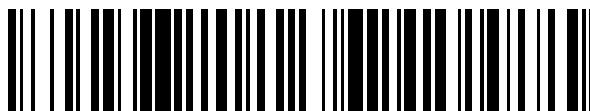


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 832 753**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

C07C 45/45 (2006.01)

C07C 47/27 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2018 PCT/EP2018/051057**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2018 WO18134220**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2018 E 18702931 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2020 EP 3571273**

54 Título: **Composición que tiene olor a muguet**

30 Prioridad:

18.01.2017 EP 17151937

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

11.06.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WALTHER, ERIC y
COULOMB, JULIEN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 832 753 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

Composición que tiene olor a muguet

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más concretamente, se refiere a una composición de materia que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un compuesto (II) como ingredientes de perfumes, así como la composición y el producto de consumo que incluye dicha composición de la materia. El procedimiento para obtener la composición de materia de la invención es también parte de la presente invención.

Antecedentes

10 Uno de los principales ingredientes de la industria de la perfumería es Lyrál® (4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído; origen International Flavors & Fragrances, USA). Sin embargo, se ha restringido el uso de dicho ingrediente, apreciado por esta nota de olor floral, de lirio de los valles, hidroxicitronelal, que es diferente de la nota impartida por Liliál® (2-metil-3-[4-(2-metil-2-propanil)fenil]propanal, marca registrada de Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza), ya que figura como un alérgeno.

15 Por lo tanto, hay una necesidad de desarrollar nuevos ingredientes de perfumes que puedan ser usados como sustitutos de Lyrál®.

La presente invención proporciona una composición de materia que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un compuesto de fórmula (II) con olores característicos muy cercanos a los de Lyrál®.

20 Hasta donde sabemos, en la literatura sólo se ha informado de un análogo estructural estrechamente relacionado del compuesto de fórmula (I) y del compuesto de fórmula (II) como ingrediente de perfumes. En realidad, en el documento US 4491537 se ha informado que el 3-(4-(2-hidroxipropan-2-il)fenil)butanal tiene un aroma verde, leñoso, parecido al del melocotón, es decir, un perfil organoléptico totalmente diferente de los compuestos de la presente invención.

Otro análogo, 3-(3-(3-hidroxi-3-metilbutil)fenil)-2-metilpropanal, ha sido revelado en el documento WO 2014207205 sin especificar sus propiedades organolépticas. Dicho compuesto se ha utilizado como intermedio hacia el ingrediente de perfumes 2-metil-3-(3-(3-metilbut-3-en-1-il)fenil)propanal.

25 Ambos documentos sobre el estado de la técnica no informan ni sugieren ninguna propiedad organoléptica de la composición de la materia que comprende los compuestos de fórmula (I) y del compuesto de fórmula (II), ni ningún uso de dichos compuestos en el campo de la perfumería.

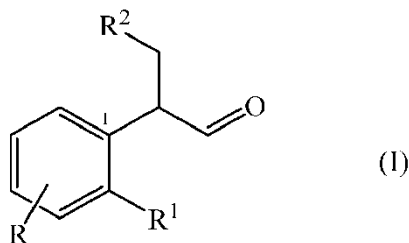
En el documento WO2014180952 se ha informado de que otro compuesto afín, el 3-(4-isobutil-2-metilfenil)propanal, tiene un olor floral, aldehídico, Liliál®, acuoso.

Sumario de la invención

30 La invención se refiere a una composición de materia que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un compuesto de fórmula (II) que podría utilizarse como sustituto de Lyrál®.

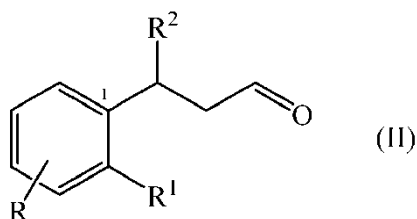
Así, un primer objeto de la presente invención es una composición de materia que comprende:

a) al menos un compuesto de fórmula



35 en forma de cualquiera de sus isómeros o de una mezcla de ellos; en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₂; R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y R representa un grupo de la fórmula -[CH₂]_nC(Me)₂OH, en la que n es 1 o 2; siendo dicho R, relativo a la posición 1, un orto, un meta, un para-sustituyente del anillo aromático o una mezcla de los mismos; y

40 b) al menos un compuesto de fórmula



en forma de uno de sus isómeros o de una mezcla de ellos;
 en la que R¹, R² y R tienen el mismo significado que el definido en la fórmula (I); siendo dicho R, relativo a la posición 1, un orto, un meta, un para-sustituyente del anillo aromático o una mezcla de los mismos.

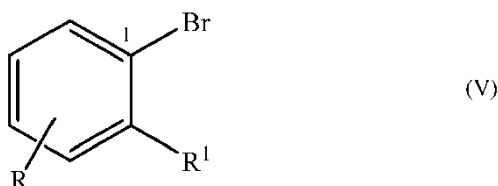
5 Un segundo objeto de la presente invención es el uso como ingrediente de perfumes de una composición de materia, un compuesto de fórmula (I) y un compuesto de fórmula (II), como se ha definido anteriormente.

Un tercer objeto de la presente invención es una composición de perfume que comprende

- i). al menos una composición de materia, que comprende un compuesto de fórmula (I) y un compuesto de fórmula (II), como se ha definido anteriormente;
- 10 ii). al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un soporte de perfumería y una base de perfumería; y
- iii). opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

Otro objeto de la presente invención es un producto de consumo perfumado que comprende al menos una composición de materia, que comprende un compuesto de fórmula (I) y un compuesto de fórmula (II), como se ha definido anteriormente, o una composición de perfume como se ha definido anteriormente.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de la composición de la materia como se definió anteriormente que comprende el paso de hacer reaccionar alcohol alílico o alcohol de crotilo con un compuesto de fórmula



20 en la que R y R¹ tienen el mismo significado que el definido anteriormente; siendo R, en relación con la posición 1, un orto, un meta, un para-sustituyente del anillo aromático o una mezcla de los mismos; en condiciones de acoplamiento Heck.

El último objeto de la presente invención es un procedimiento para conferir, realzar, mejorar o modificar las propiedades de olor de una composición de perfume o de un artículo perfumado, procedimiento que comprende la adición a dicha composición o artículo de una cantidad efectiva de al menos una composición de materia como la definida anteriormente.

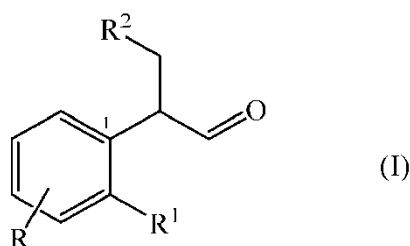
Descripción de la invención

A menos que se indique lo contrario, los porcentajes (%) están destinados a designar el porcentaje de peso en relación con el peso total de la composición.

30 Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que una composición de la materia, que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un compuesto de fórmula (II), exhibe una nota de olor muy interesante con un toque de lirio de los valles en dirección a Lyréal®, lo cual es particularmente apreciado. Esta composición de la materia tampoco ha sido nunca revelada.

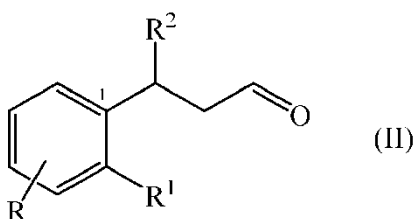
Un primer objeto de la presente invención es una composición de materia que comprende

- 35 a) al menos un compuesto de fórmula



en forma de cualquiera de sus isómeros o de una mezcla de ellos; en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₂; R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y R representa un grupo de fórmula -[CH₂]_nC(Me)₂OH, en la que n es 1 o 2; siendo dicho R, relativo a la posición 1, un orto, un meta, un para-sustituyente del anillo aromático o una mezcla de los mismos; y

b) al menos un compuesto de fórmula



en forma de uno de sus isómeros o de una mezcla de ellos; en la que R¹, R² y R tienen el mismo significado que el definido en la fórmula (I); siendo dicho R, relativo a la posición 1, un orto, un meta, un para-sustituyente del anillo aromático o una mezcla de los mismos. Dicha composición de la materia puede utilizarse como ingrediente de perfumes, por ejemplo para impartir notas de olor del tipo lirio de de los valles en dirección a Lyréal®.

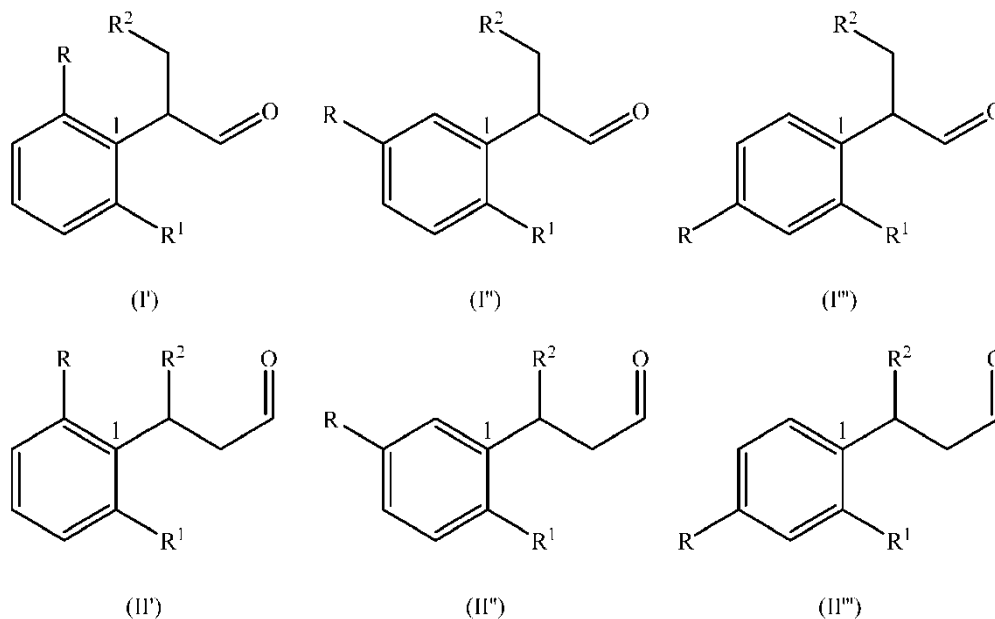
En aras de la claridad, por la expresión "R¹, R² y R tienen el mismo significado que en la fórmula (I)", o similar, se entiende el significado normal entendido por un experto en la materia, es decir que la composición de la materia de la invención comprende compuestos de fórmula (I) y (II) en las que R¹ grupo de compuesto de fórmula (I) es idéntico a R¹ grupo de compuesto de fórmula (II), R² grupo de compuesto de fórmula (I) es idéntico a R² grupo de compuesto de fórmula (II) y R grupo de compuesto de fórmula (I) es idéntico a R grupo de compuesto de fórmula (II). En otras palabras, los sustituyentes del compuesto de fórmula (I) son idénticos a los sustituyentes del compuesto de fórmula (II).

En aras de la claridad, por la expresión "composición de la materia", o similar, se entiende el significado normal que entiende un experto en la materia, es decir, que están presentes al menos dos compuestos diferentes (que no son estereoisómeros). De acuerdo con cualquiera de las anteriores realizaciones, la composición de la materia de la invención puede comprender al menos un compuesto de fórmula (I) en una cantidad comprendida entre el 0,5% p/p y el 60% p/p y al menos el 40% p/p de al menos un compuesto de fórmula (II), en relación con el peso total de la composición de la materia. Preferentemente, la composición de la materia de la invención puede comprender un compuesto de fórmula (I) en una cantidad comprendida entre 0,5% p/p y 49% p/p y al menos 50% p/p de un compuesto de fórmula (II), en relación al peso total de la composición de la materia. Preferentemente, la composición de la materia de la invención puede comprender un compuesto de fórmula (I) en una cantidad comprendida entre el 1% p/p y el 30% p/p y al menos el 70% p/p de un compuesto de fórmula (II), en relación al peso total de la composición de la materia. Incluso, más preferentemente, la composición de la materia de la invención puede comprender un compuesto de fórmula (I) en una cantidad comprendida entre el 1% p/p y el 15% p/p y al menos el 85% p/p de un compuesto de fórmula (II), en relación con el peso total de la composición de la materia.

En aras de la claridad, con la expresión "uno cualquiera de sus isómeros o una mezcla de ellos", o similar, se entiende el significado normal que entiende un experto en la materia, es decir, que el compuesto de la invención puede ser un enantiómero puro (si es quiral), una mezcla de enantiómeros (mezcla de estereoisómeros), un regioisómero puro, una mezcla de regioisómeros o una mezcla de ellos.

En aras de la claridad, por la expresión "un regioisómero puro o una mezcla de regioisómeros", o similar, se entiende el significado normal entendido por un experto en la materia, es decir, que el grupo R de compuesto (I) puede ser, en relación con la posición 1, un orto, un meta, un para-sustituyente o una mezcla de ellos y el grupo R de compuesto (II) puede ser, en relación con la posición 1, un orto, un meta, un para-sustituyente o una mezcla de ellos. Por ejemplo, la composición de materia de la invención puede comprender compuestos que son regioisómeros puros, por ejemplo, siendo R un para sustituyente del anillo aromático, relativo a la posición 1; o una mezcla de, por ejemplo, dos regioisómeros que comprenden compuestos donde R es un para sustituyente del anillo aromático, relativo a la posición 1 y compuestos donde R es un meta sustituyente del anillo aromático, relativo a la posición 1. En otras palabras, el

compuesto de fórmula (I) puede ser de fórmula (I') (es decir, R es un orto-sustituyente del anillo aromático, relativo a la posición 1), de fórmula (I'') (es decir, R es un meta-sustituyente del anillo aromático, relativo a la posición 1) o de fórmula (I''') (es decir, R es un para-sustituyente del anillo aromático, relativo a la posición 1) o una mezcla de los mismos y el compuesto de fórmula (II) puede ser de fórmula (II') (es decir, siendo R un orto-sustituyente del anillo aromático, relativo a la posición 1), de fórmula (II'') (es decir, siendo R un meta-sustituyente del anillo aromático, relativo a la posición 1) o una mezcla de los mismos. Cada compuesto de fórmula (I'), (I'') o (I''') representa un regioisómero del compuesto de fórmula (I) y cada compuesto de fórmula (II'), (II'') o (II''') representa un regioisómero del compuesto de fórmula (II). Los compuestos de fórmula (I') y (II') pueden también denominarse orto regioisómeros. Los compuestos de fórmula (I'') y (II'') también pueden denominarse meta-regioisómeros. Y los compuestos de fórmula (I''') y (II''') también pueden ser llamados para regioisómeros.



Según cualquiera de las anteriores realizaciones, la composición de la materia de la invención comprende al menos un compuesto de fórmula (I) que tiene un grupo R que es un para y/o un meta-sustituyente relativo a la posición 1 y al menos un compuesto de fórmula (II) que tiene un grupo R que es un para y/o un meta-sustituyente relativo a la posición 1. Preferentemente, la composición de la materia de la invención comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un compuesto de fórmula (II) que sea el mismo regioisómero, por ejemplo, la composición de la materia comprende al menos el para regioisómero de fórmula (I) (compuesto de fórmula (I''')) y al menos el para regioisómero de fórmula (II) (un compuesto de (II''')).

Según cualquiera de las realizaciones anteriores, la composición de la materia de la invención comprende menos del 5 % en peso de los meta-regioisómeros, es decir, del compuesto de fórmula (II'') y del compuesto de fórmula (I''). Preferentemente, la composición de la materia de la invención comprende menos del 2 % en peso de los meta-regioisómeros, es decir, de un compuesto de fórmula (II'') y de un compuesto de fórmula (I'').

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, la composición de la materia de la invención comprende

- a lo sumo el 20% p/p del compuesto de fórmula (I');
- a lo sumo el 20% p/p del compuesto de fórmula (II');
- a lo sumo el 45 % p/p del compuesto de fórmula (II'');
- a lo sumo el 25% p/p del compuesto de fórmula (I'');
- del 25 al 99 % p/p del compuesto de fórmula (I''');
- del 0,5 al 49 % p/p del compuesto de fórmula (I''');

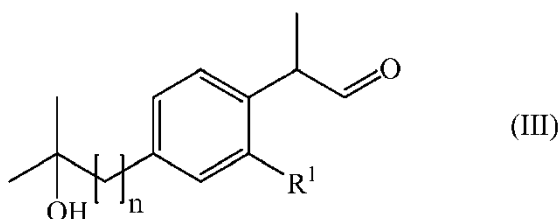
en el que los porcentajes se expresan en una base de peso a peso en relación con el peso total de dicha composición de la materia.

Aún más preferentemente, dicha mezcla comprende

- del 50 al 99 % p/p del compuesto de fórmula (II''');
- del 1 al 49 % p/p del compuesto de fórmula (I''').

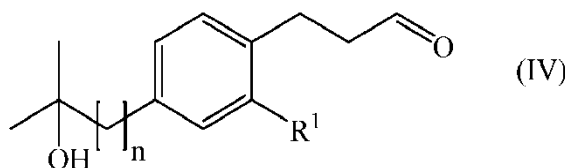
De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, la composición de la materia de la invención puede comprender un solo regioisómero de fórmula (I) y un solo regioisómero de fórmula (II) en el que el regioisómero de fórmula (I) es el mismo regioisómero de fórmula (II); es decir una composición que comprende compuestos en los que el grupo R es un orto-sustituyente en relación con la posición 1 (composición que comprende un compuesto de fórmula (I') y (II')), o una composición que comprende compuestos en los que el grupo R es un meta-sustituyente, en relación con la posición 1 (composición que comprende un compuesto de fórmula (I'') y (II'')) o una composición que comprende compuestos en los que el grupo R es un para-sustituyente en relación con la posición 1 (composición que comprende un compuesto de fórmula (I''') y (II''')). Preferentemente, la composición de materia de la invención comprende compuestos en los que el grupo R es un meta o para sustituyente relativo a la posición 1. Aún más preferentemente, la composición de materia de la invención comprende compuestos en los que el grupo R es un para sustituyente relativo a la posición 1.

Según cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho compuesto (I) es un compuesto de fórmula



en forma de cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de ellos, y en la que n y R¹ tienen el mismo significado que se ha definido anteriormente.

Según cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho compuesto (II) es un compuesto de fórmula



en la que n y R¹ tienen el mismo significado que el definido anteriormente.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho compuesto de la fórmula (I) o (II) es un compuesto C₁₂-C₁₇, o incluso un compuesto C₁₃-C₁₄.

Según cualquiera de las realizaciones de la invención, la composición de la materia de dicha invención comprende compuestos en los que n es 1 o 2; preferentemente n es 1.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones de la invención, la composición de la materia de dicha invención comprende compuestos en los que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₂. Preferentemente R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Preferentemente, R¹ representa un átomo de hidrógeno.

Según cualquiera de las realizaciones de la invención, la composición de la materia de dicha invención comprende compuestos en los que R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Preferentemente R² representa un átomo de hidrógeno.

Según cualquiera de las realizaciones de la invención, dicha composición de la materia de la invención comprende compuestos en los que n es 1 cuando R² representa un grupo metilo y n es 2 cuando R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

Hasta donde sabemos, la composición de la materia, tal y como se ha informado anteriormente, es novedosa y por tanto también un objeto de la presente invención.

De acuerdo con cualquiera de las anteriores realizaciones de la invención, la composición de la materia de la invención comprende 3-[4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil]propanal y 2-[4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil]propanal. En particular, se puede citar una composición de la materia que comprende 3-[4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil]propanal en una cantidad comprendida entre el 50% y el 99% en peso y 2-[4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil]propanal en una cantidad comprendida entre el 0,5% y el 49% en peso, en relación con el peso de la composición de la materia. Como ejemplos concretos de la composición de la materia de la invención, se puede citar, como ejemplo no limitativo, una composición que comprende incluso un 86% en peso de 3-[4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil]propanal y un 14% en peso de 2-[4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil]propanal, en relación con el peso de la composición de la materia. Dicha composición de la materia se caracteriza por tener un carácter olfativo global muy cercano al de Lyral® (4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU.); es decir, la composición de la

materia de la invención posee una nota de olor a lirio de los valles, hidroxicitronela, aliada a un efecto "húmedo" muy típico de Lyrál®. La composición de la materia de la invención puede utilizarse para impartir el olor de Lyrál®. En otras palabras, la composición de la materia de la invención puede emplearse como sustituyente olfativo de este ingrediente que es muy buscado por la industria, ya que el uso de Lyrál® es ahora limitado por razones alergénicas. De hecho, cuando dicha composición de la materia se compara con Lyrál®, la composición de la materia de la invención se distingue por ser más sustantiva y poderosa (permitiendo así un nivel de dosis aún más bajo en comparación con el compuesto de la técnica anterior), así como por tener un mayor resplandor, mientras que (al contrario de muchos supuestos sustituyentes de Lyrál®) proporciona también el singular efecto "húmedo" de Lyrál®.

Como ya se ha mencionado, la invención se refiere a la utilización de una composición de materia que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un compuesto de fórmula (II) como ingrediente de perfumes. En otras palabras, se trata de un procedimiento para conferir, realzar, mejorar o modificar las propiedades de olor de una composición de perfume o de un artículo perfumado, procedimiento que consiste en añadir a dicha composición o artículo una cantidad efectiva de al menos la composición de materia de la invención. Por "uso de una composición de materia" debe entenderse aquí también el uso de cualquier composición que contenga una composición de materia y que pueda emplearse ventajosamente en la industria de la perfumería.

En particular, dicho procedimiento o uso puede dirigirse a un procedimiento para sustituir a Lyrál® en composiciones de perfumes. O de manera similar para conferir, realzar, mejorar o modificar la nota de olor floral, lirio de los valles, hidroxicitronela de una composición de perfume o de un artículo perfumado.

Dicha composición de la materia, que de hecho puede ser ventajosamente empleada como ingrediente de perfumes, es también un objeto de la presente invención.

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

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

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

Como portador líquido se puede citar, como ejemplos no limitativos, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema surfactante, o un disolvente comúnmente utilizado en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de disolventes comúnmente utilizados en la perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se pueden citar como ejemplos no limitativos disolventes como el butileno o el propilenglicol, el glicerol, el dipropilenglicol y su monoéter, el triacetato de 1,2,3-propanotriilo, el dimetil glutarato, el dimetil adipato 1, acetato de 3-diacetiloxipropan-2-ilo, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, alcohol bencílico, 2-(2-etoxietoxi)-1-etano, citrato de tri-etilo o mezclas de ellos, que son los más utilizados. En el caso de las composiciones que comprenden tanto un portador de perfumería como una base de perfumería, otros portadores de perfumería adecuados que los especificados anteriormente pueden ser también el etanol, las mezclas de agua y etanol, el limoneno u otros terpenos, las isoparafinas como las conocidas bajo la marca registrada Isopar® (origen: Exxon Chemical) o los éteres de glicol y los ésteres de glicol como los conocidos bajo la marca registrada Dowanol® (origen: Dow Chemical Company), o los aceites de ricino hidrogenados como los conocidos bajo la marca registrada Cremophor® RH 40 (origen: BASF).

El término "portador sólido" designa un material al que puede unirse química o físicamente la composición de perfume o algún elemento de la misma. En general, estos portadores sólidos se emplean para estabilizar la composición o para controlar la velocidad de evaporación de las composiciones o de algunos ingredientes. El uso de portadores sólidos es de uso actual en la técnica y una persona experta en la materia sabe cómo alcanzar el efecto deseado. Sin embargo, a modo de ejemplo no limitativo de los portadores sólidos, se pueden citar gomas o polímeros absorbentes o materiales inorgánicos, como polímeros porosos, ciclodextrinas, materiales basados en madera, geles orgánicos o inorgánicos, arcillas, talco de yeso o zeolitas.

Como otros ejemplos no limitantes de portadores sólidos, se pueden citar los materiales de encapsulación. Entre esos materiales pueden figurar materiales formadores de paredes y plastificantes, como mono, di- o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloideos, derivados de la celulosa, acetatos de polivinilo, polivinilalcoholes, proteínas o pectinas, o también los materiales citados en textos de referencia como H. Scherz, Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungs- und Geliermittel in Lebensmitteln, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburgo, 1996. El encapsulado es un procedimiento bien conocido por un experto en la materia, y puede realizarse, por ejemplo, mediante técnicas como el secado por pulverización, la aglomeración o la extrusión; o bien consiste en un encapsulado de recubrimiento, incluida la técnica de coacervación y de coacervación compleja.

Como ejemplos no limitantes de portadores sólidos, se puede citar en particular el cápsulas de núcleo y envuelta con resinas de tipo aminoplasto, poliamida, poliéster, poliurea o poliuretano o una mezcla de los mismos (todas las resinas mencionadas son bien conocidas para una persona experta en la materia) utilizando técnicas como el proceso de separación de fases inducido por polimerización, polimerización interfacial, coacervación o en conjunto (todas las técnicas mencionadas han sido descritas en la técnica anterior), opcionalmente en presencia de un estabilizador polimérico o de un copolímero catiónico.

Las resinas pueden producirse por policondensación de un aldehído (por ejemplo, formaldehído, 2,2-dimetoxietanal, glioxal, ácido glioxílico o glicolaldehído y sus mezclas) con una amina como la urea, la benzoguanamina, el glicolurilo, la melamina, la melamina de metilo, la melamina de metilo, el guanazol y similares, así como sus mezclas. Alternativamente se pueden utilizar poliaminas alquiladas de resinas preformadas como las que se comercializan bajo la marca Urac® (origen: Cytec Technology Corp.), Cy mel® (origen: Cytec Technology Corp.), Urecoll® o Luracoll® (origen: BASF).

Otras resinas son las producidas por la policondensación de un poliol, como el glicerol, y un poliisocianato, como un trímero de diisocianato de hexametileno, un trímero de diisocianato de isoforona o diisocianato de xileno o un biuret de diisocianato de hexametileno o un trímero de diisocianato de xileno con trimetilolpropano (conocido con el nombre comercial de Takenate®, origen: Mitsui Chemicals), entre los cuales un trímero de diisocianato de xileno con trimetilolpropano y un biuret de diisocianato de hexametileno.

Algunas de las publicaciones fundamentales relacionadas con el encapsulamiento de perfumes por policondensación de resinas de aminas, a saber, resinas a base de melamina con aldehídos, incluyen artículos como los publicados por K. Dietrich y otros en Acta Polymerica, 1989, vol. 40, páginas 243, 325 y 683, así como 1990, vol. 41, página 91. En esos artículos ya se describen los diversos parámetros que afectan a la preparación de esas microcápsulas de núcleo y envuelta siguiendo procedimientos del estado de la técnica que también se detallan y ejemplifican en la literatura sobre patentes. US 4'396'670, de Wiggins Teape Group Limited es un pertinente ejemplo temprano de esto último. Desde entonces, muchos otros autores han enriquecido la literatura en este campo y sería imposible cubrir todos los desarrollos publicados aquí, pero el conocimiento general en la tecnología de encapsulación es muy significativo. Las publicaciones más recientes de pertinencia, que revelan usos adecuados de esas microcápsulas, están representadas, por ejemplo, por el artículo de H.Y.Lee y otros en Journal of Microencapsulation, 2002, vol. 19, págs. 559 a 569, la publicación internacional de patentes WO 01/41915 o, sin embargo, el artículo de S. Bône y otros en Chimia, 2011, vol. 65, págs. 177 a 181.

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

Dicho co-ingrediente de perfumes no es de fórmula (I) y (II). Además, por "co-ingrediente de perfumes" se entiende aquí un compuesto, que se utiliza en una preparación de perfumes o una composición para impartir un efecto hedónico. En otras palabras, tal co-ingrediente, para ser considerado como un perfume, debe ser reconocido por un experto en la materia como capaz de impartir o modificar de forma positiva o agradable el olor de una composición, y no sólo como un olor.

La naturaleza y el tipo de los co-ingredientes de perfumes presentes en la base no justifican aquí una descripción más detallada, que en todo caso no sería exhaustiva, pudiendo el experto seleccionarlos en función de sus conocimientos generales y según el uso o aplicación previstos y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes de perfumes pertenecen a clases químicas tan variadas como los alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenados o sulfurosos y aceites esenciales, y dichos co-ingredientes de perfumes pueden ser de origen natural o sintético o incluso pro-perfumes (es decir, compuestos que al degradarse liberan un ingrediente de perfume). Se han descrito ejemplos de pro-perfumes en la bibliografía, como en el artículo publicado por A. Herrmann en Angewandte Chemie International Edition, 2007, vol. 46, págs. 5836-5863 o en trabajos más recientes de tipo similar, así como en la abundante literatura sobre patentes en la materia.

En particular, se pueden citar los co-ingredientes de perfumes que se utilizan comúnmente en las formulaciones de perfumes, 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: cumarina, etilvainillina y/o vainillina;
- Ingredientes de los cítricos: dihidromircenol, cítricos, aceite de naranja, acetato de linalilo, nitrilo de citronela, terpenos de naranja, limoneno, acetato de 1-P-menteno-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, salicilato de bencilo, tetrahidro-2-isobutil-4-metil-4(2H)-piranol, beta-ionona, 2-(metilamino)benzoato de metilo, (E)-3-metil-4-(2),6,6-trimetil-2-ciclohexeno-1-il)-3-buten-2-ona, salicilato de hexilo, 3,7-dimetil-1,6-nonadien-3-ol, 3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal, acetato de verdecil, geraniol, P-ment-1-en-8-ol, 4-(1,1-dimetiletil)-1-acetato de ciclohexilo, acetato de 1,1-dimetil-2-feniletil, 4-ciclohexil-2-metil-2-butanol, salicilato de amilo, dihidrojasmonato de metilo con alto

contenido de cis, 3-metil-5-fenil-1-pentanol, proprionato de verdecil, acetato de geranilo, tetrahidrol, cis-7-P-mentanol, propil (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato, 2-metoxinaftaleno, 2, Acetato de 2,2 triclora-1-feniletilo, acetato de 4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, aldehído amilcinámico, 4-fenil-2-butanona, acetato de isononilo, acetato de 4-(1,1-dimetiletíl)-1-ciclohexilo, isobutirato de verdecil y/o mezcla de isómeros de metiononas;

- Ingredientes frutales: gamma undecalactona, 4-decanolide, 2-metil-pentanoato de etilo, acetato de hexilo, 2-metilbutanoato de etilo, gamma nonalactona, heptanoato de alilo, isobutirato de 2-fenoxietilo, acetato de etilo 2-metil-1,3-dioxolano-2 y/o dicarboxilato de dietilo 1,4-ciclohexano;
- Ingredientes verdes: 2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, acetato de 2-terc-butil-1-ciclohexilo, acetato de estirilo, acetato de alilo (2-metilbutoxi)-acetato, 4-metil-3-decen-5-ol, éter de difenilo, (Z)-3-hexen-1-ol y/o 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penteno-1-ona;
- Ingredientes de almizcle: 1,4-dioxa-5,17-cicloheptadecanediona, pentadecenolida, 3-Metil-5-ciclopentadecen-1-uno, 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-[G]isocromeno, (1S,1'R)-2-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxi]-2-metilpropil propanoato, y/o (1S,1'R)-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)ehoxicarbonil]propanoato de metilo;
- Ingredientes leñosos: 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona, aceite de pachulí, fracciones terpénicas de aceite de pachulí, (1'R,E)-2-etil-4-(2',2',3'-trimetil-3'-ciclopenteno-1'-il)-2-buten-1-ol, 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentadieno)-2-buten-1-ol, metil cedrilo cetona, 5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentadieno)-3-metilpentano-2-ol, 1-(2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahidronaftalen-2-il)etano-1-ona y/o acetato de isobornilo;
- Otros ingredientes (por ejemplo, ámbar, polvo picante 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.

En particular, se pueden citar los siguientes co-ingredientes de perfumes, con notas florales: dihidrojasmonato de metilo, linalool, 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal, aldehído hexilcinámico, tetrahidro-2-isobutil-4-metil-4(2H)-piranol, 3,7-dimetil-1,6-nonadien-3-ol, 3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal, 4-ciclohexil-2-metil-2-butanol, dihidrojasmonato de metilo con alto contenido de cis, tetrahidro linalool.

Una base de perfumería según la invención no puede limitarse a los co-ingredientes de perfumería mencionados anteriormente, y muchos otros de estos co-ingredientes están en todo caso enumerados en textos de referencia como el libro de S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, USA, o en sus versiones más recientes, o en otras obras de naturaleza similar, así como en la abundante literatura sobre patentes en el campo de la perfumería. También se entiende que dichos co-ingredientes pueden ser también compuestos de los que se sabe que liberan de manera controlada diversos tipos de compuestos de perfumes.

Por "adyuvante de perfumería" se entiende aquí un ingrediente capaz de impartir un beneficio adicional como un color, una resistencia particular a la luz, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de adyuvante comúnmente utilizado en la composición de perfume no puede ser exhaustiva, pero hay que mencionar que dichos ingredientes son bien conocidos por un experto en la materia. Se pueden citar como ejemplos específicos y no limitativos los siguientes: agentes de viscosidad (por ejemplo, surfactantes, espesantes, gelificantes y/o modificadores reológicos), agentes estabilizadores (por ejemplo, conservantes, antioxidantes, calor/luces y/o tampones o agentes quelantes, como el BHT), agentes colorantes (por ejemplo, tintes y/o pigmentos), conservantes (por ejemplo, agentes antibacterianos o antimicrobianos o antifúngicos o antiirritantes), abrasivos, refrigerantes de la piel, fijadores, repelentes de insectos, pomadas, vitaminas y sus mezclas.

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

Una composición de la invención que consista en al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un compuesto de fórmula (II) y al menos un portador de perfumería consiste en una realización particular de la invención, así como una composición de perfume que comprenda al menos un compuesto de fórmula (I) y un compuesto de fórmula (II), al menos un portador de perfumería, al menos una base de perfumería y, opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

Según una realización particular, las composiciones de perfume mencionadas anteriormente comprenden más de un compuesto de fórmula (I) y más de un compuesto de fórmula (II) y permiten al perfumista preparar acuerdos o perfumes que poseen la tonalidad de olor de varios compuestos de la invención, creando así un nuevo bloque de construcción para propósitos de creación.

En aras de la claridad, se entiende también que cualquier mezcla resultante directamente de una síntesis química, por ejemplo, un medio de reacción sin una purificación adecuada, en la que la composición de la materia de la invención participaría como producto inicial, intermedio o final, no podría considerarse como una composición de perfume según la invención, en la medida en que dicha mezcla no proporcione la composición inventiva de la materia en forma adecuada para la perfumería.

La composición de la materia de la invención también puede utilizarse ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, es decir, la perfumería fina o funcional, para impartir o modificar positivamente el olor de un producto de consumo al que se añade la composición de la materia de dicha invención. En consecuencia, otro objeto de la presente invención consiste en un producto de consumo perfumado que comprende, como ingrediente de perfumes, al menos una composición de materia que comprende un compuesto de fórmula (I) y un compuesto de fórmula (II), tal como se ha definido anteriormente.

La composición de la materia de la invención puede añadirse como tal o como parte de la composición de perfume de la invención.

En aras de la claridad, "producto de consumo perfumado" se refiere a un producto de consumo que proporciona al menos un agradable efecto de perfumado a la superficie o el espacio en el que se aplica (por ejemplo, la superficie de la piel, el cabello, los textiles o del hogar). En otras palabras, un producto de consumo perfumado según la invención es un producto de consumo perfumado que comprende una formulación funcional, así como opcionalmente agentes de beneficio adicionales, que corresponden al producto de consumo deseado y una cantidad efectiva olfativa de al menos una composición de materia de la invención. En aras de la claridad, dicho producto de consumo perfumado es un producto no comestible.

La naturaleza y el tipo de los componentes del producto de consumo perfumado no justifican aquí una descripción más detallada, que en todo caso no sería exhaustiva, pudiendo el experto seleccionarlos en función de sus conocimientos generales y según la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

Entre los ejemplos no limitativos de productos de consumo perfumados adecuados figuran un perfume, como un perfume fino, un rociado o "eau de parfum", una colonia o una loción de afeitado o para después del afeitado; un producto para el cuidado de las telas, como un detergente líquido o sólido, un suavizante de telas, un potenciador del aroma líquido o sólido, un refrescante de telas, un agua de planchar, un papel, un blanqueador, un limpiador de alfombras, un producto para el cuidado de las cortinas; un producto para el cuidado del cuerpo, como un producto para el cuidado del cabello (e.por ejemplo, un champú, un preparado para colorear o una laca 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 para el cuidado íntimo; un preparado cosmético (por ejemplo, una crema o loción para la piel, una crema de día o un desodorante o antitranspirante (por ejemplo un spray o roll on), un depilatorio, un bronceador o producto solar o para después del sol, un producto para las uñas, un limpiador de piel, 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 un producto para el cuidado de los pies y las manos); un producto para el cuidado del aire, como un ambientador o un ambientador en polvo "listo para usar" que puede utilizarse en el espacio doméstico (habitaciones, refrigeradores, armarios, zapatos o automóvil) y/o en un espacio público (salones, hoteles, centros comerciales, etc.); o un producto de cuidado del hogar, como un removedor de moho, un cuidado de muebles, una toallita, un detergente para vajilla o un detergente para superficies duras (por ejemplo, un piso, una bañera, un sanitario o una ventana); un producto para el cuidado del cuero; un producto para el cuidado del automóvil, como un pulidor, una cera o un limpiador de plásticos.

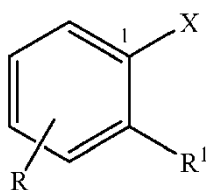
Algunos de los productos de consumo perfumados antes mencionados pueden representar un medio agresivo para la composición de la materia de la invención, por lo que puede ser necesario proteger esta última de una descomposición prematura, por ejemplo mediante su encapsulación o su unión química a otra sustancia química adecuada para liberar la composición de la materia de la invención sobre un estímulo externo adecuado, como una enzima, luz, calor o un cambio de pH.

Las proporciones en que la composición de la materia según la invención puede incorporarse a los diversos productos o composiciones de perfumes mencionados varían dentro de un amplio rango 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 determinada cuando la composición de la materia según la invención se mezcla con co-ingredientes de perfumes, disolventes o aditivos comúnmente utilizados en la técnica.

Por ejemplo, en el caso de las composiciones de perfume, las concentraciones típicas son del orden del 0,01 %, o incluso del 1 %, al 15 %, o incluso al 25 %, en peso, o incluso más, de la composición de la materia en función del peso de la composición a la que se incorporan. En el caso de los productos de consumo perfumados, las concentraciones típicas son del orden del 0,01 % al 1 %, o incluso del 2 %, o incluso más, en peso de la composición de la materia de la invención en base al peso del producto de consumo al que se incorporan.

Concentraciones inferiores a éstas, por ejemplo del orden de 0,01% a 1%, o incluso 2%, en peso, pueden ser utilizadas cuando esta composición de la materia se incorpora a productos de consumo de perfume, siendo el porcentaje relativo al peso del artículo.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de una composición de materia que comprende un compuesto de fórmula (I) y un compuesto de fórmula (II) como se ha definido anteriormente. El procedimiento de preparación de dicha composición comprende el paso de hacer reaccionar el alcohol alílico o el alcohol de crotilo con el compuesto de fórmula



(V)

en forma de uno de sus regioisómeros o de una mezcla de ellos; y en la que R¹ y R tienen el mismo significado que anteriormente; siendo dicho R, relativo a la posición 1, un orto, un meta, un para-sustituyente del anillo aromático o una mezcla de los mismos; y X representa un yoduro o un átomo de bromuro o un diazo, un triflato o un grupo de tosilato, preferentemente un átomo de bromuro; bajo condiciones de acoplamiento Heck.

En aras de la claridad, alcohol alílico es para designar prop-2-en-1-ol y alcohol crotil es para designar but-2-en-1-ol.

En aras de la claridad, por la expresión "condiciones de acoplamiento Heck", o similar, se entiende el significado normal que entiende un experto en la materia, es decir, que la reacción se realiza en presencia de un catalizador de paladio (Pd⁰) y una base. El experto en la materia podrá establecer las mejores condiciones. El catalizador de paladio comprende un ligando de fosfina y puede ser generado in situ a partir del precatalizador de paladio y las fosfinas.

Los catalizadores o precatalizadores de paladio que pueden utilizarse en la presente invención incluyen, entre otros, Pd(dba)₂, Pd(OAc)₂, Pd[P(*t*-Bu)₃]₂ o Pd₂(dba)₃. Preferentemente, el complejo de paladio se selecciona del grupo formado por Pd(dba)₂ y Pd₂(dba)₃.

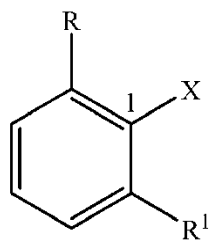
El catalizador o precatalizador de paladio puede añadirse al medio de reacción del procedimiento de la invención en un amplio rango de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, se pueden citar como valores de concentración complejos aquellos que varían desde alrededor de 0,1 mol% a alrededor de 10 mol%, en relación con la cantidad de sustrato. Preferiblemente, la concentración compleja estará comprendida entre 1 mol% y 3 mol%, en relación con la cantidad de sustrato. No hace falta decir que la concentración óptima de complejo dependerá, como sabe el experto en la materia, de la naturaleza de éste, de la naturaleza del sustrato, de la naturaleza de la base, de la temperatura de reacción así como del tiempo de reacción deseado.

Las fosfinas, que pueden ser usadas en la presente invención, pueden ser monodentadas. Preferentemente, las fosfinas que pueden ser utilizadas en la presente invención pueden ser ricas en electrones y estéricamente impedidas; por ejemplo, dicha fosfina puede comprender al menos un grupo *tert*-butilo u *ortho*-tolyl. Aún más preferentemente, las fosfinas que pueden ser utilizados en la presente invención incluyen pero no están limitadas a tri-*tert*-butilfosfina, 2-(di-*tert*-butilfosfanil)-1-fenil-1H-indolo, 2-(di-*tert*-butilfosfanil)-1-(2-metoxifenil)-1H-pirrol, tri-orto-tolilfosfina, tri(furan-2-yl)fosfano o PPh₃. Preferiblemente, las fosfinas se seleccionan del grupo formado por tri-*tert*-butilfosfina, 2-(di-*tert*-butilfosfanil)-1-fenil-1H-indol y 2-(di-*tert*-butilfosfanil)-1-(2-metoxifenil)-1H-pirrol. La fosfina puede añadirse al medio de reacción del procedimiento de la invención en una amplia gama de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, se pueden citar como valores de concentración de fosfina aquellos que varían desde aproximadamente 0,2% en mols a aproximadamente 30% en moles, en relación con la cantidad del de sustrato. Preferentemente, la concentración de fosfina estará comprendida entre 0,4 % en moles y 10 % en moles. La concentración óptima de la fosfina dependerá, como sabe el experto en la materia, de la naturaleza de ésta, de la naturaleza del sustrato, de la naturaleza de la base, de la temperatura de reacción así como del tiempo de reacción deseado.

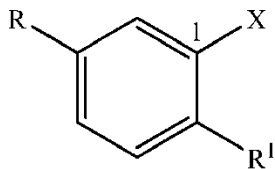
Las bases que pueden utilizarse en la presente invención son, entre otras, el acetato de potasio o de sodio, el bicarbonato de potasio o de sodio, el carbonato de potasio o de sodio, las aminas secundarias o terciarias como la trietilamina o la N-ciclohexil-N-metilciclohexanamina. Preferiblemente la base puede ser N-ciclohexil-N-metilciclohexanamina. La amina puede ser añadida al medio de reacción del procedimiento de la invención en una amplia gama de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, se pueden citar como valores de concentración de base aquellos que van desde un equivalente 1 molar a un equivalente 3 molar, en relación con la cantidad del sustrato. Preferiblemente, la concentración de base estará comprendida entre el equivalente 1 molar y el equivalente 1,5 molar. La concentración óptima de la base dependerá, como sabe el experto en la materia, de la naturaleza de ésta, de la naturaleza del sustrato, de la naturaleza de la base, de la temperatura de reacción así como del tiempo de reacción deseado.

El alcohol alílico o alcohol de crotilo puede ser añadido en el medio de reacción del procedimiento de la invención en un amplio rango de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, se pueden citar como valores de concentración de alcohol aquellos que van desde un equivalente 1 molar a un equivalente 3 molar, en relación con la cantidad de sustrato. Preferiblemente, la concentración de alcohol estará comprendida entre el equivalente 1 molar y el equivalente 1,5 molar. Huelga decir que la concentración óptima del complejo dependerá, como sabe el experto en la materia, de la naturaleza del mismo, de la naturaleza del sustrato, de la naturaleza de la base, de la temperatura de reacción así como del tiempo de reacción deseado. Preferentemente se utiliza alcohol de alilo.

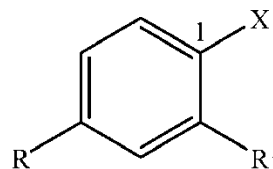
Según cualquiera de las realizaciones anteriores, el grupo R de compuesto de fórmula (V) puede ser un orto, un meta, un para-sustituyente del anillo aromático, relativo a la posición 1; es decir, el compuesto de fórmula (V) puede ser de fórmula (V'), (V''), (V'''). Preferentemente, el compuesto de fórmula (V) es un compuesto (V''').



(V')



(V'')



(V''')

- 5 Según cualquiera de las realizaciones anteriores, los compuestos de fórmula (V) pueden estar en una forma de composición de materia que comprende una mezcla de regioisómeros; es decir, una mezcla que comprende un compuesto en el que el grupo R es un orto-sustituyente relativo a la posición 1 (compuesto de fórmula (V')), un compuesto en el que el grupo R es un meta-sustituyente, relativo a la posición 1 (compuesto de fórmula (V'')) y un compuesto en el que el grupo R es un para-sustituyente relativo a la posición 1 (compuesto de fórmula (V''')).

10 Preferentemente dicha mezcla comprende

- a lo sumo el 40% del compuesto de fórmula (V');
- a lo sumo el 10 % del compuesto de fórmula (V''); y
- al menos el 50% del compuesto de fórmula (V''').

Aún más preferentemente, dicha mezcla comprende

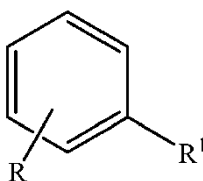
- 15
- a lo sumo el 15 % del compuesto de fórmula (V');
 - a lo sumo el 15 % del compuesto de fórmula (V''); y
 - al menos el 70% del compuesto de fórmula (V''').

Aún más preferentemente, dicha mezcla comprende

- 20
- a lo sumo el 5% del compuesto de fórmula (V');
 - a lo sumo el 5% del compuesto de fórmula (V''); y
 - al menos el 90% del compuesto de fórmula (V''').

Según una realización preferente, el grupo R del compuesto de fórmula (V) es un meta y/o un para-sustituyente del anillo aromático, relativo a la posición 1; es decir, el compuesto de fórmula (V) puede ser de fórmula (V'') y/o (V'''). Preferentemente, el grupo R del compuesto de fórmula (V) es un para-sustituyente del anillo aromático, relativo a la posición 1; es decir, el compuesto de fórmula (V) es de fórmula (V''').

25 De acuerdo con cualquiera de las anteriores realizaciones, el compuesto de fórmula (V) puede prepararse según los procedimientos que figuran en la bibliografía o los procedimientos normalizados conocidos en la técnica; por ejemplo, mediante la funcionalización de un derivado del benceno de fórmula (VI)



(VI)

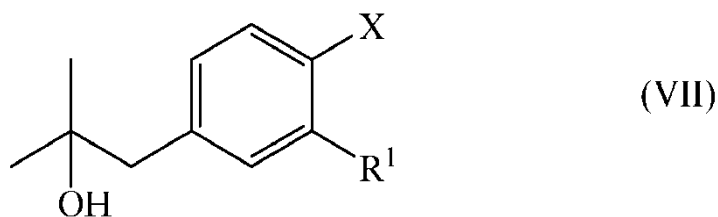
30 en forma de uno de sus regioisómeros o una mezcla de ellos; y en la que R¹ y R tienen el mismo significado que anteriormente.

Según una realización particular de la invención, el compuesto de fórmula (V) puede prepararse mediante la bromación de 2-metil-1-fenilpropan-2-ol o 2-metil-4-fenilbutan-2-ol que están disponibles comercialmente. Dicho procedimiento proporciona diferentes regioisómeros que pueden purificarse o utilizarse como mezcla.

5 Según otra realización particular de la invención, el compuesto de fórmula (V) puede prepararse mediante la adición de un metil Grignard en un acetato de alquilo (bromofenilo).

10 Según una realización particular, el procedimiento de preparación de la composición de la materia de la invención comprende el paso de hacer reaccionar el acrilato de metilo o de etilo en lugar de alcohol alílico con un compuesto de fórmula (V) en condiciones de acoplamiento Heck. Para obtener la composición de materia de la invención, los compuestos obtenidos mediante dicho acoplamiento Heck tienen que ser reducidos bajo condiciones conocidas por el experto en la materia.

De acuerdo con cualquiera de las anteriores realizaciones, el compuesto de fórmula (V) es un compuesto de fórmula



en la que R¹ tiene el mismo significado que el definido anteriormente.

15 La reacción de acoplamiento de Heck puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente. Cualquier corriente disolvente en tal tipo de reacción puede ser utilizado para los propósitos de la invención. Los ejemplos no limitantes incluyen el dioxano, dimetil sulfóxido, acetonitrilo, disolventes aromáticos C₆₋₁₂ como el tolueno, 1,3-diiisopropilbenceno, comeno o pseudocumeno, amida como N,N-dimetilformamida o *N*-metilformamida, o mezclas de los mismos. La elección del disolvente es una función de la naturaleza del sustrato y/o del catalizador y el experto en la materia es capaz de seleccionar el disolvente más adecuado en cada caso para optimizar la reacción.

20 El paso de acoplamiento Heck puede realizarse a una temperatura en el intervalo comprendido entre 20°C y 120°C, más preferentemente en el intervalo de 80°C y 110°C, o incluso entre 90°C y 100°C. Por supuesto, un experto en la materia también puede seleccionar la temperatura preferida en función del punto de fusión y de ebullición de los productos de partida y de los productos finales, así como del tiempo de reacción o de conversión deseado.

25 Queda entendido que la composición de la materia, puede comprender varios regioisómeros, como los orto, para o meta productos dependiendo de la pureza de los materiales de partida.

Ejemplos

30 A continuación se describirá la invención con más detalle mediante los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados (°C); los datos espectrales de RMN se registraron en CDCl₃ (si no se indica lo contrario) con una máquina de 400 ó 500 MHz para ¹H y ¹³C, los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto a TMS como estándar, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

Ejemplo 1

Preparación de la composición de la invención que comprende 2-(4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil)propanal (compuesto de fórmula (I)) y 3-(4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil)propanal (compuesto de fórmula (II))

35 a) Preparación de 1-(4-Bromofenil)-2-metilpropan-2-ol

En un matraz de fondo redondo de 200 ml se cargaron bromuro de metilmagnesio (19 g, 3M en metiltetrahydrofurano, 57 mmol) y 2-metiltetrahydrofurano (25 g). Esta solución se agitó a 0°C. Se añadió una solución de acetato de etilo 2-(4-bromofenilo) (5 g, 20,6 mmol) en 2-metiltetrahydrofurano (15 g) durante un período de 30 minutos. A continuación, la mezcla de reacción se agitó durante 3 horas. La mezcla de reacción se inactivó con ácido acético (30 g, solución acuosa al 20%) y se separaron las fases. La fase orgánica se lavó con agua, solución de Na₂CO₃ al 5%, agua y se evaporó para obtener 1-(4-bromofenil)-2-metilpropan-2-ol crudo (4,4 g) que se purificó por destilación (3,85 g, rendimiento del 82%).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,20 (s, 6H), 1,45 (br, 1H), 2,70 (s, 2H), 7,10-7,06 (m, 2H), 7,44-7,40 (m, 2H) ppm.

¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ = 136,8 (s), 132,1 (d), 131,2 (d), 120,5 (s), 70,6 (s), 49,1 (t), 29,2 (q) ppm.

45 b) Preparación de un 1-(4-Bromofenil)-2-metilpropan-2-ol y 1-(2-Bromofenil)-2-metilpropan-2-ol

A una solución de 2-metil-1-fenilpropan-2-ol (91,5 g, 609 mmol, 1 equiv.) y cloruro de hierro (III) (9,88 g, 60,9 mmol, 0,1 equiv.) en acetonitrilo (305 mL) se le añadió 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (96 g, 335 mmol, 0,55 equiv.) porciones. Después de agitar en la R.T. durante 3 días, la reacción se inactivó con agua. Se extrajo dos veces con éter, los extractos orgánicos combinados se lavaron con una solución de tiosulfato de sodio al 10%, se secaron sobre sulfato de sodio y los disolventes se evaporaron. El residuo se purificó mediante destilación de bulbo a bulbo (0,07 mbar, 75°C) y destilación en una columna Fischer para obtener 1-(4-bromofenil)-2-metilpropan-2-ol puro (57,1 g, rendimiento del 41%) y 1-(2-bromofenil)-2-metilpropan-2-ol puro (34,2 g, rendimiento del 25%). 1-(4-bromofenil)-2-metilpropan-2-ol:

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ = 1,21 (s, 6H), 2,71 (s, 2H), 7,09 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,43 (d, J = 8,3 Hz, 2H).

^{13}C RMN (125 MHz, CDCl_3): δ = 136,8 (s), 132,2 (d, 2C), 131,2 (d, 2C), 120,5 (s), 70,7 (s), 49,1 (t), 29,2 (q, 2C). 1-(2-bromofenil)-2-metilpropan-2-ol:

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ = 1,28 (s, 6H), 3,01 (s, 2H), 7,08 (m, 1H), 7,25 (m, 1H), 7,35 (dd, J = 7,7, 1,7 Hz, 1H), 7,57 (dd, J = 8,0, 1,2 Hz, 1H).

^{13}C RMN (125 MHz, CDCl_3): δ = 137,7 (s), 133,1 (d), 132,3 (d), 128,1 (d), 127,1 (d), 126,0 (s), 71,8 (s), 48,0 (t), 29,5 (q, 2C).

c) Preparación de una composición que comprende 2-(4-hidroxi-2-metilpropil)fenil)propanal y 3-(4-hidroxi-2-metilpropil)fenil)propanal

En un matraz de fondo redondo de 100 ml se cargaron bajo una atmósfera de argón 1-(4-Bromofenil)-2-metilpropan-2-ol (5 g, 21,7 mmol), N,N-dimetil formamida (10 g), N-ciclohexil-N-metilciclohexanamina (4,8 g, 23,8 mmol) y alcohol alílico (1,38 g, 23,8 mmol); esta solución se desgasificó durante una hora. Se añadieron 2-(di-terc-butilfosfina)-1-fenil-1H-indol (0,093 g, 0,26 mmol) y bis(dibencildeneacetona)paladio (0) (0,052 g, 0,09 mmol) y la mezcla de reacción se calentó a 100°C durante 1 hora, y luego se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla se diluyó con tolueno y se lavó con agua, HCl acuoso al 10%, solución de NaHCO_3 al 5% y agua. La fase orgánica se concentró para obtener el crudo (3,9 g) que se purificó por destilación (3,05 g, con un rendimiento del 68%, que contiene un 15% de 2-(4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil)propanal y un 85% de 3-(4-hidroxi-2-metilpropil)fenil)propanal). 3-(4-hidroxi-2-metilpropil)fenil)propanal:

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ = 1,21 (s, 6H), 1,64-1,56 (br, 1H), 2,72 (s, 2H), 2,79-2,74 (m, 1H), 2,93 (t, 2H), 7,16-7,1 (m, 4H), 9,8 (t, 1H) ppm.

^{13}C RMN (125 MHz, CDCl_3): δ = 201,7 (s), 138,4 (s), 135,8 (s), 130,7 (d), 128,1 (d), 70,7 (s), 49,3 (t), 45,2 (t), 29,2 (q), 27,7 (t) ppm. 2-(4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil)propanal:

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ = 1,23 (s, 6H), 1,44 (d, J = 7,0 Hz, 3H), 2,76 (s, 2H), 3,62 (dd, J = 7,0, 1,4 Hz, 1H), 7,15 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 7,24 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 9,67 (d, J = 1,4 Hz, 1H).

^{13}C RMN (125 MHz, CDCl_3): δ = 201,1 (d), 137,2 (s), 135,8 (s), 131,2 (d, 2C), 128,1 (d, 2C), 70,8 (s), 52,6 (d), 49,3 (t), 29,2 (q, 2C), 14,6 (q).

Ejemplo 2

Preparación de la composición de la invención que comprende 2-(4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil)propanal (compuesto de fórmula (I)) y 3-(4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil)propanal (compuesto de fórmula (II)) utilizando diferentes fosfinas

Se ha reproducido el mismo procedimiento indicado en el ejemplo 1 c) sustituyendo el 2-(di-terc-butilfosfina)-1-fenil-1H-indol por la misma cantidad en mmol de fosfinas indicada en la tabla 1.

Tabla 1: Fosfina utilizada en condiciones de reacción Heck

Fosfina	% Conv. 1h	% Conv. 2,5h	% Conv. 6h	Relación I/b
2-(di-terc-butilfosfina)-1-fenil-1H-indol	99,1	99,6	100	85/15
$\text{P}(\text{tBu})_3\text{HBF}_4$	95	98,4	100	85/15
$\text{P}(\text{o-Tolyl})_3$	90	90	90	85/15
$\text{P}(\text{Fenil})_3$	10	24	26	82/18

Ejemplo 3**Preparación de la composición de la invención que comprende 2-(3-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil)butanal (compuesto de la fórmula (I)) y 3-(3-hidroxi-2-metilpropil)fenil)butanal (compuesto de la fórmula (II))****a) Preparación de 1-(3-bromofenil)-2-metilpropan-2-ol:**

5 A una solución de 1,3-dibromobenceno (27,1 g, 115 mmol, 1 equiv.) en THF (383 mL) a -78°C se le añadió n-BuLi (1,6 M, 79 mL, 127 mmol, 1,1 equiv.) en forma de gota. Después de agitar a -78°C durante 1,5 horas, se dejó que la temperatura alcanzara los -50°C y se añadió óxido de isobutileno (12,3 mL, 138 mmol, 1,2 equiv.) de forma descendente. Después de agitar a -50°C durante 30 minutos, se añadió etileno trifluoruro de boro (19,0 mL, 150 mmol, 1,3 equiv.) en forma de gota. Después de agitar a -50°C durante 1,5 horas, la reacción se inactivó con una solución al 10% p/p de tartratos Na/K y se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente durante la noche. Se extrajo tres veces con éter, los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y el disolvente se evaporó. El residuo se purificó mediante destilación de bulbo a bulbo (125-130°C, 0,24-0,30 mbar) para obtener 1-(3-bromofenil)-2-metilpropan-2-ol como aceite (16,3 g, 91% de pureza, 57% de rendimiento).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,23 (s, 6H), 2,73 (s, 2H), 7,13-7,19 (m, 2H), 7,37-7,39 (m, 2H).

15 ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ = 140,2 (s), 133,4 (d), 129,7 (d), 129,6 (d), 129,1 (d), 122,2 (s), 70,8 (s), 49,3 (t), 29,2 (q, 2C).

b) Preparación de una composición que comprende 2-(3-hidroxi-2-metilpropil)fenil)butanal (compuesto de la fórmula (I)) y 3-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil)butanal (compuesto de la fórmula (II))

20 Una solución de 1-(3-bromofenil)-2-metilpropan-2-ol (5,00 g, 18,8 mmol, 1 equiv.) y N-ciclohexil-N-metilaminociclohexanamina (4,73 mL, 20,6 mmol, 1,1 equiv.) en DMF (37,5 mL) fue desgasificada y agitada bajo una atmósfera de argón durante 20 min. Se añadió alcohol de crotilo (1,76 mL, 20,6 mmol, 1,1 equiv.) y bis(dibencilideneacetona)paladio(0) (108 mg, 0,19 mmol, 0,01 equiv.), seguido de 2-(terc-butilfosfina)-1-fenil-1H-indol (190 mg, 0,56 mmol, 0,03 equiv.) y la reacción se calentó a 100°C durante 45 min. Después de enfriarse a t.a., se diluyó con éter y se lavó tres veces con agua. La capa orgánica se secó sobre el sulfato de sodio y el disolvente se evaporó. El residuo (relación GC de productos lineales/ramificados: 2,5:1) se purificó mediante cromatografía en columna flash sobre gel de sílice (Heptano/AcOEt 7:3) y destilación de bulbo a bulbo (130-140°C, 0,15 mbar) para obtener el 3-(3-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil)butanal deseado (1,62 g, rendimiento del 39%) y 2-(3-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil)butanal (586 mg, 14%).

3-(3-hidroxi-2-metilpropil)fenil)butanal

30 RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,22 (s, 6H), 1,32 (d, J = 7,0 Hz, 3H), 2,63-2,78 (m, 2H), 2,75 (s, 2H), 3,35 (sexta, J = 7,1 Hz, 1H), 7,06-7,12 (m, 3H), 7,25 (m, 1H), 9,70 (t, J = 2,0 Hz, 1H).

¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ = 201,8 (d), 145,3 (s), 138,2 (s), 129,1 (d), 128,7 (d), 128,5 (d), 124,8 (d), 70,7 (s), 51,8 (t), 49,7 (t), 34,2 (d), 29,2 (q, 2C), 22,2 (q).

2-(3-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil)butanal

35 RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 0,90 (t, J = 7,4 Hz, 3H), 1,22 (s, 6H), 1,76 (m, 1H), 2,11 (m, 1H), 2,77 (s, 2H), 3,40 (m, 1H), 7,04 (s, 1H), 7,08 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 7,16 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 7,31 (t, J = 7,6 Hz, 1H), 9,67 (d, J = 2,0 Hz, 1H).

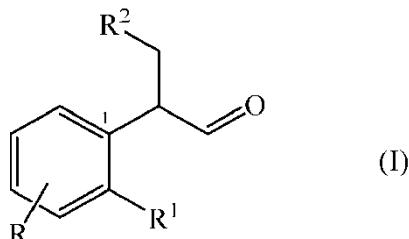
¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ = 201,0 (d), 138,7 (s), 136,2 (s), 131,0 (d), 129,6 (d), 128,8 (d), 126,9 (d), 70,7 (s), 60,7 (d), 49,6 (t), 29,2 (q, 2C), 23,0 (t), 11,7 (q).

40

REIVINDICACIONES

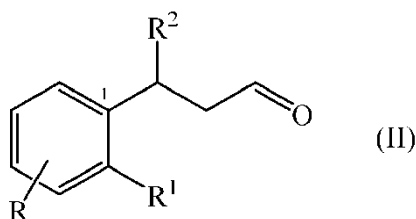
1. Una composición de materia que comprende:

a) al menos un compuesto de fórmula



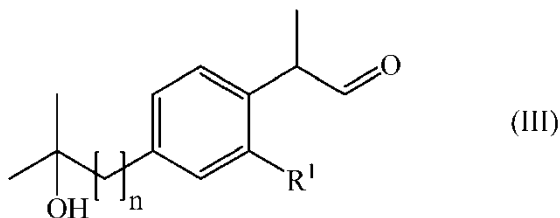
5 en forma de cualquiera de sus isómeros o de una mezcla de ellos; en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₂; R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y R representa un grupo de fórmula -[CH₂]_nC(Me)₂OH, en la que n es 1 o 2; siendo dicho R, relativo a la posición 1, un orto, un meta, un para-sustituyente del anillo aromático o una mezcla de los mismos; y

b) al menos un compuesto de fórmula



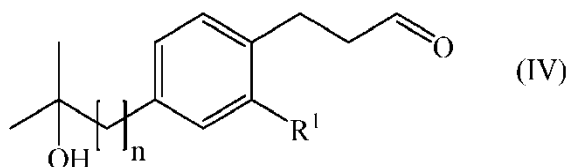
10 en forma de uno de sus isómeros o de una mezcla de ellos; en la que R¹, R² y R tienen el mismo significado que el definido en la fórmula (I); siendo dicho R, relativo a la posición 1, un orto, un meta, un para-sustituyente del anillo aromático o una mezcla de los mismos.

2. La composición según la reivindicación 1; **caracterizada porque** el compuesto de fórmula (I) es de fórmula



15 en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de una mezcla de ellos, y en la que n y R¹ tienen el mismo significado que se define en la reivindicación 1.

3. La composición según la reivindicación 1; **caracterizada porque** el compuesto de fórmula (II) es de fórmula



20 en la que n y R¹ tienen el mismo significado que se define en la reivindicación 1.

4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** R¹ es un átomo de hidrógeno.

5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** n es 1.

25 6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; **caracterizada porque** la composición comprende 2-(4-hidroxi-2-metilpropil)fenil)propanal y 3-(4-hidroxi-2-metilpropil)fenil)propanal.

7. La composición según la reivindicación 6; **caracterizada porque** la composición comprende 3-[4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil]propanal en una cantidad comprendida entre el 50% p/p y el 99% p/p y 2-[4-(2-hidroxi-2-metilpropil)fenil]propanal en una cantidad comprendida entre el 0,5% p/p y el 49% p/p, en relación con el peso de la composición de la materia.

5 **8.** Uso como ingrediente de perfumes de una composición de materia tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Una composición de perfume que comprende

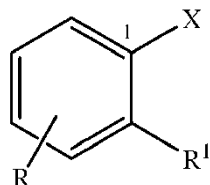
- 10 i) al menos una composición de la materia como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;
 ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un soporte de perfumería y una base de perfumería; y
 iv) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

10. El producto de consumo perfumado que comprende al menos una composición de materia como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o una composición de perfume como se define en la reivindicación 9.

15 **11.** El producto de consumo perfumado según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el producto de consumo de perfumería es un perfume, un producto de cuidado de tejidos, un producto de cuidado corporal, un preparado cosmético, un producto de cuidado de la piel, un producto de cuidado del aire o un producto de cuidado del hogar.

20 **12.** Un producto de consumo perfumado según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el producto de consumo de perfumería es un perfume fino, una rociada o "eau de parfum", una colonia, una loción para el afeitado o para después del afeitado, un detergente líquido o sólido, un suavizante de telas, un refrescante de telas, un agua de planchar, un papel, un blanqueador, un limpiador de alfombras, productos para el cuidado de las cortinas, un champú, un preparado para colorear, 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 espray para el cabello, una crema de día, un desodorante o antitranspirante, un depilatorio, un producto bronceador o solar, productos para las uñas, limpieza de la piel, un maquillaje, un jabón perfumado, espuma de ducha o baño, aceite o gel, o un producto para el cuidado de los pies y las manos, un producto de higiene, un ambientador, un ambientador en polvo "listo para usar", un removedor de moho, cuidado de los muebles, una toallita, un detergente para vajilla o para superficies duras, un producto para el cuidado del cuero, un producto para el cuidado del automóvil.

13. Un procedimiento de preparación de la composición de la materia, tal como se define en las reivindicaciones 1 a 7, que comprende la etapa de hacer reaccionar el alcohol alílico o el alcohol crotilo con un compuesto de fórmula



(V)

30 en la que R¹ y R tienen el mismo significado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; siendo dicho R, relativa a la posición 1, un orto, un meta, un para-sustituyente del anillo aromático o una mezcla de los mismos; y X representa un átomo de yoduro o de bromuro o un diazo, un triflato o un grupo tosilato; en condiciones de acoplamiento Heck.

35 **14.** El procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** el procedimiento se realiza en presencia de un catalizador de paladio (Pd⁰) y una base.

15. Un procedimiento para conferir, realzar, mejorar o modificar las propiedades de olor de una composición de perfume o de un artículo perfumado, procedimiento que consiste en añadir a dicha composición o artículo una cantidad efectiva de al menos una composición de materia tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.