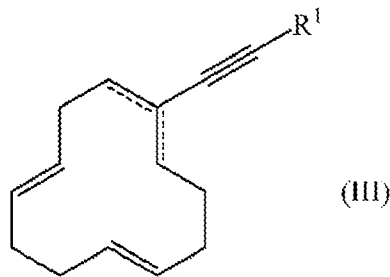
40 Los ejemplos no limitantes de productos de consumo perfumados adecuados incluyen un perfume, tal como un perfume fino, un chorrillo o agua de perfume, una colonia o una loción para el afeitado o para después del afeitado; un producto para el cuidado de tejidos, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un potenciador de aroma líquido o sólido, un refrescante de tejidos, un agua de planchado, un papel, un blanqueador, un limpiador de alfombras, un producto para el cuidado de cortinas; un producto de cuidado corporal, tal como un producto para el cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación colorante o un spray para el cabello, un producto para el cuidado del color, un producto para moldear el cabello, un producto para el cuidado dental), un desinfectante, un producto de cuidado íntimo; una preparación cosmética (por ejemplo, una crema o loción para la piel, una crema evanescente (*vanishing cream*) o un desodorante o antitranspirante (por ejemplo, un spray o roll-on), un depilador, un producto bronceador, solar o para después del sol (*after sun*), un producto para las uñas, una limpieza de cutis, un maquillaje); o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo, un jabón, una espuma de ducha o de baño, un aceite o un gel, o un producto de higiene o productos para el cuidado de pies/manos); un producto para el cuidado del aire, tal como un ambientador o un ambientador en polvo "listo para usar" que se puede usar en el espacio doméstico (habitaciones, frigoríficos, armarios, zapatos o coche) y/o en un espacio público (vestíbulos, hoteles, centros comerciales, etc.); o un producto para el cuidado del hogar, tal como un eliminador de moho, un producto para el cuidado de muebles, una toallita, un detergente para la vajilla o un detergente para superficies duras (por ejemplo, un suelo, baño, sanitario o ventanas); un producto para el cuidado del cuero; un producto para el cuidado del coche, tal como un pulimento, una cera o un limpiador de plásticos.

55 Algunos de los productos de consumo perfumados mencionados anteriormente pueden representar un medio agresivo para los compuestos de la invención, de modo que puede ser necesario proteger este último de una descomposición prematura, por ejemplo, mediante encapsulación o uniéndolo químicamente a otro producto químico que sea adecuado para liberar el ingrediente de la invención tras un estímulo externo adecuado, tal como una enzima, luz, calor o un cambio de pH.

60 Las proporciones en las que los compuestos de acuerdo con la invención pueden incorporarse en los diversos productos o composiciones mencionados anteriormente varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo a perfumar y del efecto organoléptico deseado, así como de la naturaleza de los co-ingredientes en una base dada cuando los compuestos de acuerdo con la invención se mezclan con co-ingredientes perfumantes, disolventes o aditivos usados habitualmente en la técnica.

Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden del 0,05 % al 20 % en peso, o incluso más, de los compuestos de la invención basándose en el peso de la composición en la que se incorporan. En el caso del producto de consumo perfumado, las concentraciones típicas son del orden del 0,01 % al 10 % en peso, o incluso más, de los compuestos de la invención basándose en el peso del producto de consumo en el que se incorporan.

Los compuestos de la invención se pueden preparar de acuerdo con un proceso que comprende la adición de acetileno a ciclododeca-4,8-dien-1-ona, seguido de la deshidratación del 1-alquilciclododeca-4,8-dien-1-ol obtenido para formar el 1-alquilciclododeca-1,5,9-trieno que después puede transformarse por hidratación del triple enlace en los compuestos de la invención deseados. Las etapas de deshidratación e hidratación pueden realizarse en un solo paso; conocido como un reordenamiento de Rupe, siguiendo condiciones bien conocidas por un experto en la materia; por ejemplo, las condiciones señaladas en el documento DE 19848305, documento WO 2015/144832 o en Organic Process Research & Development 2002, 6, 216. Por consiguiente, otro aspecto de la invención se refiere a los productos intermedios de fórmula



en donde las líneas discontinuas tienen el mismo significado que se ha indicado anteriormente; y  $R^1$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alqueno  $C_{1-3}$ ; y su uso para producir los compuestos de la invención.

De acuerdo con otra realización, los compuestos de la invención se pueden preparar de acuerdo con un proceso que comprende la adición de trimetilsilanocarbonitrilo a ciclododeca-4,8-dien-1-ona, seguido de la eliminación del grupo (trimetilsilil)oxi para formar una mezcla de 1-ciclododeca-1,5,9-trieno-1-carbonitrilo y 1-ciclododeca-1,4,8-trieno-1-carbonitrilo que podría separarse. A continuación, el compuesto de nitrilo se reduce hacia el aldehído. La adición de un reactivo de Grignard seguida de una reacción de oxidación proporciona los compuestos de la invención.

### Ejemplos

La invención se ilustrará ahora en detalle adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, en donde las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados ( $^{\circ}C$ ); los datos espectrales de RMN se registraron en  $CDCl_3$  (si no se indica lo contrario) con una máquina de 360 o 400 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , los desplazamientos químicos  $\delta$  se indican en ppm con respecto a TMS como patrón, las constantes de acoplamiento  $J$  se expresan en Hz.

#### Ejemplo 1

El compuesto de la técnica anterior, 1-(4,8-ciclododecadien-1-il)-1-etanona, podría prepararse con el método informado en la técnica anterior documento WO 99/65852 Ejemplo 3.

Olor: amaderado, cedro, graso, polvoriento.

#### Síntesis de 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona (compuestos de fórmula (I))

##### *i) Preparación de 1-etinilciclododeca-4,8-dien-1-ol (Compuesto A):*

Una solución en THF de  $LaCl_3 \cdot 2LiCl$  (0,6 M; 200 ml; 120 mmol) se añadió a temperatura ambiente a ciclododeca-4,8-dien-1-ona pura (mezcla de 4E,8E (5 %); 4E,8Z (47 %); isómeros 4Z,8E (47 %), véase el documento WO 2012/175437; 70,05 g; 393 mmol). La solución resultante se enfrió a 0-5  $^{\circ}C$  y se trató con una solución en THF de cloruro de etinilo y magnesio (0,5 M; 800 ml; 400 mmol) durante un periodo de 4 horas. La solución resultante se calentó a temperatura ambiente, momento en el que el análisis por GC indicó que la reacción se había completado. Se enfrió a 0  $^{\circ}C$  y se trató mediante la adición lenta de una solución acuosa saturada de cloruro de amonio (200 ml). Después, la reacción se filtró a través de celite. El filtrado se extrajo dos veces con metil t-butil éter. Cada fase orgánica se lavó con agua y salmuera. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. Después de la filtración y la concentración del filtrado, el producto se purificó por destilación fraccionada a través de una columna Fisher para dar el producto deseado (53,67 g; 263 mmol; 67 %) con la siguiente mezcla de isómeros: 6 %-45 %-49 %.

El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero ( $M+ 204$ ).

13C RMN: 133,30 (d); 132,60 (d); 131,75 (d); 131,60 (d); 131,59 (d); 131,55 (d); 131,35 (d); 130,89 (d); 130,62 (d); 129,45 (d); 129,25 (d); 127,72 (d); 87,89 (s); 87,88 (s); 87,26 (s); 72,74 (d); 72,38 (s); 72,17 (s); 71,87 (d); 71,79 (d); 70,70 (s); 39,78 (t); 38,96 (t); 38,57 (t); 38,14 (t); 37,08 (t); 35,08 (t); 32,73 (t); 32,36 (t); 31,32 (t); 31,19 (t); 30,60 (t); 29,92 (t); 28,86 (t); 28,14 (t); 28,04 (t); 27,62 (t); 25,67 (t); 23,36 (t); 23,28 (t); 22,09 (t); 21,57 (t).

5

ii) Preparación de 1-etinilciclododeca-1,5,9-trieno (Compuesto B):

Se disolvieron 42,2 g del Compuesto A (42,2 g; 208 mmol) en ácido fórmico (341 g, 7,5 mol). Se añadió agua (14 g; 780 mmol). Después de agitar durante 30 minutos a temperatura ambiente, la reacción se vertió sobre agua y se extrajo dos veces con metil t-butil éter. Cada fase orgánica combinada se lavó con bicarbonato de sodio saturado, agua y salmuera. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El residuo obtenido después de la evaporación de los disolventes se purificó mediante destilación de bulbo a bulbo (100 °C/0,1 mbar) dando 2 fracciones:

10

Fracción n.º 1: 10,02 g de un compuesto puro al 77 % (mezcla de isómeros = 7 %-29 %-41 %; 41,4 mmol)

15

Fracción n.º 2: 18,24 g de un compuesto puro al 61 % (mezcla de isómeros = 5 %-22 %-34 %; 59,7 mmol)

Rendimiento total = 101,1 mmol; 49 %.

La Fracción n.º 1 se purificó adicionalmente por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 99:1) seguido de destilación bulbo a bulbo (100 °C/0,1 mbar) para dar 6,54 g (pureza del 92 %) del producto deseado, en forma de una mezcla de isómeros (7 %-36 %-49 %). El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero (M+ 186).

20

iii) Preparación de 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona (Compuesto C)

Se disolvió AuCl (0,23 g; 0,99 mmol) en metanol (50 ml). Se añadió el Compuesto B preparado anteriormente (5,4 g; 29 mmol; mezcla de isómeros 7 %-36 %-49 %), seguido de agua (2,04 g; 113 mmol). La reacción se calentó a reflujo durante 3 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se diluyó con metil t-butil éter. El sólido se retiró por filtración, y se aclaró con metil t-butil éter. El filtrado se concentró. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 99:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (110 °C/0,2 mbar).

25

Se obtuvieron 2,85 g del producto deseado (14 mmol; 48 %), en forma de una mezcla de isómeros (1Z,5E,9E), (1Z,5E,9Z) y (1Z,5Z,9E) (respectivamente 6 %-69 %-25 %).

30

El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero (M+ 204).

35

13C RMN: 200,18 (s); 199,97 (s); 199,78 (s); 144,64 (d); 144,43 (d); 143,53 (d); 142,77 (s); 141,47 (s); 140,44 (s); 133,39 (d); 132,90 (d); 131,01 (d); 130,67 (d); 130,49 (d); 130,29 (d); 130,03 (d); 129,45 (d); 128,99 (d); 128,81 (d); 128,57 (d); 127,94 (d); 31,89 (t); 31,59 (t); 31,50 (t); 31,20 (t); 30,90 (t); 30,78 (t); 30,39 (t); 30,14 (t); 30,10 (t); 30,00 (t); 29,72 (t); 29,42 (t); 26,92 (t); 26,79 (t); 26,67 (t); 26,16 (t); 26,10 (c); 25,79 (c); 25,22 (t).

iv) Preparación de 1-((1Z,5E,9Z)-ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona

40

Dicho isómero se preparó a partir de 4Z,8E-ciclododecadienona siguiendo la etapa indicada en el ejemplo 1 puntos i) a iii).

45

13C RMN: 199,80 (s); 144,45 (d); 140,44 (s); 130,67 (d); 130,49 (d); 130,04 (d); 128,81 (d); 30,78 (t); 30,39 (t); 30,14 (t); 26,79 (t); 26,16 (t); 25,80 (c); 25,22 (t).

v) Preparación de 1-((1Z,5E,9E)-ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona

50

Dicho isómero se preparó a partir de 4E,8E-ciclododecadienona siguiendo la etapa indicada en el ejemplo 1 puntos i) a iii).

13C RMN: 200,02 (s); 144,67 (d); 141,47 (s); 133,38 (d); 132,88 (d); 129,00 (d); 128,57 (d); 31,61 (t); 31,51 (t); 31,21 (t); 30,89 (t); 30,00 (t); 26,12 (c); 25,79 (t).

55

vi) RMN de carbono de 1-((1Z,5Z,9E)-ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona

13C RMN: 200,2, 143,5, 142,8, 131,0, 130,3, 129,4, 127,9, 30,1, 29,7, 29,4, 26,9, 26,7, 25,8, 23,7.

Ejemplo 2

60

Síntesis de otros compuestos de fórmula (I)

i) preparación de 1-ciclododeca-1,5,9-trieno-1-carbonitrilo y 1-ciclododeca-1,4,8-trieno-1-carbonitrilo

65

Se añadieron yoduro de zinc (II) (4,5 g, 14,2 mmol) y trimetilsilanocarbonitrilo (20 g, 200,0 mmol) a 370 ml de diclorometano. La suspensión se enfrió a 0 °C y se añadió gota a gota ciclododeca-4,8-dien-1-ona (35 g, 196 mmol,

mezcla de isómeros 4E,8E (5 %); 4E,8Z (47 %); 4Z,8E (47 %), véase el documento WO 2012/175437). Cuando se completó la adición, la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción se vertió sobre bicarbonato de sodio acuoso, se extrajo dos veces con metil terc-butil éter, se lavó con agua y una solución saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se concentró. La destilación de bulbo a bulbo proporcionó 172 mmol de una mezcla de isómeros de 1-((trimetilsilil)oxi)ciclododeca-4,8-dieno-1-carbonitrilo.

A una mezcla de 1-((trimetilsilil)oxi)ciclododeca-4,8-dieno-1-carbonitrilo (172 mmol) y piridina (150 ml) en 50 ml de tolueno se le añadió gota a gota cloruro de fosforilo (50 ml, 473 mmol) a temperatura ambiente. La reacción se calentó a reflujo durante 3 horas y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió lentamente sobre hielo, se extrajo dos veces con metil terc-butil éter, se lavó con ácido clorhídrico al 5 %, bicarbonato de sodio acuoso, agua y una solución saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se concentró. La destilación de bulbo a bulbo proporcionó 40 g de material en bruto que contenía 53 % de isómeros de 1-ciclododeca-1,5,9-trieno-1-carbonitrilo y 21 % de isómeros de 1-ciclododeca-1,4,8-trieno-1-carbonitrilo. El 1-ciclododeca-1,5,9-trieno-1-carbonitrilo (50-55 °C) y el 1-ciclododeca-1,4,8-trieno-1-carbonitrilo (67 °C) se pueden separar por destilación fraccionada a 0,1 mbar.

*ii) Procedimiento general GP1 para la síntesis de aldehído a partir del nitrilo obtenido en la etapa anterior i)*

Se disolvió nitrilo (87 mmol) en 80 ml de diclorometano y la solución se enfrió a -78 °C. Se añadió gota a gota hidruro de diisobutilaluminio (120 ml, 1 M en diclorometano, 120 mmol), manteniendo la temperatura por debajo de -60 °C. Cuando se completó la adición, la mezcla de reacción se vertió lentamente sobre una solución fría de ácido clorhídrico al 5 %. La mezcla se agitó durante 16 h a temperatura ambiente, después se extrajo dos veces con metil terc-butil éter, se lavó con una solución saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se concentró.

*iii) Procedimiento general GP2 para la síntesis de alcohol secundario a partir del aldehído obtenido en la etapa anterior ii)*

Se disolvió aldehído (13,1 mmol) en 30 ml de THF y la solución se enfrió a 0 °C. Se añadió gota a gota bromuro de alquilmagnesio (15,0 ml, 1 M en THF, 15,0 mmol). Cuando se completó la adición, la mezcla de reacción se vertió lentamente sobre una solución de cloruro de amonio, después se extrajo dos veces con metil terc-butil éter, se lavó con agua y una solución saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se concentró.

*iv) Procedimiento general GP3 para la oxidación del alcohol secundario obtenido en la etapa anterior iii) a cetonas*

Se disolvió alcohol (5,5 mmol) en 15 ml de diclorometano y la solución se enfrió a 0 °C. Se añadió peryodinano de Dess-Martin (3,0 g, 7,1 mmol) en porciones como un sólido. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos, momento en el que apareció un precipitado de color blanco. La mezcla de reacción se vertió lentamente sobre una solución de hidróxido de sodio al 5 %, después se extrajo dos veces con metil terc-butil éter, se lavó con agua y una solución saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se concentró.

*v) Caracterización de compuestos obtenidos siguiendo este procedimiento*

*ciclododeca-1,5,9-trieno-1-carbaldehído:*

se obtuvo ciclododeca-1,5,9-trieno-1-carbaldehído a partir de la reducción de ciclododeca-1,5,9-trieno-1-carbonitrilo obtenido en la etapa i) después de GP1 y se envió a la siguiente etapa sin purificación adicional.

*ciclododeca-1,4,8-trieno-1-carbaldehído:*

Siguiendo GP1, partiendo de ciclododeca-1,4,8-trieno-1-carbonitrilo obtenido en la etapa i) (1,8 g, 9,6 mmol), se obtuvo ciclododeca-1,4,8-trieno-1-carbaldehído (pureza del 95 %, 410,0 mg, 2,2 mmol) en forma de una mezcla de isómeros después de la purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 99:1) y destilación bulbo a bulbo (100 °C, 0,1 mbar).

El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero ( $M^+$  190).

$^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$ : 196,2, 196,0, 195,8, 195,7, 195,5, 155,5, 152,5, 152,4, 150,9, 150,6, 150,2, 146,9, 145,4, 143,9, 141,3, 134,6, 133,6, 133,0, 132,5, 131,9, 131,8, 131,5, 131,3, 131,1, 131,1, 130,9, 130,7, 130,3, 130,2, 129,9, 129,8, 129,2, 128,7, 128,6, 128,5, 128,4, 128,4, 127,5, 127,1, 126,7, 126,5, 126,0, 33,3, 32,9, 32,1, 31,9, 31,8, 31,6, 31,4, 31,1, 30,7, 30,7, 30,5, 30,5, 30,4, 30,4, 30,2, 30,0, 30,0, 29,9, 29,7, 29,5, 29,4, 28,7, 28,6, 28,5, 28,5, 28,3, 28,0, 27,9, 27,9, 27,7, 27,5, 27,2, 27,1, 26,9, 26,3, 26,1, 25,9, 25,0, 24,7, 23,8, 23,5, 22,6, 22,2, 22,0, 21,6.

*1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ol:*

Siguiendo GP2, partiendo de ciclododeca-1,5,9-trieno-1-carbaldehído (15,6 g, 82 mmol) y bromuro de metilmagnesio (60 ml, 1,4 M en THF, 84 mmol), se obtuvo 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ol (10 g) en forma de una mezcla de

isómeros después de la purificación por destilación bulbo a bulbo (115 °C, 0,1 mbar).

El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero ( $M^+$  206).

5 *1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)propan-1-ol:*

Siguiendo GP2, partiendo de ciclododeca-1,5,9-trieno-1-carbaldehído (3,0 g, 15,8 mmol) y bromuro de etilmagnesio (7,9 ml, 2 M en THF, 15,8 mmol), se obtuvo 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)propan-1-ol (1,7 g) en forma de una mezcla de isómeros después de la purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 99:1 a 97:3) y destilación bulbo a bulbo (130 °C, 0,1 mbar).

El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero ( $M(-H_2O)^+$  202).

15 *1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)-2-metilpropan-1-ol:*

Siguiendo GP2, partiendo de ciclododeca-1,5,9-trieno-1-carbaldehído (2,5 g, 13,1 mmol) y bromuro de isopropilmagnesio (13,1 ml, 1 M en THF, 13,1 mmol), se obtuvo 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)-2-metilpropan-1-ol (2,5 g) en forma de una mezcla de isómeros después de la purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 99:1 a 97:3) y destilación bulbo a bulbo (130 °C, 0,1 mbar).

El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero ( $M^+$  234).

20 *ciclododeca-1,5,9-trien-1-il(ciclopropil)metanol:*

25 Siguiendo GP2, partiendo de ciclododeca-1,5,9-trieno-1-carbaldehído (2,0 g, 10,5 mmol) y bromuro de isopropilmagnesio (10,0 ml, 1,26 M en THF, 12,6 mmol), se obtuvo ciclododeca-1,5,9-trien-1-il(ciclopropil)metanol (1,1 g) en forma de una mezcla de isómeros después de la purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 99:1 a 97:3) y destilación bulbo a bulbo (130 °C, 0,1 mbar).

30 El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero ( $M^+$  232).

*1-(ciclododeca-1,4,8-trien-1-il)etan-1-ol:*

35 Siguiendo GP2, partiendo de ciclododeca-1,4,8-trieno-1-carbaldehído (2,1 g, 11,2 mmol) y bromuro de metilmagnesio (15 ml, 1,4 M en THF, 21,0 mmol), se obtuvo 1-(ciclododeca-1,4,8-trien-1-il)etan-1-ol (1,3 g) en forma de una mezcla de isómeros después de la destilación bulbo a bulbo (115-135 °C, 0,1 mbar).

El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero ( $M^+$  206).

40 *1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona:*

45 Siguiendo GP3, partiendo de 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ol (2,4 g, 11,7 mmol) y peryodinano de Dess-Martin (5,7 g, 13,4 mmol), se obtuvo 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona (0,9 g, pureza del 98 %) en forma de una mezcla de isómeros (1Z,5E,9E), (1Z,5E,9Z) y (1Z,5Z,9E) (respectivamente 6 %-35 %-57 %) después de la purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 99:1) y destilación bulbo a bulbo (100 °C, 0,1 mbar).

El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero ( $M^+$  204).

50 *1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)propan-1-ona:*

55 Siguiendo GP3, partiendo de 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)propan-1-ol (1,2 g, 5,5 mmol) y peryodinano de Dess-Martin (3,0 g, 7,1 mmol), se obtuvo 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)propan-1-ona (1,0 g, pureza del 95 %) en forma de una mezcla de isómeros después de la destilación bulbo a bulbo (115 °C, 0,1 mbar).

El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero ( $M^+$  218).

60  $^{13}C$  RMN  $CDCl_3$ : 207,1, 206,9, 203,6, 203,4, 203,0, 202,5, 144,6, 142,7, 142,1, 141,8, 140,4, 139,7, 139,6, 138,8, 138,8, 137,8, 137,4, 137,1, 134,0, 133,4, 132,9, 132,7, 132,4, 132,0, 131,3, 131,3, 131,1, 131,1, 131,0, 130,8, 130,7, 130,4, 130,4, 130,1, 130,0, 130,0, 129,8, 129,5, 129,3, 128,8, 128,5, 128,4, 128,2, 127,9, 127,7, 127,5, 127,0, 35,5, 35,3, 34,6, 32,7, 32,5, 32,3, 32,3, 32,1, 31,8, 31,7, 31,4, 31,3, 31,0, 30,9, 30,930,8, 30,8, 30,6, 30,4, 30,4, 30,4, 30,3, 30,1, 30,0, 29,8, 29,3, 28,8, 28,7, 28,2, 28,1, 28,0, 27,9, 27,8, 27,8, 27,4, 27,2, 27,2, 26,9, 26,8, 26,7, 26,2, 25,5, 25,1, 24,7, 24,1, 23,9, 23,4, 9,1, 9,0, 9,0, 8,9, 8,0, 7,9, 7,9

65 *1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)-2-metilpropan-1-ona:*

## ES 2 985 009 T3

Siguiendo GP3, partiendo de 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)-2-metilpropan-1-ol (1,0 g, 4,3 mmol) y peryodinano de Dess-Martin (2,4 g, 5,6 mmol), se obtuvo 1-(ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)-2-metilpropan-1-ona (750,0 mg, pureza del 96 %) en forma de una mezcla de isómeros después de la destilación bulbo a bulbo (115° C, 0,1 mbar).

5 El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero ( $M^+$  232).

$^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$ : 210,8, 207,2, 206,4, 206,0, 144,3, 142,2, 141,3, 141,2, 139,6, 139,5, 138,9, 138,4, 138,1, 137,3, 136,9, 135,5, 134,1, 133,5, 132,9, 132,6, 132,1, 131,4, 131,0, 130,9, 130,7, 130,4, 130,2, 130,1, 130,0, 129,8, 129,5, 129,1, 129,0, 128,8, 128,5, 128,4, 128,2, 128,2, 127,9, 127,6, 127,5, 127,0, 38,8, 38,5, 34,7, 34,3, 34,0, 33,9, 33,8, 33,2, 32,4, 32,1, 31,8, 31,5, 31,5, 31,4, 31,3, 30,9, 30,9, 30,8, 30,8, 30,730,4, 30,4, 30,3, 30,2, 30,1, 30,0, 29,9, 29,4, 28,8, 28,8, 28,3, 28,2, 28,0, 27,8, 27,8, 27,4, 27,0, 26,9, 26,9, 26,6, 26,1, 25,8, 25,6, 25,0, 24,6, 24,1, 23,9, 23,4, 19,8, 19,7, 19,6, 19,5, 19,3, 18,2, 18,2, 18,1

*ciclododeca-1,5,9-trien-1-il(ciclopropil)metanona:*

15 Siguiendo GP3, partiendo de ciclododeca-1,5,9-trien-1-il(ciclopropil)metanol (0,9 g, 3,8 mmol) y peryodinano de Dess-Martin (1,6 g, 3,8 mmol), se obtuvo ciclododeca-1,5,9-trien-1-il(ciclopropil)metanona (400,0 mg, pureza del 75 %) en forma de una mezcla de isómeros después de la destilación bulbo a bulbo (110 °C, 0,1 mbar).

20 El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero ( $M^+$  230).

$^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$ : 207,3, 207,0, 202,2, 201,7, 147,3, 142,4, 141,1, 140,9, 140,8, 138,6, 137,6, 136,4, 136,2, 133,9, 133,8, 133,3, 133,0, 132,8, 132,1, 131,9, 131,8, 131,0, 130,9, 130,6, 130,6, 130,5, 130,5, 130,4, 130,3, 130,3, 130,0, 130,0, 129,9, 129,8, 129,6, 129,5, 129,0, 128,7, 128,0, 128,0, 127,9, 127,8, 127,7, 127,0, 35,0, 34,0, 33,1, 32,5, 32,4, 32,3, 32,0, 31,9, 31,6, 31,6, 31,4, 31,1, 31,0, 30,8, 30,6, 30,5, 30,5, 30,4, 30,4, 30,2, 30,1, 30,0, 29,8, 29,2, 29,0, 28,9, 28,5, 28,4, 28,3, 28,1, 28,1, 28,0, 27,9, 27,9, 27,8, 27,6, 27,6, 27,4, 27,3, 27,1, 27,1, 26,9, 26,8, 26,6, 26,6, 26,3, 25,8, 24,7, 21,5, 21,4, 21,4, 21,2, 21,1, 21,1, 16,2, 16,0, 14,4, 14,3, 11,8, 11,8, 11,7, 10,9, 10,7, 10,7, 10,6, 4,5, 4,4, 4,2, 4,1, 3,5, 3,5, 2,9.

30 *1-(ciclododeca-1,4,8-trien-1-il)etan-1-ona:*

Siguiendo GP3, partiendo de 1-(ciclododeca-1,4,8-trien-1-il)etan-1-ol (1,0 g, 4,9 mmol) y peryodinano de Dess-Martin (2,7 g, 6,3 mmol), se obtuvo 1-(ciclododeca-1,4,8-trien-1-il)etan-1-ona (350,0 mg, pureza del 94 %) en forma de una mezcla de isómeros después de la purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 99:1) y destilación bulbo a bulbo (100 °C, 0,1 mbar).

35 El análisis por GC-MS muestra el ion molecular para cada isómero ( $M^+$  204).

$^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$ : 200,6, 145,1, 141,0, 140,4, 139,7, 138,9, 132,9, 132,6, 131,9, 131,3, 131,2, 131,0, 130,9, 130,2, 129,9, 129,4, 128,4, 128,3, 128,2, 127,9, 127,3, 126,9, 43,1, 32,5, 32,1, 31,8, 31,1, 30,9, 30,8, 30,4, 30,3, 30,2, 30,1, 29,7, 29,4, 28,7, 28,0, 27,8, 27,5, 27,3, 26,9, 26,7, 26,3, 26,1, 26,0, 25,8, 25,1, 24,7, 23,9, 23,2, 23,2, 19,6

### Ejemplo 3

45 Preparación de una composición perfumante

Se prepararon tres composiciones perfumantes (A, B, C) mezclando los siguientes ingredientes:

ES 2 985 009 T3

Ingrediente	Partes en peso		
	A	B	C
Acetato de geranilo	10	10	10
Acetato de linalilo	200	200	200
Acetato de (Z)-3-hexen-1-ol	20	20	20
Acetato de estiralilo	80	80	80
Acetoacetato de etilo	40	40	40
Glicolato de alil amilo	8	8	8
Ambrox® <sup>1)</sup>	80	80	80
2-Metil-pentanoato de etilo	2	2	2
Cascalone® <sup>2)</sup>	40	40	40
Aceite esencial de cardamomo	40	40	40
Aceite esencial de cedro	160	160	160
Aceite esencial de limón	160	160	160
Coranol® <sup>3)</sup>	400	400	400
Ciclohexilpropionato de alilo	20	20	20
Damascona alfa	4	4	4
Dihidromircenol	600	600	600
2,6,10-Trimetil-9-undecenal	2	2	2
3-(4/2-Etilfenil)-2,2-dimetilpropanal	10	10	10
2,4,6-Trimetil-4-fenil-1,3-dioxano	10	10	10
Aceite esencial de gálibano	1	1	1
Habanolide® <sup>4)</sup>	2000	2000	2000
Helvetolide® <sup>5)</sup>	200	200	200
Hivernal® <sup>6)</sup>	20	20	20
ISO E® Super <sup>7)</sup>	1600	1600	1600
Aceite esencial de lavanda	60	60	60
Linalol	200	200	200
6,6-Dimetoxi-2,5,5-trimetil-2-hexeno	200	200	200
Musgo cristalino	40	40	40
Hedione® <sup>8)</sup>	1600	1600	1600
Neobutenone® <sup>9)</sup> alfa	8	8	8
Dextro trans-1-(2,2,6-trimetil-1-ciclohexil)-3-hexanol	80	80	80
Aceite esencial de pimienta rosa	40	40	40
Aceite esencial de naranja	200	200	200
Sclareolate® <sup>10)</sup>	200	200	200
2-Etil-4,4-dimetilciclohexanona	4	4	4
Vainillina	20	20	20
Verdox® <sup>11)</sup>	80	80	80
Beta ionona	20	20	20
Z 11 <sup>12)</sup>	40	40	40
2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído	4	4	4
Dipropilenglicol	1497	897	897
1-((1Z)-ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona	0	600	0
1-(4,8-ciclododecadien-1-il)-1-etanona	0	0	600
TOTAL	10000	10000	10000

1) (-)-(8R)-8,12-epoxi-13,14,15,16-tetranorlabdano<sup>a)</sup>

2) 7-Isopropil-2h,4h-1,5-benzodioxepin-3-ona<sup>a)</sup>

3) 4-ciclohexil-2-metil-2-butanol<sup>a)</sup>

4) pentadecenolida<sup>a)</sup>

5) propanoato de (15,1'R)-2-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxi]-2-metilpropilo<sup>a)</sup>

6) 3-(3,3/1,1-dimetil-5-indanil)propanal<sup>a)</sup>

7) 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona<sup>b)</sup>

8) Dihidrojasmonato de metilo<sup>a)</sup>

9) 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona<sup>a)</sup>

10) (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato de propilo<sup>a)</sup>

11) acetato de 2-terc-butil-1-ciclohexilo<sup>b)</sup>

12) (+)-8alfa,13:13,20-diepoxi-15,16-dinorlabdano<sup>a)</sup>

a) origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

b) origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU.

La presencia de 1-((1Z)-ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona en el perfume B) transformó el perfume A) realizando fuertemente el carácter inicial de amaderado-cedro y pulverulento-violeta así como añadiendo una calidez ambarina sin perder frescura en las notas de salida. La sustancialidad de las notas amaderadas, ambarinas y pulverulentas del perfume B) también se realizaron en comparación con el perfume A).

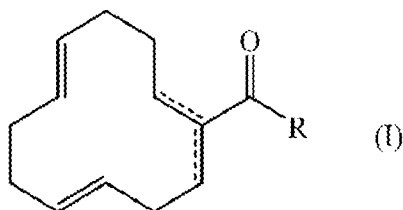
5

La presencia de 1-(4,8-ciclododecadien-1-il)-1-etanona en el perfume C) transformó el perfume A) en una fragancia más débil y mucho menos fresca al proporcionar notas grasas y polvorientas. La sustancialidad de las notas amaderadas, ambarinas y pulverulentas de A) también se vio perjudicada.

- 5 En general, el perfume B), en comparación con el perfume C), era más fuerte, mucho más amaderado-cedro, más pulverulento, más cálido y no graso ni polvoriento. La sustancialidad de las notas amaderadas, ambarinas y pulverulentas también aumentó considerablemente. En general, la composición era más fuerte en todas las etapas.

## REIVINDICACIONES

1. Use como ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula (I),

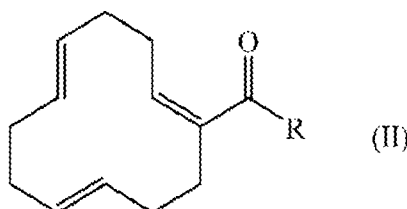


5

en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en donde una línea discontinua representa un enlace sencillo carbono-carbono y la otra un doble enlace carbono-carbono; y R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-4</sub>.

10

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicho compuesto es de fórmula



15

en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en donde R tiene el mismo significado que en la reivindicación 1.

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que R representa un grupo Me, Et, <sup>i</sup>Pr, <sup>n</sup>Pr o pro-2-en-2-ilo.

20

4. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que R representa un grupo Me o Et.

5. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicho compuesto es 1-((1Z)-ciclododeca-1,5,9-trien-1-il)etan-1-ona.

25

6. Una composición perfumante que comprende

i) al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;

ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y

iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

30

7. Un producto de consumo perfumado que comprende al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o una composición como se define en la reivindicación 6.

35

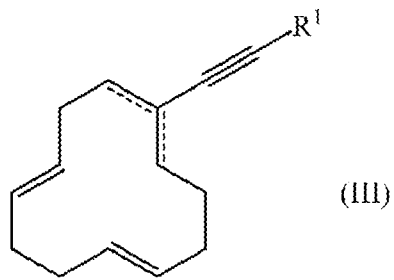
8. El producto de consumo perfumado de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que el producto de consumo de perfumería es un perfume, un producto para el cuidado de tejidos, un producto de cuidado corporal, una preparación cosmética, un producto para el cuidado de la piel, un producto para el cuidado del aire o un producto para el cuidado del hogar.

40

9. El producto de consumo perfumado de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que el producto de consumo de perfumería es un perfume fino, un chorrillo o agua de perfume, una colonia, una loción para el afeitado o para después del afeitado, un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un refrescante de tejidos, un agua de planchado, un papel, un blanqueador, un limpiador de alfombras, un producto para el cuidado de cortinas, un champú, una preparación colorante, un producto para el cuidado del color, un producto para moldear el cabello, un producto para el cuidado dental, un desinfectante, un producto de cuidado íntimo, un spray para el cabello, una crema evanescente, un desodorante o antitranspirante, un depilador, un producto bronceador o solar, un producto para las uñas, un limpiador para la piel, un maquillaje, un jabón perfumado, espuma, aceite o gel de ducha o baño, o un producto para el cuidado de pies/manos, un producto de higiene, un ambientador, un ambientador en polvo "listo para usar", un eliminador de moho, un producto para el cuidado de muebles, una toallita, un detergente para la vajilla o detergente para superficies duras, un producto para el cuidado del cuero o un producto para el cuidado del coche.

50

10. Un compuesto de fórmula



5 en donde una línea discontinua representa un enlace sencillo carbono-carbono y la otra un doble enlace carbono-carbono; y R<sup>1</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-3</sub>.