

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 883 707**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

C07D 498/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2018 PCT/EP2018/075918**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2019 WO19068508**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2018 E 18778459 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.08.2021 EP 3692126**

54 Título: **Profragancias y método de preparación de las mismas**

30 Prioridad:

04.10.2017 DE 102017122976

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

09.12.2021

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

**Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**HÄTZELT, ANDRÉ;
BAUER, ANDREAS;
WEYHE, MARC;
HUCHEL, URSULA;
GERKE, THOMAS y
KROPF, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 883 707 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

Profragancias y método de preparación de las mismas

5 La invención se refiere a un compuesto basado en 1-Aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano (derivado de oxazolidina bicíclica) sustituido con 2-fenilpropilo, método para su preparación y su uso como profragancias.

Además del uso de fragancias en composición de detergente, de limpieza, cosmética y de suavizante de tejidos, también se conoce el uso de profragancias en tales composiciones. Por analogía con los profármacos, las profragancias son derivados químicos de una fragancia, que, por ejemplo, reducen la volatilidad de la fragancia y permiten una liberación retardada de la fragancia a lo largo del tiempo en condiciones ambientales. Por derivatización de fragancias, tales como fragancias de aldehídos o cetonas, la presión de vapor de estos compuestos se puede reducir. Dado que la reacción de derivatización es reversible, la fragancia de aldehídos o cetonas unidos químicamente puede, en determinadas condiciones, por ejemplo, en condiciones ambientales, liberarse, lo que puede dar lugar a una impresión aromática prolongada.

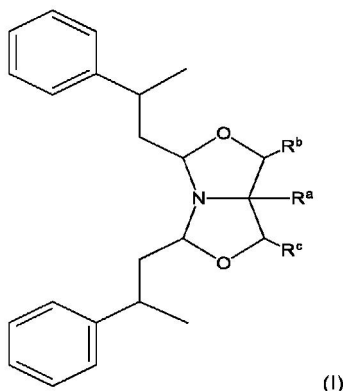
El compuesto base utilizado para formar la profragancia es un 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano (derivado de oxazolidina bicíclica). Tales oxazolidinas monocíclicas y bicíclicas sustituidas solubles en aceite se divulgan para su uso como aditivos en fluidos de transmisión automática, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 4.277.353. Los ejemplos descritos en ese documento incluyen productos de reacción de 2-amino-1,3-propanodiolos opcionalmente sustituidos con paraformaldehído e isobutiraldehído.

Los compuestos de profragancia basados en derivados de 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano se divulgan, por ejemplo, en el documento WO 2007/087977 A1. En esta referencia se divulga una fórmula genérica para esos compuestos junto con una larga lista de ejemplos de compuestos para aldehídos o cetonas que se usan comúnmente como fragancias.

Un objeto de la presente invención fue identificar otros compuestos de oxazolidina de la fórmula general del documento WO 2007/087977 A1, que proporcionan una percepción aromática prolongada, en particular en comparación con los ejemplos explícitamente divulgados de esta referencia.

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que compuestos de 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano (derivados de oxazolidina bicíclica) sustituidos con 2-fenilpropilo, producidos haciendo reaccionar el correspondiente aldehído 3-metil-3-fenilpropanal (disponible comercialmente con el nombre comercial trifernal) con serinol o un derivado del mismo, proporcionan una mayor duración e intensidad aromática en comparación con otros compuestos conocidos de 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano, por ejemplo, los sustituidos con 3-(4-*terc*-butilfenil)-2-metilpropilo (utilizando el correspondiente aldehído 3-(4-*terc*-butilfenil)-2-metilpropanal (lilial)).

En un primer aspecto, por tanto, la presente invención se refiere a un compuesto basado en 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano sustituido con 2-fenilpropilo representado por la fórmula (I)



(I)

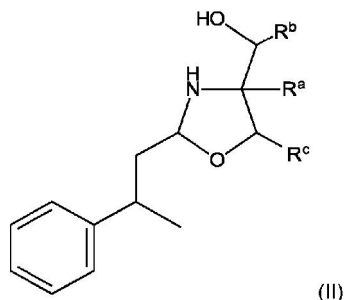
en donde

45 R^a es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₂₀ que opcionalmente puede estar sustituido con grupos hidroxilo y/o grupos amina y/o en el que hasta 8 grupos -CH₂- que no son adyacentes entre sí pueden estar sustituidos por -O-, preferentemente R^a es hidrógeno o alquilo C₁₋₆, más preferentemente R^a es hidrógeno o metilo, lo más preferentemente R^a es hidrógeno;

50 R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo C₁₋₆, preferentemente R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno y metilo, más preferentemente R^b y R^c son ambos hidrógeno.

En un segundo aspecto, la invención también se refiere a una mezcla de al menos un compuesto de fórmula (I) como

se describió anteriormente y al menos un compuesto de fórmula (II)



5 en donde

R^a es hidrógeno o un alquilo C₁₋₂₀ que puede estar opcionalmente sustituido con grupos hidroxilo y/o grupos amina y/o en el que hasta 8 grupos -CH₂- que no son adyacentes entre sí pueden estar sustituidos por -O-, preferentemente R^a es hidrógeno o alquilo C₁₋₆, más preferentemente R^a es hidrógeno o metilo, lo más preferentemente R^a es hidrógeno;

10 y R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo C₁₋₆, preferentemente R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno y metilo, más preferentemente R^b y R^c son ambos hidrógeno.

Los compuestos inventivos de fórmulas (I) y (II) son útiles como profragancias, ya que el aldehído unido se libera con el tiempo y proporciona la experiencia aromática deseada.

15 "Uno o más", como se utiliza en el presente documento, se refiere a al menos uno/a y comprende 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más de las especies referenciadas. De forma similar, "al menos uno/a" significa uno/a o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. "Al menos uno/a", tal como se usa en el presente documento en relación con cualquier componente, se refiere al número de moléculas químicamente diferentes, es decir, al número de los diferentes tipos de las especies referenciadas, pero no al número total de moléculas. Por ejemplo, "al menos un aldehído" significa que se usa al menos un tipo de molécula, que se encuentra dentro de la definición de un aldehído, pero que también pueden estar presentes dos o más tipos de moléculas diferentes, que se encuentran dentro de esta definición, pero no significa que solo está presente una molécula de dicho aldehído.

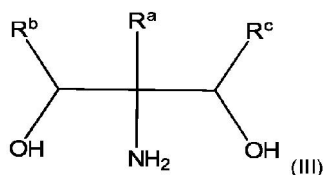
25 Si se hace referencia en el presente documento a un peso molecular, esta referencia se refiere al peso molecular promedio en peso M_w, si no se indica de manera explícita de otra manera. El peso molecular promedio en peso puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel.

30 Todos los porcentajes dados en el presente documento con relación a las composiciones o formulaciones se refieren al % en peso con respecto al peso total de la respectiva composición o fórmula, si no se indica de manera explícita de otra manera.

En la presente invención, las composiciones de detergente, de limpieza, de suavizante de tejidos y cosméticas también se denominan agentes, tales como, por ejemplo, agente detergente o agente suavizante de tejidos.

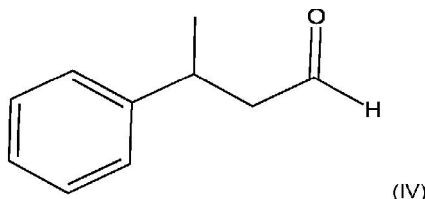
35 Los inventores han descubierto sorprendentemente que los compuestos basados en 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano sustituido con 2-fenilpropilo tienen una impresión aromática prolongada mejorada en comparación con los compuestos de este tipo conocidos en el estado de la técnica. Además, se ha encontrado que se mejora la deposición de tales compuestos bicíclicos sobre superficies sólidas tales como textiles, la piel o las superficies duras.

40 Los compuestos de fórmulas (I) y (II) de la presente invención se pueden obtener mediante un método que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto de fórmula (III)



45 en donde
R^a es hidrógeno o un alquilo C₁₋₂₀ que puede estar opcionalmente sustituido con grupos hidroxilo y/o grupos amina y/o en el que hasta 8 grupos -CH₂- que no son adyacentes entre sí pueden estar sustituidos por -O-, preferentemente R^a

es hidrógeno o alquilo C₁₋₆, más preferentemente R^a es hidrógeno o metilo, lo más preferentemente R^a es hidrógeno; y R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo C₁₋₆, preferentemente R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno y metilo, más preferentemente R^b y R^c son ambos hidrógeno; con un compuesto de fórmula (IV)



en una reacción de formación de anillo. En esta reacción, el grupo aldehído de 3-metil-3-fenilpropanal reacciona con los grupos hidroxilo y amino del compuesto de fórmula (III) para formar los compuestos de fórmula (I) y/o (II).

Los compuestos de fórmula general (III) se derivan de 2-amino-1,3-propanodiol (serinol). Al producir los compuestos bicíclicos, es posible lograr un alto grado de carga de los 2-amino-1,3-propanodiolos, de modo que es posible el uso de cantidades más pequeñas de 2-amino-1,3-propanodiolos. Esto consigue una prolongación de la impresión aromática incluso con cantidades más pequeñas de 2-amino-1,3-propanodiolos, lo que puede generar ventajas económicas y también evita la introducción de grandes cantidades de productos químicos en composiciones de detergente, de limpieza, cosméticas o de suavizante de tejidos.

Como se puede apreciar a partir de lo anterior, también es posible según esta invención utilizar compuestos monocíclicos basados en 2-amino-1,3-propanodiolos, es decir, los compuestos de fórmula (II). Estos se generan como subproductos en la síntesis de los compuestos de fórmula (I). Es preferible lograr un alto grado de carga de los 2-amino-1,3-propanodiolos, de modo que generalmente se prefieren las oxazolidinas bicíclicas.

En compuestos de fórmula (I) R^a es hidrógeno o un alquilo C₁₋₂₀ que puede estar opcionalmente sustituido con grupos hidroxilo y/o grupos amina y/o en los que hasta 8 grupos -CH₂- que no son adyacentes entre sí pueden estar sustituidos por -O-, preferentemente R^a es hidrógeno o alquilo C₁₋₆, más preferentemente R^a es hidrógeno o metilo, lo más preferentemente R^a es hidrógeno; y R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo C₁₋₆, preferentemente R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno y metilo, más preferentemente R^b y R^c son ambos hidrógeno.

En diversas realizaciones, R^a es hidrógeno o metilo y R^b y R^c son hidrógeno. Se prefieren las realizaciones en donde R^a a R^c son todos hidrógeno. Son particularmente preferidas aquellas realizaciones, en donde R^a es metilo y R^b y R^c son hidrógeno. Esto proporciona una durabilidad mejorada del aroma y una intensidad alta incluso después de períodos de tiempo prolongados.

Para producir los compuestos de fórmula (I), el aminoalcohol de fórmula (III) se hace reaccionar con un aldehído de fórmula (IV) que es 3-metil-3-fenilpropanal, disponible comercialmente con el nombre trifernal y con el número CAS 16251-77-7. De acuerdo con una realización de la invención, los compuestos de fórmula general (I) se derivan de una molécula de 2-amino-1,3-propanodiol de fórmula (III) y dos moléculas de aldehído de fórmula (IV). En la reacción de cantidades inferiores a estequiométricas de los aldehídos, los compuestos monocíclicos también están presentes en la mezcla de productos. La cantidad de compuestos bicíclicos a compuestos monocíclicos se puede ajustar fácilmente mediante la elección de las relaciones molares entre aldehído y 2-amino-1,3-propanodiol. Se prefieren especialmente grandes cantidades de estructuras bicíclicas. Preferentemente, tales mezclas contienen al menos 50 % en peso, preferentemente, al menos 65 % en peso, en particular al menos 80 % en peso de estructuras bicíclicas, basado en el peso total de los compuestos. En diversas realizaciones, esto significa que en las mezclas de compuestos según las fórmulas (I) y (II), la cantidad de compuestos de fórmula (I) es preferentemente superior al 50 % en moles con respecto a la cantidad total de compuestos de fórmulas (I) y (II), más preferentemente superior al 70 % en moles, incluso más preferentemente superior al 80 % en moles, lo más preferentemente al menos 90 % en moles.

La reacción se realiza preferentemente en un disolvente adecuado o *in situ*, más preferentemente en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, hidrocarburos que contienen compuestos aromáticos, en particular, tolueno. La reacción se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura en el intervalo de 80 a 150 °C, más preferentemente, de 100 a 140 °C, lo más preferentemente a 120 °C. Por ejemplo, como material de partida, se utiliza el compuesto de fórmula general (III) junto con el aldehído y el disolvente en atmósfera de nitrógeno. A continuación, esta mezcla de reacción se calienta, preferentemente de 5 minutos a 20 horas, más preferentemente de 1 a 10 horas, lo más preferentemente de 6 a 8 horas, después de lo cual los sólidos se disuelven gradualmente. La reacción finaliza cuando no se produce más agua como subproducto de la reacción. La mezcla se calienta preferentemente a reflujo en un separador de agua. El producto de reacción resultante se aísla por métodos convencionales, por ejemplo, mediante secado al vacío y se purifica si es necesario.

Los compuestos de acuerdo con la presente invención se utilizan preferentemente como profragancias. El término "profragancia" describe en general derivados de fragancias de aldehídos y cetonas, que liberan los aldehídos y cetonas originales en condiciones ambientales. Las condiciones ambientales son las condiciones ambientales típicas en la biosfera humana y/o las condiciones que se encuentran en la piel humana. Los compuestos de fórmula general (I) y (II) se desintegran lentamente en condiciones ambientales en una inversión del proceso de síntesis, liberando los aldehídos originales. Por consiguiente, el uso de los compuestos de la invención como profragancias, que liberan la fragancia de aldehído unido, es un aspecto preferido de la invención.

El al menos un compuesto de la invención se puede utilizar como única sustancia de fragancia, pero también es posible utilizar mezclas de fragancias, que se componen sólo parcialmente del al menos un compuesto de la invención. En particular, se pueden utilizar mezclas de fragancias que contienen del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 40 % en peso, y en particular máx. 30 % en peso del al menos un compuesto de fórmula (I) o la mezcla de compuestos de fórmulas (I) y (II), basado en el peso total de la mezcla de fragancias. En una realización preferida, el al menos un compuesto o mezcla de compuestos de la invención se puede usar junto con otros compuestos de fragancia diferentes de los compuestos de fórmulas (I) y (II). Mediante el uso de compuestos de perfume adicionales en las composiciones, por ejemplo, composiciones de detergente o de limpieza, es posible crear una variedad de características del producto final, que solo son posibles usándolos en combinación con el al menos un compuesto de la invención o la mezcla de los compuestos de la presente invención. Por ejemplo, es posible dividir el contenido total de perfume (contenido de fragancia) de una composición, por ejemplo, una composición de detergente o de limpieza, en dos porciones, x e y, en donde la porción x comprende los compuestos de la invención y la porción y comprende sustancias aromáticas tradicionales, como esencias de perfume.

Las sustancias de fragancia (o compuestos de perfume, usándose estos dos términos indistintamente en el presente documento) que pueden incorporarse adicionalmente no están sujetas a ninguna restricción. Los compuestos de sustancias de perfume individuales de origen natural o sintético, por ejemplo, del tipo de ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos se pueden usar como sustancia de perfume, incluidos las esencias de perfume. Los compuestos de fragancia del tipo éster son, por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-*terc*-butilciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo (DMBCA), acetato de feniletilo, acetato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estirenilo, bencilsalicilato, ciclohexilsalicilato, floramat, melusat y jasmaciclato. Los éteres incluyen, por ejemplo, éter benciletilico y ambroxan; los aldehídos incluyen, por ejemplo, los alcanales lineales con 8 a 18 átomos de carbono, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, lilial y bourgeonal; las cetonas incluyen, por ejemplo, las iononas, α -isometilionona y metilcedrilcetona; los alcoholes incluyen anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, alcohol feniletílico y terpineol; los hidrocarburos incluyen principalmente terpenos como limoneno y pineno. Sin embargo, se prefieren las mezclas de diversas sustancias de fragancia que conjuntamente producen una nota aromática atractiva.

Tales sustancias de fragancia también pueden contener mezclas de sustancias de perfume naturales, como las accesibles de fuentes vegetales, por ejemplo, esencia de pino, esencias de cítrico, esencia de jazmín, esencia de pachuli, esencia de rosas o esencia de ylang-ylang. También son adecuadas la esencia de salvia moscatel, esencia de manzanilla, esencia de clavo, esencia de melisa, esencia de menta, esencia de hoja de canela, esencia de flor de tilo, esencia de enebro, esencia de vetiver, esencia de olíbano, esencia de gálbano y esencia de ládano, así como la esencia de flor de naranjo, esencia de azahar, esencia de cáscara de naranja y esencia de sándalo.

Otras sustancias de fragancia tradicionales que pueden usarse dentro del alcance de la presente invención incluyen, por ejemplo, los aceites esenciales como la esencia de raíz de angélica, esencia de anís, esencia de flor de árnica, esencia de albahaca dulce, esencia de laurel, esencia de flor de champaca, esencia de abeto plateado, esencia de cono de abeto, esencia de elemi, esencia de eucalipto, esencia de hinojo, esencia de aguja de abeto, esencia de gálbano, esencia de geranio, esencia de hierba de jengibre, esencia de madera de gualac, esencia de bálsamo de gurrún, esencia de *helichrysum*, esencia de ho, esencia de jengibre, esencia de iris, esencia de cajeput, esencia de cálamo, esencia de manzanilla, esencia de alcanfor, esencia de cananga, esencia de cardamomo, esencia de casia, esencia de aguja de pino, esencia de bálsamo de copaiba, esencia de cilantro, esencia de menta verde, esencia de alcaravea, esencia de comino, esencia de lavanda, esencia de hierba limón, esencia de lima, esencia de mandarina, esencia de melisa, esencia de semillas de almizcle, esencia de mirra, esencia de clavo, esencia de azahar, esencia de niaouli, esencia de olíbano, esencia de orégano, esencia de palmarosa, esencia de pachuli, esencia de bálsamo de Perú, esencia de petitgrain, esencia de pimienta, esencia de hierbabuena, esencia de pimienta de Jamaica, esencia de pino, esencia de rosas, esencia de romero, esencia de sándalo, esencia de semilla de apio, esencia de lavanda espiga, esencia de anís estrellado, esencia de trementina, esencia de tuya, esencia de tomillo, esencia de verbena, esencia de vetiver, esencia de enebro, esencia de vermut, esencia de gaulteria, esencia de ylang-ylang, esencia de hisopo, esencia de canela, esencia de hoja de canela, esencia de citronela, esencia de limón y esencia de ciprés, así como compuestos seleccionados del grupo de ambretolida, ambroxan, α -amilcinamaldehído, anetol, aldehído anísico, alcohol anísico, anisol, éster metílico del ácido antranílico, acetofenona, bencilacetona, benzaldehído, éster etílico del ácido benzoico, benzofenona, alcohol bencílico, acetato de bencilo, benzoato de bencilo, formiato de bencilo, valerato de bencilo, borneol, acetato de bornilo, boisambreno forte, α -bromoestireno, n-decicaldehído, n-dodecicaldehído, eugenol, éter metílico de eugenol, eucaliptol, farnesol, fenchona, acetato de fenquilo, acetato de geranilo, formiato de geranilo, heliotropina, éster metílico del ácido heptinacarbóxico, heptaldehído, éster dimetílico de hidroquinona, aldehído hidroxicinámico, alcohol hidroxicinámico, indol, hierro, isoeugenol, éter metílico de isoeugenol, isosafrol,

jazmín, alcanfor, carvacrol, carbono, éter metílico de p-cresol, cumarina, p-metoxiacetofenona, metil-n-amilcetona, éster metílico del ácido metilantranílico, p-metilacetofenona, metilchavicol, p-metilquinolina, metil β-naftilcetona, metil n-nonilaldehído, alcohol nonílico, n-octilaldehído, p-oxiacetofenona, pentadecanolida, alcohol β-feniletílico, fenilacetaldéhid-dimetilacetal, ácido fenilacético, pulegon, safrol, éster isoamílico del ácido salicílico, éster metílico del ácido salicílico, éster hexílico del ácido salicílico, éster ciclohexílico del ácido salicílico, santalol, sandelice, escatol, terpineol, tomillo, timol, troenano, γ-undelactona, vainillina, aldehído verátrico, aldehído cinámico, alcohol cinámico, ácido cinámico, éster etílico del ácido cinámico, éster bencílico del ácido cinámico, óxido de difenilo, limoneno, linalool, acetato de linalilo y propionato de linalilo, melusato, mentol, mentona, metil-n-heptenona, pineno, fenilacetaldéhid, acetato de terpinilo, citral, citronelal y mezclas de los mismos.

Todas las sustancias de fragancia divulgadas en el presente documento, se pueden usar en las composiciones o agentes de la invención en forma libre o encapsulada o ambas. De manera específica, los compuestos de fórmulas (I) y (II) pueden usarse en forma libre o encapsulada o ambas. Como se utilizan como precursores, se utilizan preferentemente en forma libre, es decir, no encapsulada. En diversas realizaciones, se pueden combinar con fragancias encapsuladas, en donde también pueden incluir trifernal libre. Como cápsulas, preferentemente se pueden usar microcápsulas, todas las cuales son conocidas en la técnica e incluyen, sin limitación, microcápsulas de aminoplasto y acrilato. Las microcápsulas en las que se encapsulan las fragancias o profragancias pueden tener una morfología de núcleo-cubierta, estando formada típicamente la cubierta por un polímero, o alternativamente puede tener la forma de partículas de matriz en las que quedan atrapadas las sustancias de fragancia.

El al menos un compuesto de fórmula (I) o la mezcla de compuestos de fórmulas (I) y (II) puede usarse en composiciones de perfume, puede estar presente en cantidades del 0,001 al 100 % en peso con respecto al peso total de la composición de perfume, preferentemente en una cantidad del 0,1 al 90 % en peso, tal como del 1 al 90 % en peso, del 2 al 85 % en peso, del 5 al 75 % en peso o del 10 al 50 % en peso.

Ejemplos

Síntesis de 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octanos:

AA1: Procedimiento operativo general para la síntesis de 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octanos, relación aminoalcohol/aldehído 1:2.

El aminoalcohol y el aldehído se combinaron en una relación molar 1:2 en tolueno como disolvente bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 120 °C, después de lo cual el aminoalcohol pasa a solución lentamente. La mezcla se calentó a reflujo usando un separador de agua durante 7 horas. El producto resultante se obtuvo eliminando el disolvente mediante destilación al vacío rotatoria y secando a alto vacío.

AA2: Procedimiento operativo general para la síntesis de 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octanos, relación aminoalcohol/aldehído 1:2 *in situ*.

El aminoalcohol se combinó con el aldehído en una relación molar de 1:2 en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 100-140 °C, después de lo cual los reactivos pasan a solución lentamente o se funden. La mezcla de reacción se calienta hasta que no se puede destilar más agua de reacción. La solución transparente ligeramente amarillenta se secó a alto vacío.

Ejemplo 1: Síntesis de 2,8-bis(2-fenilpropil)-5-metil-3,7-dioxa-1-azabicyclo[3.3.0]octano Se combinó 3-fenilbutanal (CAS 16251-77-7) con 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (CAS 115-69-5) en una proporción molar de 2:1 en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 100 °C-110 °C, el agua de reacción se elimina usando un separador de agua. La mezcla de reacción se calienta hasta que no se puede destilar más agua de reacción, soportada por vacío si fuera necesario. Se obtiene un producto de color amarillo claro (rendimiento 93 %).

Ejemplo Comparativo 1:

En lugar de 3-metil-3-fenilpropanal se utilizó el aldehído lilial. La síntesis se llevó a cabo como se describe para el ejemplo inventivo anterior.

Prueba olfativa

Los aldehídos trifernal y lilial en forma libre, así como el compuesto del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1, se sometieron a prueba para determinar su rendimiento como sigue. Los compuestos antes mencionados se mezclaron en un detergente en polvo sólido estándar (dosis de 65 g (Persil)) de modo que la intensidad aromática inicial de los compuestos libres trifernal y lilial por un lado y la intensidad aromática de los respectivos precursores de oxazolidina fueran aproximadamente los mismos. La intensidad aromática fue evaluada por cuatro perfumistas cualificados en una escala de 0 a 5, donde 5 es la puntuación más alta y 0 significa que no hay percepción de aroma. El aroma se evaluó en textiles después de lavar 3,5 kg de ropa en una lavadora estándar (programa estándar a 40 °C). Se utilizaron tres tipos diferentes de ropa, a saber, tejido mixto, algodón y poliéster. El aroma se evaluó en la ropa que estaba en estado

húmedo directamente después del lavado, en estado seco inmediatamente después de que la ropa se haya secado y 7 días después del lavado/secado. La evaluación se realizó 5 veces, respectivamente y los resultados se muestran como valores medios. Los resultados se indican en la Tabla 1, a continuación.

5 Definición de la escala

- 5 muy fuerte
- 4 fuerte
- 3 agradable
- 2 perceptible
- 1 no perceptible

10

Tabla 1: Resultados de la prueba olfativa.

Compuesto	Mojado (1)	Mojado (2)	Mojado (3)	Seco (1)	Seco (2)	Seco (3)	Después de 7 días (1)	Después de 7 días (2)	Después de 7 días (3)
Ejemplo 1	5,00	5,00	4,00	4,00	5,00	3,00	4,67	5,0	3,67
Trifernal	1,50	1,50	1,50	1,00	1,00	1,00	3,0	2,67	2,83
Ejemplo comparativo 1	2,13	2,38	2,38	2,00	2,50	2,50	2,75	3,25	3,00
Lilial	2,13	2,50	2,25	2,00	2,75	2,25	2,75	3,00	3,00

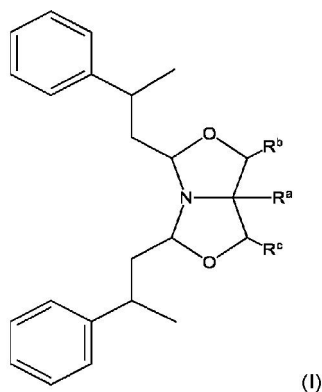
15 (1) = tejido mezclado, (2) = algodón, (3) = poliéster
 Impresión aromática de las unidades de dosificación antes de lavar Trifernal = 5,0; Ejemplo 1 = 2,00; Lilial = 3,4; Ejemplo Comparativo 1 = 2,2.

20 Como se puede ver por los resultados que se muestran en la Tabla 1, los compuestos del ejemplo 1 muestran una impresión aromática de larga duración mejorada en comparación con los compuestos del ejemplo comparativo 1.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto basado en 1-Aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano sustituido con 2-fenilpropilo representado por la fórmula (I)

5

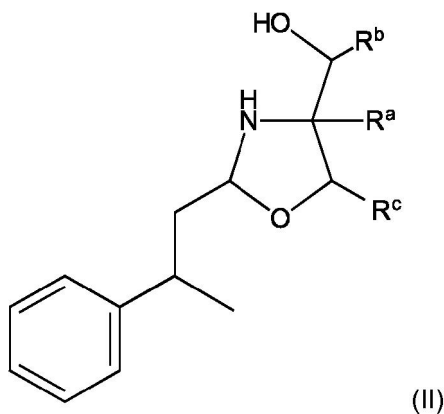


en donde

10 R^a es hidrógeno o un alquilo C_{1-20} que puede estar opcionalmente sustituido con grupos hidroxilo y/o grupos amina y/o en el que hasta 8 grupos $-CH_2-$ que no son adyacentes entre sí pueden estar sustituidos por $-O-$, preferentemente R^a es hidrógeno o alquilo C_{1-6} , más preferentemente R^a es hidrógeno o metilo, lo más preferentemente R^a es hidrógeno;

15 y R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo C_{1-6} , preferentemente R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno y metilo, más preferentemente R^b y R^c son ambos hidrógeno.

2. Una mezcla de al menos un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 y al menos un compuesto de fórmula (II)



20

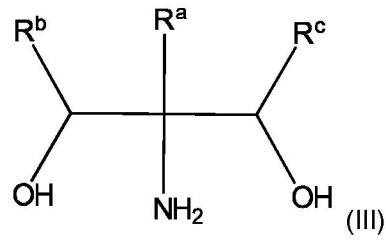
en donde

25 R^a es hidrógeno o un alquilo C_{1-20} que puede estar opcionalmente sustituido con grupos hidroxilo y/o grupos amina y/o en el que hasta 8 grupos $-CH_2-$ que no son adyacentes entre sí pueden estar sustituidos por $-O-$, preferentemente R^a es hidrógeno o alquilo C_{1-6} , más preferentemente R^a es hidrógeno o metilo, lo más preferentemente R^a es hidrógeno;

30 y R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo C_{1-6} , preferentemente R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno y metilo, más preferentemente R^b y R^c son ambos hidrógeno.

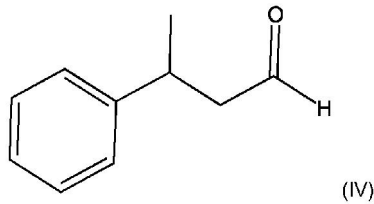
3. Método de preparación de un compuesto según la reivindicación 1 o una mezcla según la reivindicación 2 haciendo reaccionar al menos un compuesto de fórmula (III)

30



en donde

- 5 R^a es hidrógeno o un alquilo C₁₋₂₀ que puede estar opcionalmente sustituido con grupos hidroxilo y/o grupos amina y/o en el que hasta 8 grupos -CH₂- que no son adyacentes entre sí pueden estar sustituidos por -O-, preferentemente R^a es hidrógeno o alquilo C₁₋₆, más preferentemente R^a es hidrógeno o metilo, lo más preferentemente R^a es hidrógeno; y
- 10 R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo C₁₋₆, preferentemente R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno y metilo, más preferentemente R^b y R^c son ambos hidrógeno; con un compuesto de fórmula (IV)



en una reacción de formación de anillo.

- 15 4. Uso de al menos un compuesto según la reivindicación 1 o una mezcla según la reivindicación 2 como profragancia.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el al menos un compuesto de la reivindicación 1 o la mezcla de la reivindicación 2 liberan el compuesto de fragancia de fórmula (IV).
- 20 6. Uso de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en donde los compuestos se utilizan en combinación con otras fragancias, diferentes de los compuestos de las fórmulas (I) y (II).