

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 957**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

A23L 27/20 (2006.01)

C07C 41/09 (2006.01)

C07C 43/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2018** **PCT/EP2018/071053**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2019** **WO19030122**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2018** **E 18745984 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2024** **EP 3665257**

54 Título: **Composiciones que comprenden odorantes**

30 Prioridad:

08.08.2017 IN 201721028138
04.10.2017 EP 17194760

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
05.12.2024

73 Titular/es:

S H KELKAR AND COMPANY LIMITED (100.0%)
LBS MargNear Balrajeshwar TempleMulund
(West)
Mumbai, Maharashtra 400080, IN

72 Inventor/es:

POST, FREDDY;
VAZE, KEDAR RAMESH;
DOSZCZAK, LESZEK y
SCHOLTEN, ANDRE

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 991 957 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

Composiciones que comprenden odorantes

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a 3-(aliloxi)propenos 2- y/o 3-sustituídos (odorantes) olorosos que son útiles como materiales de fragancia o sabor en particular para proporcionar notas olfativas verdes, afrutadas, de pera y/o cerosas a composiciones perfumadas, aromáticas o desodorizantes/enmascarantes. La presente invención también se refiere a composiciones aromáticas, saborizantes y/o desodorizantes/enmascarantes que comprenden dichos 3-(aliloxi)propenos 2- y/o 3-sustituídos como odorantes. La presente invención se refiere además a dichos odorantes que pueden utilizarse en las nuevas composiciones aromáticas, saborizantes y/o desodorizantes/enmascarantes de la presente invención.

15 Antecedentes de la invención

Normalmente, muchos odorantes que se utilizan actualmente en la industria de la perfumería y/o en la industria de los sabores son moléculas sintéticas. En particular, existe una gran demanda y necesidad de nuevos odorantes/compuestos y/o de nuevas composiciones de fragancias, sabores y/o desodorizantes/enmascarantes que comprendan dichos odorantes/compuestos.

El documento CH583035 describe composiciones de fragancias que contienen un éter con notas de olor interesantes, por ejemplo, floral intenso, pero al mismo tiempo verde de aspecto muy natural, con un carácter picante, que son muy adecuadas para perfumar jabones y detergentes.

El documento CH359437 describe un proceso para la producción de éteres insaturados que presentan diferentes olores que recuerdan (entre otros, aceite de bergamota, almendras amargas, cerezas, jazmín, cardamomo, raíz de angélica, cilantro, vetiver, lirios, gálbano, balsámico, bois de rose, canela, ...).

El documento US6340666 (B1) está dirigido al éter 3-hexenil-2-metilalílico y a su uso en la creación de perfumes y aromas en artículos tales como perfumes, colonias, agua de tocador y productos para el cuidado personal.

El 1-(2-propenoxi)-2-terc-butil-2-propeno se cita en el artículo de J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, páginas 5817-5824 que se relaciona con un estudio de la fotoquímica de diez 1,5-hexadien-3-onas en metanol en el rango de longitud de onda de 313-366 nm, utilizando luz monocromática. Como se indica en la página 5822 de este artículo, el 1-(2-propenoxi)-2-terc-butil-2-propeno se cita como un compuesto químico intermedio durante la preparación de 5-terc-butil-1,5-hexadien-3-ona (5) a partir de 2,3,3-trimetil-1-butenol. En este artículo no se describen composiciones aromáticas, saborizantes y/o desodorizantes/enmascarantes y no hay absolutamente ninguna evidencia ni sugerencia de la existencia de alguna propiedad olfativa asociada con el compuesto 1-(2-propenoxi)-2-terc-butil-2-propeno.

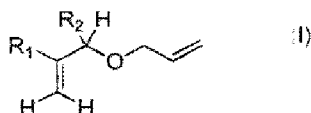
El éter alílico de 2-pentilalilo se cita en el artículo de Síntesis, Georg Thieme Verlag Stuttgart, DE, 10, 1 de enero de 2002, páginas 1445-1453 que se refiere a una nueva ruta hacia alquienodios sustituidos mediante la reacción de epóxidos de dihidrofurano y dihidropirano con un doble anillo alquilativo estereoespecífico de apertura con organolitios. Como se indica en la página 1449 de este artículo, el éter alílico de 2-pentilalilo se cita como un compuesto químico intermedio durante la preparación de alquienodios sustituidos a partir de epóxido trisustituido (esquema 7). En este artículo no se revelan composiciones aromáticas, saborizantes y/o desodorizantes/enmascarantes y no hay absolutamente ninguna evidencia ni sugerencia de la existencia de alguna propiedad olfativa asociada con el compuesto Alil 2-pentil alil éter.

Una ventaja de una o más de las realizaciones de la presente invención es que los odorantes/compuestos pueden impartir y/o acentuar notas olfativas particulares, en particular proporcionando notas olfativas verdes, frutales, de pera y/o cerosas a composiciones aromáticas, saborizantes y/o desodorizantes/enmascarantes.

55 Compendio de la invención

La invención es como se define en las reivindicaciones 1 a 9.

60 Esta invención describe nuevas composiciones aromáticas, saborizantes y/o desodorizantes/enmascarantes que comprenden un 3-(aliloxi)propeno 2- y/o 3-sustituído de fórmula (I)



como se define en las reivindicaciones 1 a 5.

- 5 Para evitar dudas, los radicales R_1 y R_2 son radicales separados, es decir, no forman juntos un anillo. En otra realización, los compuestos de esta invención pueden ser quirales, por ejemplo, pueden usarse como mezclas estereoisómeras, más específicamente como mezclas de enantiómeros; también pueden usarse ventajosamente el isómero R, el isómero S, una mezcla racémica y/o una mezcla no racémica de isómeros R y S.

10 Descripción detallada

- 15 El término "odorante" que caracteriza a los compuestos según la presente invención significa que en el ser humano provoca una sensación de olor preferentemente agradable, por lo que se utiliza convencionalmente para perfumar artículos industriales y sanitarios, agentes de lavado, agentes de limpieza, productos de higiene personal, cosméticos y similares. Para los propósitos de la presente invención y de las reivindicaciones adjuntas, el término "odorante" incluye "sustancias aromáticas". Sustancias aromáticas es el término utilizado normalmente para designar las sustancias que proporcionan olor y/o sabor a los alimentos.

- 20 Los compuestos de fórmula (I) pueden usarse solos, como mezclas de los mismos o en combinación con un material base.

- 25 Tal como se utiliza en el presente documento, el "material base" incluye todos los materiales de fragancia/sabor conocidos seleccionados de la amplia gama de productos naturales como: aceites esenciales, extractos, resinoides o aislados y materiales sintéticos actualmente disponibles, tales como: hidrocarburos, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres y acetales, ésteres y lactonas, nitrilos, oximas o heterociclos, y/o en mezcla con uno o más ingredientes o excipientes/adyuvantes utilizados convencionalmente junto con odorantes en composiciones de fragancias y/o sabores, por ejemplo: disolventes/diluyentes, estabilizadores, materiales portadores y otros agentes auxiliares comúnmente utilizados en la técnica.

- 30 Los compuestos según la fórmula (I) se pueden utilizar en una amplia gama de aplicaciones de fragancias, por ejemplo en cualquier campo de la perfumería fina y funcional, como perfumes, productos para el cuidado del ambiente, productos para el hogar, productos de lavandería, productos para el cuidado del cuerpo y cosméticos. Los compuestos se pueden emplear en cantidades muy variables, dependiendo de la aplicación específica y de la naturaleza y cantidad de otros ingredientes odorantes.

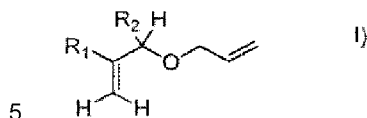
- 35 Según una realización preferida de la invención, la composición aromática, aromatizante y/o desodorizante/enmascarante según la presente invención contiene al menos un compuesto según la fórmula (I) como se ha descrito anteriormente, en cantidades entre 0,0001 y 95 % en peso, por ejemplo entre 0,001 y 25 % en peso, preferiblemente entre 0,01 y 15 % en peso, más ventajosamente entre 0,1 y 10 % en peso, en particular entre 1 y 5 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total.

- 40 Según una realización particularmente preferida de la invención, además del compuesto de fórmula (I) según la presente invención, la composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascarante según la presente invención contiene odorantes adicionales, por ejemplo en una cantidad de 0,1 a 99,9 % en peso, preferiblemente 5-90 % en peso, en particular 15-70 % en peso, con relación a toda la composición de fragancia y/o sabor.

- 45 Los compuestos de fórmula (I) como se describieron anteriormente en este documento se pueden emplear en una base de producto de consumo simplemente mezclando directamente al menos un compuesto de fórmula (I), o una composición de fragancia que comprende dicho compuesto de fórmula (I) con la base de producto de consumo; o pueden, en un paso anterior, estar atrapados con un material de atrapamiento, por ejemplo, polímeros, cápsulas, microcápsulas y/o nanocápsulas, liposomas, formadores de película, absorbentes tales como carbón activo o zeolitas, oligosacáridos cíclicos y mezclas de dos o más de los mismos, o pueden estar unidos químicamente a sustratos, que están adaptados para liberar la molécula de fragancia tras la aplicación de un estímulo externo tal como luz, alta temperatura, enzima, aire, agua o similar, y luego mezclarse con la base de producto de consumo.

- 50 Por lo tanto, la invención puede ser útil para métodos existentes de fabricación de una composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascarante, que comprende la incorporación de un compuesto de fórmula (I), como ingrediente de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascarante, ya sea mezclando directamente el compuesto con la base del producto de consumo o mezclando una composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascarante que comprende dicho compuesto de fórmula (I), que luego puede mezclarse con una base de producto de consumo, utilizando técnicas y métodos convencionales. Mediante la adición de una cantidad olfativamente aceptable de al menos un compuesto de fórmula (I) de la presente invención como se describió anteriormente, se pueden mejorar, potenciar y/o modificar las notas de olor de una base de producto de consumo.

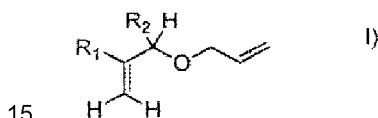
La presente invención proporciona composiciones aromáticas, saborizantes y/o desodorizantes/enmascarantes que comprenden un compuesto de fórmula (I)



como se define en las reivindicaciones 1 a 5.

En una realización según la presente invención, la composición aromática, saborizante y/o
10 desodorizante/enmascarante comprende el compuesto de fórmula (I) que es 2-((aliloxi)metil)hex-1-eno.

En una realización, la presente invención también reivindica nuevos compuestos de fórmula (I) útiles en una composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascarante.

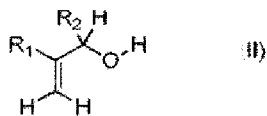


como se define en las reivindicaciones 6-7.

En una realización, el compuesto de fórmula (I) útil en una composición de fragancia, sabor y/o
20 desodorizante/enmascarante es 2-((aliloxi)metil)hex-1-eno.

Los solicitantes también han descubierto que, desde una perspectiva olfativa, los compuestos de fórmula (I) tienen un perfil claramente verde, afrutado, de pera y/o ceroso que se presta directamente a su uso en composiciones frutales tales como, por ejemplo, pera, membrillo, kiwi y/o piña. De hecho, los compuestos de fórmula (I) presentan características más cerosas, que recuerdan a la fruta natural entera. También es más versátil, con aplicaciones fácilmente reconocibles para frutas relacionadas (membrillo/manzana) así como para frutas no relacionadas (kiwi/piña). Además, en comparación con otros odorantes como por ejemplo el éster de pera, los compuestos de fórmula (I) tienen mayor profundidad y presencia junto con una propiedad adicional que los hace muy valiosos, es decir, su mayor estabilidad en diversos medios de aplicación, en particular medios básicos. Por ejemplo, cuando se selecciona R₁ como un grupo alquilo que tiene 4 átomos de carbono, los Solicitantes han descubierto que se podría obtener una nota olfativa muy difusiva, verde, afrutada y orientada a la pera.

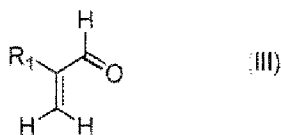
Los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar ventajosamente a partir de alcoholes alílicos 2-y/o 1-
35 sustituidos correspondientes de fórmula (II)



40 en donde R₁ es un grupo alquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene hasta 9 átomos de carbono y R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 5 átomos de carbono utilizando un paso de síntesis de éter Williamson, por ejemplo haciendo reaccionar los alcoholes de fórmula (II) con un bromuro de alilo y/o un cloruro de alilo en presencia de una base tal como hidruro de sodio y/o hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio. Los éteres resultantes se purifican después preferiblemente mediante destilación.

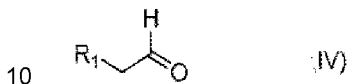
En dichos compuestos de alcoholes de fórmula (II), R₁ es un grupo alquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono o un grupo alquenoilo que tiene hasta 9 átomos de carbono y R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo o alquenoilo que tiene hasta 5 átomos de carbono; tanto R₁ como R₂ pueden ser alquilo de cadena lineal y/o ramificados.

50 En una realización, los alcoholes como se definen en la fórmula (II) se pueden sintetizar ventajosamente a partir de acroleínas 2-sustituidas de fórmula (III)



en donde R₁ es un grupo alquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, ya sea por reducción, por ejemplo con borohidruro de sodio o hidruro de litio y aluminio o por adición nucleofílica de un reactivo organometálico, por ejemplo un haluro de alquilo y magnesio apropiado, R₂MgX, por ejemplo MeMgCl.

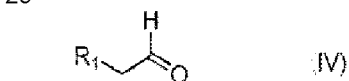
En una realización, las acroleínas de fórmula (III) se pueden sintetizar ventajosamente a través de una reacción de un aldehído de fórmula (IV) con formaldehído (o una fuente de formaldehído)



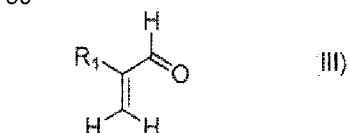
15 en donde R₁ es un grupo alquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono (alquilo de cadena lineal y/o ramificado) o un grupo alquenilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, por ejemplo utilizando formaldehído (por ejemplo, formaldehído acuoso al 37 %) o una fuente de formaldehído (por ejemplo, paraformaldehído) y una combinación de ácido bórico y amina secundaria, por ejemplo, la combinación de ácido bórico y amina secundaria tal como dietanolamina; en una realización, también se podría utilizar una combinación ácido-base de ácido 4-metoxibenzoico y di-n-butilamina para la reacción de aldehídos con formaldehído. La reacción anterior de aldehídos con formaldehído da como resultado la formación de acroleínas 2-sustituidas de fórmula (III) como se definió anteriormente.

20 En una realización, los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar ventajosamente mediante las siguientes tres etapas consecutivas:

25 – Someter un aldehído de fórmula (IV)

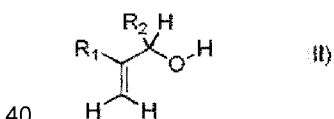


30 en donde R₁ es un grupo alquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, a una reacción con formaldehído para formar acroleínas 2-sustituidas de fórmula (III)



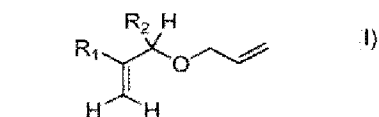
35 en donde R₁ es un grupo alquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene hasta 9 átomos de carbono,

– Someter las acroleínas 2-sustituidas de fórmula (III) de la etapa anterior a una etapa de reacción de reducción o adición nucleofílica de reactivo organometálico para formar alcoholes alílicos 1-sustituidos de fórmula (II)



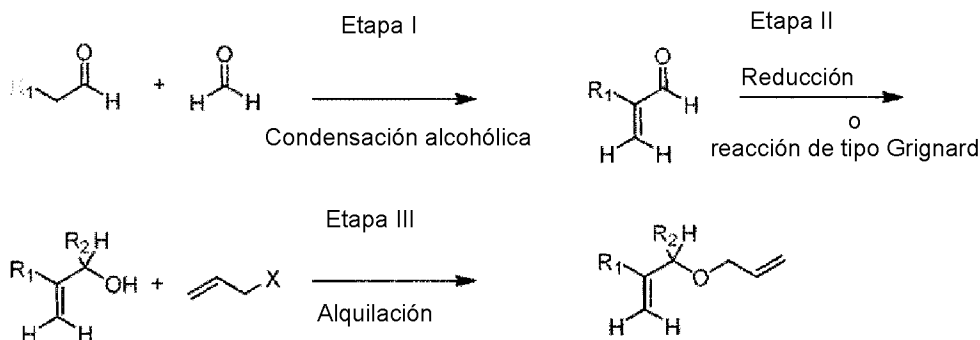
en donde R₁ es un grupo alquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene hasta 9 átomos de carbono y R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 5 átomos de carbono, y

45 – Someter los alcoholes alílicos 1-sustituidos de fórmula (II) de la etapa anterior a un paso de síntesis de éter Williamson para formar los compuestos de fórmula (I)



50 en donde R₁ es un grupo alquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene hasta 9 átomos de carbono y R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 5 átomos de carbono.

A continuación se representa un esquema ilustrativo de la síntesis de los compuestos de fórmula (I)



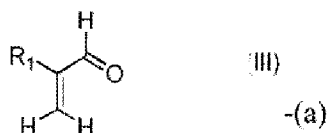
- 5 en donde los aldehídos con dos hidrógenos en posición alfa se convierten en acroleínas por reacción con formaldehído (en forma de paraformaldehído o formalina); las acroleínas se reducen con borohidruro de sodio a los alcoholes alílicos correspondientes; los alcoholes alílicos se someten a síntesis de Williamson utilizando por ejemplo cloruro de alilo para formar los éteres bis alílicos.
- 10 En una realización, la condensación aldólica, en particular la reacción de aldehídos con formaldehído (primera etapa de preparación), se realiza en presencia de un catalizador a base de ácido bórico y una amina secundaria, preferiblemente dietanolamina. Al desarrollar este paso de preparación específico, los solicitantes han mejorado significativamente el proceso de preparación general gracias al bajo impacto de olor del catalizador, por ejemplo, en comparación con otros sistemas catalíticos para condensación aldólica que utilizan
- 15 aminas de olor fuerte como dietilamina, dibutilamina, piperidina o pirrolidina o ácidos de olor desagradable como ácidos grasos y una baja carga de catalizador en comparación con un sistema catalítico similar como, por ejemplo, dibutilamina/ácido hexanoico o piperidina/ácido esteárico. La combinación de disponibilidad, bajo coste de los componentes de dicho sistema catalítico y masa molecular relativamente baja del ácido bórico en comparación con otros ácidos con pKa similar es particularmente ventajosa ya que influye positivamente en el
- 20 aspecto económico del proceso de metilación que utiliza dicho sistema catalítico.

En una realización también se proporciona un proceso para hacer reaccionar un aldehído de fórmula (IV)-(a)



- 25 en donde R₁ es un grupo alquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, un grupo alquénilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, un grupo alquinilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo arilo sustituido que tiene hasta 9 átomos de carbono, un grupo oxoalquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, un
- 30 grupo alcoxiarilo que contiene hasta 9 átomos de carbono o un grupo bencilo (sustituido) que tiene hasta 9 átomos de carbono,

con formaldehído o una fuente de formaldehído para formar acroleínas 2-sustituidas de fórmula (III)-(a)



- 35 en donde R₁ es un grupo alquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, un grupo alquénilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, un grupo alquinilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo arilo sustituido que tiene hasta 9 átomos de carbono, un grupo oxo-alquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono, un
- 40 grupo alcoxiarilo que contiene hasta 9 átomos de carbono o un grupo bencilo (sustituido) que tiene hasta 9 átomos de carbono.

- En una realización, los grupos alquilo, alquénilo, alquinilo y oxoalquilo del aldehído de fórmula (IV)-(a) pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. En una realización, R₁ del aldehído de fórmula (IV)-(a) puede ser etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, i-butilo, 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 1-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 4-heptilo, 1-octilo, 2-octilo, 3-octilo, 4-octilo, 1-nonilo, 2-nonilo, 3-nonilo, 4-nonilo, 5-nonilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 1-(ciclohexilmetilo), (metoxi)metilo, (etoxi)metilo, vinilo, 1-propenilo, 1-isobutenilo, 3-butenilo, 5-(2-metilpent-2-en)ilo, 4-penten-2-enilo, 4-pent-1-enilo, 4-(4-metilpent-1-en)ilo, 5-(2,5-dimetilhex-2-en)ilo, 2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-ilo, bencilo, fenilo o 4-metoxifenilo.

En una realización, los grupos alquilo, alqueno, alquino y oxoalquilo de las acroleínas 2-sustituidas de fórmula (III)-(a) pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. En una realización, R₁ de las acroleínas 2-sustituidas de fórmula (III)-(a) es etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, i-butilo, 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 1-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 4-heptilo, 1-octilo, 2-octilo, 3-octilo, 4-octilo, 1-nonilo, 2-nonilo, 3-nonilo, 4-nonilo, 5-nonilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 1-(ciclohexilmetilo), (metoxi)metilo, (etoxi)metilo, vinilo, 1-propenilo, 1-isobutenilo, 3-butenilo, 5-(2-metilpent-2-en)ilo, 4-penten-2-enilo, 4-pent-1-enilo, 4-(4-metilpent-1-en)ilo, 5-(2,5-dimetilhex-2-en)ilo, 2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-ilo, bencilo, fenilo o 4-metoxifenilo.

- 10 El proceso está caracterizado por que esta reacción (Etapa I) se realiza en presencia de ácido bórico y una amina secundaria (por ejemplo dibutilamina, preferiblemente dietanolamina).

En una realización, la síntesis de acroleínas de la fórmula (III)-(a) (por ejemplo, las de fórmula (III)), es decir, la reacción de aldehídos con formaldehído (Etapa I), se puede realizar de forma ventajosa haciendo reaccionar aldehído de fórmula (IV)-(a) (por ejemplo, las de fórmula (IV)) con formaldehído acuoso (o una fuente alternativa de formaldehído, por ejemplo, paraformaldehído) en presencia de una dialquilamina y ácido bórico cuando la relación molar de dialquilamina al aldehído intermedio de fórmula (IV)-(a) está entre 0,01 y 99,9, por ejemplo, entre 0,02 y 0,2; y/o la relación molar de ácido bórico al aldehído intermedio de fórmula (IV)-(a) está entre 0,01 y 99,9, por ejemplo, entre 0,02 y 0,2.

20 En una realización, la síntesis de acroleínas de la fórmula (III)-(a) (Etapa I) se realiza preferentemente sin adición de disolventes adicionales, sin embargo, se puede utilizar cualquier disolvente polar o no polar, prótico o no prótico adecuado.

25 En una realización, la síntesis de acroleínas de la fórmula (III)-(a) se realiza entre 20 y 95 °C, más preferiblemente entre 60 y 80 °C.

En una realización de la presente invención, la fragancia, sabor y/o composición desodorante/enmascarante reivindicada se utiliza ventajosamente como una composición de perfumería. Las composiciones de perfumería según la presente invención generalmente incluyen un perfume, una colonia, un agua de colonia y/o un agua de perfume. En una realización de la presente invención, la fragancia, sabor y/o composición desodorante/enmascarante reivindicada se utiliza ventajosamente en una formulación cosmética, un producto de cuidado personal, un producto de limpieza, un suavizante de telas y/o ambientador, y similares. Además, está dentro del alcance de las realizaciones de la invención que las nuevas composiciones de fragancia, sabor y/o desodorizantes/enmascarantes y/o los nuevos compuestos de fórmula (I) descritos en este documento se puedan integrar en materiales de construcción, revestimientos de paredes y pisos, componentes de vehículos y similares.

En general, además de las nuevas composiciones odorantes y/o aromáticas, saborizantes y/o desodorizantes/enmascarantes descritas en este documento, las composiciones aromáticas, saborizantes o desodorizantes adecuadas pueden incluir ventajosamente ingredientes convencionales tales como, por ejemplo, solventes, portadores, estabilizadores, emulsionantes, humectantes, dispersantes, diluyentes, espesantes, diluyentes, otros odorantes y/o adyuvantes, y similares.

Los compuestos de fórmula (I) se combinan con numerosos materiales conocidos naturales o sintéticos de fragancias, sabores y/o desodorizantes/enmascarantes, por lo que la gama de ingredientes naturales puede abarcar no sólo componentes fácilmente volátiles sino también semivolátiles y ligeramente volátiles y la gama de ingredientes sintéticos puede abarcar representantes de muchas clases de sustancias, como se describe en Steffen Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, vol. 1&2, Montclair, N.J., 1969; Steffen Arctander, *Perfume and Flavor Materials of Natural Origin*, Elizabeth, N.J., 1960 o Horst Surburg, Johannes Panten, *Common Fragrance and Flavor Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2016 y como será evidente en la siguiente recopilación no limitativa: Productos naturales como: aceite de deajowan, aceite de amyris, aceite de armoise, aceite de artemisia, aceite de albahaca, absoluto de cera de abejas, aceite de bergamota, aceite de alquitrán de abedul, aceite de pimienta negra, oleorresina de pimienta negra, aceite de alcanfor, aceite de cananga, aceite de alcaravea, aceite de cardamomo, aceite de semilla de zanahoria, absoluto de castoreo, aceite de hoja de cedro, aceite de madera de cedro, aceite de semilla de apio, aceite de manzanilla, aceite de corteza de canela, aceite de hoja de canela, absoluto de jara, aceite de jara, aceite de citronela, terpenos de citronela, aceite de salvia, aceite de clavo rectificado, aceite de coñac blanco, aceite de semilla de cilantro, aceite de semilla de comino, aceite de ciprés, aceite de davana, aceite de semilla de eneldo, aceite de elemi, resinoide de elemi, aceite de eucalipto, aceite de aguja de abeto, aceite de gálbano, aceite de geranio, aceite de jengibre indio, aceite de pomelo, aceite de madera de guayaco, bálsamo de gurrjun, absoluto de jazmín, aceite de jatamansi, Aceite de bayas de enebro, aceite de hojas de enebro, aceite de kachur, absoluto de ládano, resinoide de ládano, aceite de lavanda, aceite de limón, terpenos de aceite de limón, aceite de limoncillo, aceite de lima, aceite de litsea cubeba, terpenos de litsea cubeba, resinoide de lobhan choya, aceite de mandarina, aceite de mentha arvensis, aceite de mentha citrata, absoluto de mimosa, resinoide de mirra, aceite de nagarmotha, aceite de nuez moscada, absoluto de musgo de roble, resinoide de musgo de roble, aceite de olíbano, resinoide de olíbano,

- aceite de naranja, aceite de orégano, aceite de palma rosa, aceite de pachulí, aceite de menta, resinoide de bálsamo del Perú, aceite de petitgrain, aceite de agujas de pino, aceite de pimienta rosa, absoluto de rosa, aceite de rosa, aceite de romero, aceite de sándalo, absoluto de algas marinas, aceite de menta verde, aceite de sugandh kokila, aceite de sugandh mantri, aceite de tagete, resinoide de bálsamo de Tolú, absoluto de nardo, aceite de cúrcuma, trementina aceite, aceite de valeriana, aceite de vetiver, terpenos de vetiver.

Materias primas sintéticas por ejemplo:

- Ésteres tales como: Aldehído C16, Amilglicolato de alilo, Caproato de alilo, Ciclohexilpropionato de alilo, Heptoato de alilo, Acetato de fenoxi de alilo, Acetato de amilo iso, Benzoato de amilo, Butirato de amilo, Caproato de amilo, Cinamato de amilo, Isovalerato de amilo, Acetato de fenilo de amilo, Propionato de amilo, Salicilato de amilo iso, Acetato de amiris, Acetato de anisilo, Acetato de bencilo, Benzoato de bencilo, Butirato de bencilo, Cinamato de bencilo, Formiato de bencilo, Isobutirato de bencilo, Isoeugenol de bencilo, Propionato de bencilo, Salicilato de bencilo, Tiglato de bencilo, Acetato de butilo, Butirato de butilo, Lactato de butirilo de butilo, Acetato de cariofileno, Acetato de cedril, Acetato de cinamilo, Butirato de cinamilo, Acetato de cis-3-hexenilo, Cis-3-hexenilo benzoato, caproato de cis-3-hexenilo, formato de cis-3-hexenilo, isobutirato de cis-3-hexenilo, butirato de cis-3-hexenil-2-metilo, propionato de cis-3-hexenilo, salicilato de cis-3-hexenilo, tiglato de cis-3-hexenilo, acetato de citronelilo, butirato de citronelilo, formato de citronelilo, isobutirato de citronelilo, propionato de citronelilo, tiglato de citronelilo, ciclabuto, ciclogalbanato, acetato de ciclohexiletilo, acetato de decilo, ftalato de dibutilo, malonato de dietilo, ftalato de dietilo, acetato de dihidromircenilo, acetato de dimetil octanilo, acetato de dimetil fenil etil carbinilo, adipato de dioctilo, ftalato de dioctilo, acetato de dimetil bencil carbinilo, acetato de dimetil bencil Butirato de carbinilo, acetato de linalilo de etilo, butirato de 2-metilo de etilo, propionato de 3-fenilo de etilo, acetato de etilo, acetoacetato de etilo, benzoato de etilo, butirato de etilo, caprato de etilo, caproato de etilo, caprilato de etilo, cinamato de etilo, heptoato de etilo, acetato de hexilo de etilo, isobutirato de etilo, laurato de etilo, pelargonato de etilo, fenoxiacetato de etilo, acetato de fenilo de etilo, glicidato de fenilo de etilo, propionato de etilo, safranato de etilo, salicilato de etilo, valerato de etilo, acetato de eugenilo, evernyl, acetato de fenquilo, Floramat, Frescolat ML, fructona, fruitato, acetato de geranilo, butirato de geranilo, formato de geranilo, propionato de geranilo, tiglato de geranilo, Givescione, acetato de guaiol, hedionato, hediona, helvetolida, herbanato, acetato de hexilo, benzoato de hexilo, butirato de n-hexilo, caproato de hexilo, isobutirato de hexilo, propionato de hexilo, salicilato de hexilo, acetato de isobornilo, acetato de isobutilo, acetato de fenilo de isobutilo, salicilato de isobutilo, acetato de isoeugenilo, acetato de isononilo, isopentirato, butirato de 2-metilo de isopropilo, miristato de isopropilo, jasmonilo, lifarome, acetato de linalilo, mahagonato, manzanato, acetato de mentanilo, acetato de mentilo, benzoato de metilo, acetato de 2-metilbutilo, manzanilla de metilo, cinamato de metilo, ciclogeranato de metilo, carbonato de heptina de metilo, laurato de metilo, carbonato de octina de metilo, acetato de fenilo de metilo, salicilato, butirato de metil-2-metilo, neofoliona, acetato de nopilo, acetato de octenilo, acetato de octilo, isobutirato de octilo, acetato de para-cresilo, isobutirato de para-cresilo, acetato de para-cresilo fenilo, éster de pera, Peranat, isobutirato de fenoxietilo, acetato de feniletilo, butirato de feniletilo, formiato de feniletilo, isobutirato de feniletilo, acetato de feniletilo fenilo, propionato de feniletilo, salicilato de feniletilo, tiglato de feniletilo, isobutirato de fenilpropilo, acetato de prenilo, romandolida, sagecete, acetato de estiralilo, propionato de estiralilo, tangerinol, acetato de terpinilo, thesaron, acetato de trans-2-hexenilo, tropicod, verdor, acetato de verdilo, propionato de verdilo, vertenex, acetato de vetikol, acetato de vetiverilo, yasmolys.

- Lactonas tales como: Ambrettolida, Arova N, Celerix, Decalactona delta, Decalactona gamma, Dodecalactona delta, Dodecalactona gamma, Brasilato de etileno, Exaltolida, Heptalactona gamma, Hexalactona delta, Hexalactona gamma, Metil laitona, Metil octalactona, Nonalactona delta, Nonalactona gamma, Octahidroocumarina, Octalactona delta, Octalactona gamma, Rootilona, Silvanona supra, Undecalactona delta, Undecalactona gamma, Valerolactona gamma, 10-OxaHexaDecanolida (almizcle OHD), Cumarina, Habanolida, Jasmolactona.

- Aldehídos tales como: acetaldehído, adoxal, aldehído C10, aldehído C11 iso, aldehído C11 moa, aldehído C11 undecilénico, aldehído C11 undecílico, aldehído C12 láurico, aldehído C12 MNA, anisaldehído, amil cinnamalaldehído, benzaldehído, Bourgeonal, camfolenalaldehído, cantonal, cetonal, aldehído cinámico, cis-4-decenal, cis-6-nonenal, citral, citronelal, citronelil oxiacetaldehído, cocal, cuminalaldehído, curgix, ciclal C, aldehído ciclamen, ciclomiral, ciclovertal, decenal-9, dupical, empetal, etil vainillina, floralozona, florhidral, geraldéhído, helional, heliotropin, heptanal, hexanal, hexil cinnamalaldehído, hivernal neo, hidratropaldehído, hidroxicitronellal, aldehído intreleven, isobutavan, isociclocitral, isovaleralaldehído, lialil, limonenal, maceal, mefranal, melonal, metil cinnamalaldehído, trans-2, cis-6-nonadienal, nonanal, octanal, oncidal, para toli aldehído, fenil acetaldehído, fenil propil aldehído, preciclomona B, safranil, salicilaldehído, scentenal, aldehído siringa, trans-4-decenal, trans-2-dodecenal, trans-2-hexenal, trans-2-nonenal, trifernal, vainillina, veratralaldehído, vernalaldehído

- Cetonas tales como: Acetanisol, Acetoína, Acetofenona, Aldron, Allyl ionone, Benzofenona, Benzyl acetona, Calone, Alcanfor, Carvona d-, Carvona 1-, Cashmeran, Cedryl methyl ketone, Cepionate, Claritone, Cosmone, Crysolide, Cyclozene, Damascenone, Damascene alpha, Damascene beta, Damascene delta, Damascene gamma, Diacetyl, Dihydro beta ionone, Dihydro isojasmonate, Dimethyl octenone, Dynascone, Ethyl amil

- ketone, Ethyl maltol, Fenchone, Filbertone, Geranyl acetona, Globanone, Heptil cyclopentanone, Ionone alpha, Ionone beta, Ionone pure, Iriswood, Irone alpha, Iso E Super, Isofenchone, Isojasnone T, Isolone K, Isomentona, Isoforona, Jasmone cis-, Kambernoir, Kephali, Koavone, Lavendinal, Maltol, Mentona, Metil acetofenona, Metil amil cetona, Metil heptenona, Metil hexil cetona, Metil ionona gamma, Metil naftil cetona
- 5 beta, Metil nonil cetona, Muscenona, Muscone, Nectaryl, Orinox, Cetona OTBC, Para tercbutilciclohexanona, Patchwood, Phantolid, Pharaone, Piperitone, Plicatone, Cetona de frambuesa, Metil éter de cetona de frambuesa, Safraleine, Espirogalbanona pura, Tonalid, Trimofix O, Veloutone, Vetikon.
- Alcoholes tales como: Alcohol oxo C13, núcleo de ámbar, Ambermax, ambrinol, amil vinil carbinol, alcohol
- 10 anísico, bacdanol, alcohol bencílico, butanol, cristales de cedrol, alcohol cinámico, citronelol, coronol, decanol, dimetil bencil carbinol, dimetil octanol, dimetil fenil etil carbinol, dimetol, fencol, hexanol, isoborneol, isobromo ciclohexanol, javanol, keflorol, kohinool, alcohol laurílico, liliflore, óxido de linalol, mayol, mentol, norlimbanol, octanol, osyrol, para terbutilciclohexanol, fenoxanol, fenoxietanol, alcohol feniletílico, alcohol fenilpropílico, propilenglicol, rosafeno, glicol rosa, alcohol estiralílico, tricloclodecano dimetanol, tetrahydro linalol, Tetrahydro
- 15 mircenol, Timberol, Undecavertol, Cis-3-hexenol, Citronelol laevo, Ciclofloranol, Dihidrolinalol, Dihidromircenol, Dimircetol, Ebanol, Geraniol, Isopulegol, Linalool, Nerol, Nerolidol, Nonadien-ol trans-2 cis-6, Polysantol, Rosalva, Sandalmysore core, Sandalore, Terpinen-4-ol, Terpeneol, Trans-2-hexenol.
- Fenoles tales como: Butilhidroxianisol, Dihidroeugenol, Dimetilhidroquinona, Dimetilresorcinol, Eugenol puro,
- 20 Guayacol, Isoeugenol, Metacresol, Metildiantilis, Paracresol, Propenilguaetol, Timol, Ultravanil.
- Éteres tales como: ambroxano, anetol, antera, éter isoamílico de bencilo, éter isopropílico de bencilo, isovalerato de bencilo, boisis, cedramber, cetalo, decil metil éter, éter de dibencilo, óxido de rosa dihidro,
- 25 hidroquinona de dimetilo, resorcinol de dimetilo, óxido de difenilo, doremox, estragol, linalol de etilo, eucaliptol, galaxolida, girano, herbavert, óxido de cal, madrox, metil isoeugenol, naftil isobutil éter beta, óxido de nerol, nerolin bromelia, para cresil butil éter, para cresil metil éter, petiole, fenil etil metil éter, rubafurano, óxido de rosa, rosirano, trisamber, vetylbois K, yara yara
- Acetales como: Acetal CD, Acetal R, Amberketal, Boisambrene forte, Citrathal, 1,1-Diethoxyethane,
- 30 Emeraldine, Freshopal, Herboxane, Indoflor, Jacinthaflo, Magnolan, Spirambrene, Viridine, Elintaal, Glycolieral, Karanal, Metil pamplemousse, Hidrocarburos como: Bisaboleno, Canfeno, Careno delta 3, Cariofileno, Cedreno, Cimeno para, Dipenteno, Difenilmetano, Isolongifoleno, Limoneno d-, Longifoleno, Mirceno, Naftaleno, Ocimeno, Pineno alfa, Pineno beta, Estireno, Terpineno gamma, Terpinoleno, 1,3,5-Undecatrieno, Verdoracina.
- 35 Compuestos de azufre tales como: Corps cassis, Sulfuro de dibutilo, Sulfuro de dimetilo, Exovert, Tiol de pomelo, Oxano, Ribes mercaptano, Sulfurol, Tiocineol.
- Nitrilos tales como: nitrilo cinamilo, nitrilo citronelilo, citronitrilo, clonal, nitrilo comino, hexil ciclopentanona,
- 40 irisnitrilo, limonilo, peonilo, nitrilo tridecilo, nitrilo agrumen, n-decilo nitrilo.
- Oximas tales como: Buccoxima, Labienoxima, Estemona.
- Heterociclos de nitrógeno tales como: 2-acetilpirazina, 2-acetilpiridina, sec-butilquinolina, Corps racine, 2-etil-
- 45 3,5(o 6)-dimetilpirazina, furfural pirrol, indol, isobutil quinolina, 2-isobutil-3(o 6)-metoxipirazina, isopropil quinolina, Maritima, p-metil quinolina, Skatol, 2,3,5-trimetilpirazina.
- Compuesto nitro tales como: cetona de almizcle.
- 50 Bases de Schiff tales como: Aurantiol, Helianthral, Ligantraal, Verdantiol.
- Otros materiales tales como: acetanilida, gardamida, paradisamida, antranilato de dimetilo, antranilato de metilo, ácido n-butírico, ácido cáprico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido fenilacético, óxido de cariofileno, cedróxido, tobacarol.
- 55 Los compuestos de fórmula (I) se pueden utilizar, por tanto, para la producción de composiciones y, como será evidente a partir de la compilación anterior, una amplia gama de odorantes/fragancias, saborizantes y/o materiales desodorizantes/enmascarantes conocidos. En la producción de tales composiciones, las fragancias, sabores y/o materiales desodorizantes/enmascarantes conocidos mencionados anteriormente se pueden
- 60 utilizar según métodos que son conocidos por el perfumista, tales como, por ejemplo, según W.A. Poucher, Perfumes, Cosmetics and Soaps 2, 7ª Edición, Chapman y Hall, Londres 1974.
- En una realización de la presente invención, la composición de fragancia, sabor y/o desodorante/enmascarante reivindicada comprende además de los éteres alílicos al menos un éster y/o un alcohol, preferiblemente al
- 65 menos una mezcla de éster y alcohol; dichos éster y/o alcohol se seleccionan preferiblemente de la lista definida anteriormente en este documento. En una realización de la presente invención, la composición

odorante reivindicada se caracteriza por un contenido total de o de los compuestos de fórmula (I) junto con el o los ésteres y/o alcoholes que es superior al 25 % en peso, preferiblemente superior al 50 % en peso, por ejemplo superior al 75 % en peso, o incluso superior al 90 % en peso.

- 5 En otra realización de la presente invención, la composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascarante reivindicada comprende además de los éteres alílicos su respectivo alcohol original de fórmula general (II). En una realización de la presente invención, la composición odorante reivindicada se caracteriza por un contenido total de los éteres alílicos de fórmula general (I) junto con su respectivo alcohol parental de fórmula (II) que es superior al 5 % en peso, por ejemplo superior al 25 % en peso, preferiblemente superior al 50 % en peso, por ejemplo superior al 75 % en peso, o incluso superior al 90 % en peso.

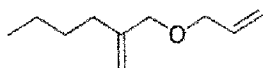
- 15 La divulgación se ilustra además con los siguientes ejemplos, que de ningún modo deben interpretarse como limitativos. Un experto en la materia apreciará fácilmente que los métodos y resultados específicos descritos son meramente ilustrativos.

- Se contemplan todos los estereoisómeros de los compuestos de la presente divulgación, ya sea en mezcla o en forma pura o sustancialmente pura. Los compuestos de la presente descripción pueden tener centros asimétricos en cualquiera de los átomos de carbono, en consecuencia, los compuestos reivindicados pueden existir en formas enantioméricas, o diastereoméricas, o en mezclas de las mismas. Los procesos de preparación pueden utilizar racematos, enantiómeros (puros), mezclas no racémicas de enantiómeros, diastereómeros o mezclas de diastereómeros como materiales de partida. Cuando los productos diastereoméricos o enantioméricos se obtienen como mezclas, se pueden separar mediante métodos convencionales, por ejemplo, separación cromatográfica o cristalización fraccionada o mediante la formación de sales diastereoméricas. Cuando sea necesario, también se puede obtener un enantiómero o diastereómero deseado siguiendo reacciones enantioselectivas o diastereoselectivas apropiadas.

EJEMPLOS

30 EJEMPLO 1:

Síntesis de 2-((aliloxi)metil)hex-1-eno:



35

Etapas 1: Síntesis de 2-metilenhexanal:

- Se añadió hexanal (3,88 kg, 38,7 mol, 1 eq.) a una mezcla de formaldehído acuoso al 37 % (3,78 kg, 46,5 mol, 1,2 eq.), di-*n*-butilamina (252 g, 1,95 mol, 0,05 eq.) y ácido *p*-anísico (295 g, 1,94 mol, 0,05 eq.) a 10-15 °C durante un período de 2 h mientras se agitaba. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 2 h a 50 °C. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a 25 °C, se separó la fase orgánica, se lavó con agua (3 x 2 L) y se secó sobre sulfato de sodio (250 g). El producto bruto se destiló al vacío (45-49 °C/53 mbar) para obtener 2-metilenhexanal (3,98 kg, 91 %) como un líquido incoloro.

- 45 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0,91 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H), 1,30-1,47 (m, 4H), 2,03-2,07 (m, 2H), 4,85-4,86 (m, 1H), 5,00 (m, 1H), 10,05 (s, 1H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 13,6, 22,0, 27,3, 29,9, 133,7, 150,5, 194,5.

50 Etapas 2: Síntesis de 2-metilenhexan-1-ol:

- Se añadió borohidruro de sodio (383 g, 10,1 mol, 272 meq.) a una mezcla de 2-metilenhexanal (4,18 kg, 37,3 mol, 1 eq.) y agua (5,60 L) a 10-15 °C durante un período de 4 h mientras se agitaba. Después la mezcla de reacción se agitó durante 3 h a 25 °C. Posteriormente, la mezcla de reacción se extinguió con cloruro de hidrógeno acuoso al 10% (3 L). La fase orgánica se separó y se lavó sucesivamente con agua (1 x 3 L), carbonato de sodio acuoso al 10% (1 x 3 L) y salmuera (1 x 3 L). La fase orgánica (4,13 kg) se destiló al vacío (52-54 °C/4 mbar) para obtener 2-metilenhexan-1-ol (3,94 kg, 92 %) como un líquido incoloro.

- 60 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0,91 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H), 1,30-1,47 (m, 4H), 2,03-2,07 (m, 3H), 4,05 (s, 2H), 4,85-4,86 (m, 1H), 5,00 (m, 1H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 13,8, 22,6, 32,8, 35,6, 65,4, 108,6, 149,0.

Etapas 3: Síntesis de 2-((aliloxi)metil)hex-1-eno:

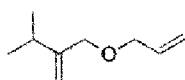
Se añadió hidróxido de potasio en polvo (1,76 kg, 31,4 mol, 1,99 eq.) a una mezcla de 2-metilenhexan-1-ol (1,80 kg, 15,8 mol, 1 eq.) y bromuro de tetra-*n*-butilamonio (255 g, 791 mmol, 0,05 eq.) a 25 °C durante un período de 2 h. Después se añadió cloruro de alilo (3,01 kg, 39,3 mol) a 10-15 °C durante un período de 6 h mientras se agitaba. La mezcla de reacción se agitó a 25 °C durante 16 h. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró a través de un embudo Büchner y el sólido se lavó con metil terc-butil éter (1 L). El filtrado se lavó sucesivamente con agua (2 L), cloruro de hidrógeno acuoso al 5% (300 mL), carbonato de sodio acuoso al 5% (1 L) y salmuera (2 L). Los volátiles se eliminaron a presión reducida (45 °C/133 mbar). El residuo (2,46 kg) se destiló al vacío (34-36 °C/3 mbar) para obtener 2-((aliloxi)metil)hex-1-eno (1,91 kg, 78 %) como un líquido incoloro. Pureza GC 97,5%.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0,91 (t, *J*= 7,2 Hz, 3H), 1,31-1,47 (m, 4H), 2,03-2,07 (m, 2H), 3,91-3,94 (s, 2H), 3,94-3,96 (m, 2H), 4,89 (s, 1H), 5,00 (s, 1H), 5,15-5,19 (m, 1H), 5,25-5,30 (m, 1H), 5,87-5,97 (m, 1H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 12,6, 21,2, 28,5, 31,5, 69,5, 71,7, 109,8, 115,5, 133,5, 145,0.

EJEMPLO 2

Síntesis de 2-((aliloxi)metil)-3-metilbut-1-eno:



Etapas 1: Síntesis de 3-metil-2-metilenbutanal:

Se añadió 3-metilbutanal (391 g, 4,54 mol) a una mezcla de formaldehído acuoso al 37 % (368 g, 4,54 mol), di-*n*-butilamina (30,0 g, 232 mmol) y ácido *p*-anísico (35,0 g, 230 mmol) mientras se agitaba. Luego la mezcla se agitó a 70 °C durante 1 h. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a 20 °C y se añadió bicarbonato de sodio acuoso saturado. La fase orgánica se separó y el producto bruto se purificó por destilación (105-106 °C, 1 bar) para obtener 3-metil-2-metilenbutanal (53 g, 13 %) como un líquido incoloro.

Etapas 2: Síntesis de 3-metil-2-metilenbutan-1-ol:

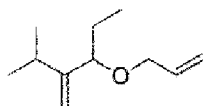
Se añadió borohidruro de sodio (800 mg, 21,1 mmol) en apries a una mezcla de 3-metil-2-metilenbutanal (5,00 g, 50,9 mmol) en diclorometano (3 mL) y metanol (6 mL) a 0 °C mientras se agitaba. Después, la mezcla de reacción se agitó a 0 °C durante 15 min., seguido de agitación a 20 °C durante 2 h. Posteriormente, se añadió cloruro de hidrógeno acuoso 2 M hasta que desapareció la formación de gas. Después, se añadió cloruro de sodio (2,40 g, 40,8 mmol). La mezcla se diluyó con agua y se extrajo con metil terc-butil éter. La fase orgánica se separó, se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato de sodio y los volátiles se eliminaron a presión reducida (50 °C, 400 mbar). El residuo se destiló mediante destilación bulbo a bulbo para obtener 3-metil-2-metilenbutan-1-ol (2,4 g, 48%) como un líquido incoloro.

Etapas 3: Síntesis de 2-((aliloxi)metil)-3-metilbut-1-eno:

Se añadió en porciones una suspensión de hidruro de sodio al 60% en aceite mineral (3,00 g, 75,0 mmol) a una solución de 3-metil-2-metilenbutan-1-ol (5,00 g, 49,9 mmol) en tetrahidrofurano (50 mL) a 4 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Después se añadió bromuro de alilo (12,1 g, 100 mmol) a 4 °C. La mezcla de reacción se agitó a 20 °C durante 3 días. Después se añadió isopropanol (10 mL) seguido de agua (10 mL). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo con metil terc-butil éter (3 x). Las fases orgánicas se combinaron y los volátiles se eliminaron a presión reducida (50 °C, 6 mbar). El residuo (6,00 g) se purificó por destilación bulbo a bulbo (110 °C, 6 mbar) para proporcionar 2-((aliloxi)metil)-3-metilbut-1-eno (1,40 g, 20 %) como un líquido incoloro.

EJEMPLO 3:

Síntesis de 4-(aliloxi)-2-metil-3-metilenhexano:



Etapas 1: Síntesis de 3-metil-2-metilenbutanal:

Se añadió 3-metilbutanal (200 g, 2,32 mol, 1 eq.) a una mezcla de formaldehído acuoso al 37 % (207 g, 2,55

mol, 1,1 eq.), di-*n*-butilamina (15,0 g, 116 mmol, 0,05 eq.) y ácido p-anísico (17,6 g, 116 mmol, 0,05 eq.) a 25 °C durante un período de 2 h y después la mezcla de reacción se calentó a 70 °C durante 4 h. La mezcla de reacción se enfrió a 25 °C y la fase orgánica se separó, se lavó con agua (3 x 100 mL) y se secó sobre sulfato de sodio (100 g). La mezcla bruta se destiló al vacío (42-45 °C/100 mbar) para obtener 3-metil-2-metilenbutanal (167 g, 73 %) como un líquido incoloro.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 1,01 (d, *J* = 7,2 Hz, 6H), 2,69-2,76 (m, 1H), 5,89 (s, 1H), 6,18 (d, *J* = 0,8 Hz, 1H), 9,46 (s, 1H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 20,2, 24,2, 131,1, 155,6, 193,5.

Etapas 2: Síntesis de 5-metil-4-metilenhexan-3-ol:

Se añadió una solución de 3-metil-2-metilenbutanal (100 g, 1,01 mol, 1 eq.) en tetrahidrofurano (500 mL) a una solución preenfriada (-5 °C) de cloruro de etilmagnesio 2M en tetrahidrofurano (611 g, 1,22 mol, 1,21 eq.) a 5 °C durante un período de 2 h mientras se agitaba. La mezcla de reacción se calentó a 25 °C durante 3 h y después se agitó a 25 °C durante 4 h. Posteriormente, se añadió cloruro de amonio acuoso al 40% (250 mL) seguido de metil terc-butil éter (300 mL) mientras se agitaba. Después, se separó la fase orgánica y se extrajo la fase acuosa con metil terc-butil éter (1 x 300 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera (100 mL) y se secaron sobre sulfato de sodio (100 g). Los volátiles se eliminaron a presión reducida y el residuo se destiló al vacío (45-50 °C/7-10 mbar) para obtener 5-metil-4-metilenhexan-3-ol (70,5 g, 54%) como un líquido incoloro.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0,85 (t, *J* = 7,6 Hz, 3H), 0,96 (d, *J* = 5,6 Hz, 3H), 1,01 (d, *J* = 7,2 Hz, 3H), 1,43-1,63 (m, 2H), 2,16-2,23 (m, 2H), 3,94-3,97 (m, 1H), 4,84 (s, 1H), 4,95 (s, 1H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 8,3, 20,8, 20,9, 26,4, 28,3, 73,5, 105,3, 156,5.

Etapas 3: Síntesis de 4-(aliloxi)-2-metil-3-metilenhexano:

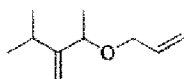
Se añadió hidróxido de potasio en polvo (131 g, 2,33 mol, 2 eq.) a una mezcla de 5-metil-4-metilenhexan-3-ol (150 g, 1,17 mol, 1 eq.) y bromuro de tetra-*n*-butilamonio (18,7 g, 58,0 mmol, 50 meq.) a 25 °C durante un período de 1 h mientras se agitaba. Después se añadió cloruro de alilo (224 g, 2,93 mol, 2,5 eq.) a 25-35 °C durante un período de 2 h. La mezcla de reacción se agitó a 25 °C durante 16 h. Posteriormente, se añadió agua (300 mL) seguido de metil terc-butil éter (300 mL). La fase orgánica se separó, se lavó con agua (3 x 300 mL) y se secó sobre sulfato de sodio (100 g). Los compuestos volátiles se eliminaron a presión reducida. El residuo se destiló al vacío (52-59 °C/7-13 mbar) para obtener 4-(aliloxi)-2-metil-3-metilenhexano (78,7 g, 40,0 %) como un líquido incoloro. Pureza GC = 96%.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0,82 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H), 0,96 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H), 1,00 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H), 1,47-1,54 (m, 2H), 2,13-2,20 (m, 1H), 3,53 (t, *J* = 6,8 Hz, 1H), 3,65-3,71 (m, 1H), 3,89-3,94 (m, 1H), 4,90 (s, 2H), 5,05-5,08 (m, 1H), 5,15-5,21 (m, 1H), 5,78-5,84 (m, 1H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 9,2, 21,6, 22,7, 26,0, 28,2, 68,0, 83,2, 108,6, 115,2, 134,3, 154,5.

EJEMPLO 4

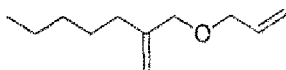
Síntesis de 2-(aliloxi)-4-metil-3-metilenpentano



El 2-(aliloxi)-4-metil-3-metilenpentano se prepara siguiendo etapas de proceso similares a los del ejemplo 3. Para la etapa 2, se utilizó MeMgCl en lugar de EtMgCl. Rendimiento 28%

EJEMPLO 5

Síntesis de 2-((aliloxi)metil)hept-1-eno



El 2-((aliloxi)metil)hept-1-eno se prepara según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Rendimiento 51%.

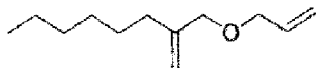
^1H RMN (600 MHz, CDCl_3): δ 0,89 (t ancho, $J = 7,0$ Hz, 3H), 1,26-1,35 (m, 4H), 1,45 (quint, $J = 7,4$ Hz, 2H), 2,05 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 3,92 (s, 2H), 3,96 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H), 4,90 (s, 1H), 5,01 (s, 1H), 5,18 (d, $J = 10,4$ Hz, 1H), 5,28 (br. d, $J = 17,2$ Hz, 1H), 5,92 (ddt, $J = 17,1, 10,8, 5,6$ Hz, 1H).

5 ^{13}C RMN (600 MHz, CDCl_3): δ 14,1, 22,6, 27,3, 31,6, 33,1, 70,9, 73,0, 111,1, 116,8, 134,9, 146,3.

EJEMPLO 6

Síntesis de 2-((aliloxi)metil)oct-1-eno

10



Se prepara 2-((aliloxi)metil)oct-1-eno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Rendimiento 54%.

15 ^1H RMN (600 MHz, CDCl_3): δ 0,89 (t ancho, $J = 6,9$ Hz, 3H), 1,29-1,47 (m, 6H), 1,44 (quint, $J = 7,7$ Hz, 2H), 2,05 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 3,92 (s, 2H), 3,96 (br. d, $J = 5,6$ Hz, 2H), 4,90 (s, 1H), 5,00 (s, 1H), 5,18 (dd, $J = 10,4, 1,5$ Hz, 1H), 5,28 (br. dd, $J = 17,2, 1,7$ Hz, 1H), 5,89-5,96 (m, 1H).

^{13}C RMN (600 MHz, CDCl_3): δ 14,1, 22,6, 27,6, 31,8, 33,2, 70,9, 73,0, 111,1, 116,8, 134,9, 146,3.

20

EJEMPLO 7

Síntesis de 2-((aliloxi)metil)undec-1-eno



25

Etapas 1: Síntesis de 2-metilen-1-undecanal:

Se añadió undecanal (1,70 kg, 10,0 mol) a una mezcla de formaldehído acuoso al 37% (892 g, 11 mol), dietanolamina (137 g, 1,30 mol) y ácido bórico (8,11 g, 130 mmol). Se agitó la mezcla a 80 °C durante 6 h. Después la mezcla se enfrió a 20 °C y se lavó con ácido clorhídrico acuoso 2 M (80 mL), hidrogenocarbonato de sodio acuoso (80 mL) y salmuera (80 mL). El producto bruto se purificó por destilación al vacío (56-70 °C/1 mbar) para obtener 2-metilen-1-undecanal (1,50 kg, 82 %) como un líquido incoloro. Etapa 3: Se prepara 2-((aliloxi)metil)undec-1-eno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Rendimiento 61%.

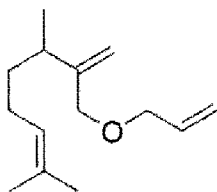
35

^1H RMN (600 MHz, CDCl_3): δ 0,89 (t ancho, $J = 7,0$ Hz, 3H), 1,20-1,35 (m, 12H), 1,40-1,50 (m, 2H), 2,05 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 3,91 (s, 2H), 3,96 (d, $J = 5,6$ Hz, 2H), 4,89 (s, 1H), 5,00 (s, 1H), 5,23 (br. ddd, $J = 13,8, 11,8, 1,5$ Hz, 2H), 5,89-5,96 (m, 1H).

40 ^{13}C RMN (600 MHz, CDCl_3): δ 14,1, 22,7, 27,6, 29,3, 29,4, 29,5, 29,6, 31,9, 33,2, 70,9, 73,1, 111,1, 116,8, 134,9, 146,4.

EJEMPLO 8

45 Síntesis de 2-((aliloxi)metil)-3,7-dimetilocta-1,6-dieno



Etapas 1: Síntesis de 3,7-dimetil-2-metilenoct-6-enal:

50

Se añadió citrónelal (344 g, 2,23 mol) a la mezcla de paraformaldehído (87,0 g, 2,90 mol), dietanolamina (16,4 g, 16,0 mmol) y ácido benzoico (19,1 g, 16,0 mmol) mientras se agitaba. Después se agitó la mezcla a 90 °C durante 6 h. Posteriormente, se añadió salmuera y se separó la fase orgánica para obtener el 3,7-dimetil-2-metilenoct-6-enal bruto (398 g, 92%).

55

Etapas 2 y 3: se realizan como en el ejemplo 5.

- ¹H RMN (600 MHz, CDCl₃): δ 1,05 (d, J = 6,9 Hz, 3H), 1,30-1,53 (m, 2H), 1,59 (s, 3H), 1,68 (s, 3H), 1,95 (br. q, J = 7,5 Hz, 2H), 2,19 (sexto, J = 6,9 Hz, 1H), 3,94 (s, 2H), 3,97 (d, J = 5,5 Hz, 2H), 4,91 (s, 1H), 5,05 (d, J = 1,4 Hz, 1H), 5,09 (br. t, J = 5,8 Hz, 1H), 5,18 (br. dd, J = 10,4, 1,4 Hz, 1H), 5,28 (br. dd, J = 17,2, 1,6 Hz, 1H), 5,89-5,96 (m, 1H). ¹³C RMN (600 MHz, CDCl₃): δ 17,7, 19,9, 25,7, 25,9, 35,7, 36,5, 71,0, 72,0, 110,0, 116,8, 124,6, 131,4, 134,9, 150,9.

Las propiedades olfativas de los compuestos anteriores se dan en la siguiente tabla.

Compuestos de Fórmula (I)	Notas olfativas
Ejemplo 1: R ₁ = n-Bu, R ₂ = H	muy difusivo, verde, afrutado, pera.
Ejemplo 2: R ₁ = i-Pr, R ₂ = H	difusivo, herbáceo, tomillo, ligeramente dulce, alcanforado, fenólico
Ejemplo 3: R ₁ = i-Pr, R ₂ = Et	difusivo, ligeramente refrescante, menta/verde/hierbas
Ejemplo 4: R ₁ = i-Pr, R ₂ = Me	difusivo, conífero, afrutado, ligeramente dulce
Ejemplo 5: R ₁ = n-Pentyl, R ₂ = H	afrutado, floral, verde/herbal
Ejemplo 6: R ₁ = n-Hex, R ₂ = H	Afrutado, pera, ceroso, verde, muy natural, ligeramente dulce, pera conferencia madura
Ejemplo 7: R ₁ = n-C ₉ H ₁₉ , R ₂ = H	Afrutado, tutti frutti, cítrico, dulce, ligeramente seco y graso
Ejemplo 8: 2-((aliloxi)metil)-3,7-dimetilocta-1,6-dieno	Etéreo, verde, ligeramente floral, afrutado, pera, dirección éster de pera.

- La divulgación se ilustra además con los siguientes ejemplos, que de ningún modo deben interpretarse como limitativos. Un experto en la materia apreciará fácilmente que los métodos y resultados específicos descritos son meramente ilustrativos.

EJEMPLOS 9 a 11

- En los siguientes ejemplos 9 a 11, el compuesto del ejemplo 1 se incluyó en 3 composiciones diferentes. Se realizaron evaluaciones olfativas de un gel de ducha, dosificado al 0,3% en peso de composición de perfume.

Ejemplos 9 y comparativo 9 - Composición picante:

	Ej. C9	Ej. 9
	Partes	Partes
Aceite de clavo rectificado	315	315
Aldehído cinámico	280	280
Nitrilo cinámico	200	200
Terpenos de Litsca Cubeba	70	70
Aceite de nuez moscada	15	15
Benzaldehído	12	12
Etilmaltol	5	5
Metil octalactona PFW	3	3
Compuesto del ejemplo 1	0	30
DPG	100	70
Partes totales	1000	1000

- La adición de 3,0 % en peso del compuesto del ejemplo 1 hizo que la composición picante fuera significativamente más eficaz y difusiva, acentuando el carácter natural de la canela y redondeando el aspecto áspero del nitrilo. Adicionalmente, se introdujo un carácter fresco y afrutado que integró los diversos caracteres especiados de la mezcla.

Ejemplos 10 y ejemplo comparativo 10 - Composición de Fougere :

	Ej. C10	Ej. 10
	Partes	Partes
Alcohol feniletílico	270	270
Geraniol 80/20	190	190
Kflorol 90 PFW	150	150
Tonalid PFW	80	80
Cumarina	75	75
Aceite de Lavandina Grosso	70	70
Acetato de bencilo	55	55
Verotyl PFW	10	10
Compuesto del ejemplo 1	0	5

DPG	100	95
Total	1000	1000

- 5 Añadir solo 0,5 % en peso del compuesto del ejemplo 1 a la composición de fougere mejoró el rendimiento y la difusividad de la composición, mezclándose perfectamente para suavizar el carácter alcanforado del aceite de Lavandin Grosso. La complejidad de la composición ha aumentado significativamente. Si bien el carácter afrutado/verde del objetivo no era específicamente evidente, la frescura y la impresión "limpia" de la composición se vieron enormemente mejoradas.

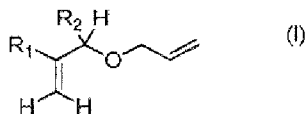
Ejemplos 11 y ejemplo comparativo 11 - Composición de cítricos:

	Ej. C11	Ej. 11
	Partes	Partes
Aceite de naranja prensado en frío	560	560
Terpenos de Litsca Cubeba	180	180
Nitrilo citronelilo	64	64
acetato de ciclohexilo para-butílico terciario	50	50
Aldehído C10	40	40
Etilmaltol	2,5	2,5
Trans-2-dodecenal	2	2
delta Damascona	1,5	1,5
Compuesto del ejemplo 1	0	30
DPG	100	70
Total	1000	1000

- 10 Una "sobredosis" de 3,0% en peso del compuesto del ejemplo 1 cambia significativamente el perfil olfativo de la composición, transformándolo de un carácter de naranja/limón a un sabor a lima verde amarga, direccionalmente a hoja de lima kaffir con aspectos de pomelo. Adicionalmente, el rendimiento de la ya fuerte composición aumentó significativamente y de manera inesperada, con el carácter verde del objetivo
- 15 interactuando sinérgicamente con el trans-2-dodecenal y los terpenos de Litsea Cubeba.

REIVINDICACIONES

1. Composición de fragancia, sabor y/o desodorizante/enmascarante que comprende al menos un 3-(aliloxi)propeno 2- y/o 3-sustituido de fórmula (I)



en donde R₁ es un grupo alquilo que tiene 4 átomos de carbono y R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 5 átomos de carbono,

con la condición de que cuando R₂ es hidrógeno, R₁ no puede ser terc-butilo.

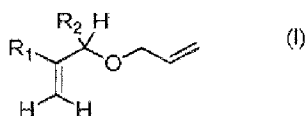
2. Composición de fragancia, aromatizante y/o desodorizante/enmascarante según la reivindicación 1, en donde el compuesto de fórmula (I) es 2-((aliloxi)metil)hex-1-eno.

3. Composiciones aromáticas, aromatizantes y/o desodorizantes/enmascarantes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el contenido del compuesto de fórmula (I) está comprendido entre 0,0001 y 95% en peso.

4. Composiciones aromáticas, aromatizantes y/o desodorizantes/enmascarantes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos un éster y/o un alcohol, preferiblemente al menos una mezcla de éster y alcohol.

5. Composiciones aromáticas, aromatizantes y/o desodorizantes/enmascarantes según la reivindicación 4, en donde el contenido total del o de los compuestos de fórmula (I) junto con el o los ésteres y/o alcoholes es superior al 25% en peso, preferiblemente superior al 50% en peso, por ejemplo superior al 75% en peso, o incluso superior al 90% en peso.

6. Compuesto de fórmula (I) útil en una composición aromatizante, saborizante y/o desodorizante/enmascarante



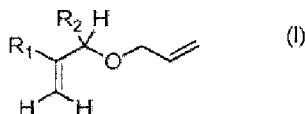
en donde R₁ es un grupo alquilo que tiene 4 átomos de carbono y R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 5 átomos de carbono,

con la condición de que cuando R₂ es hidrógeno, R₁ no puede ser terc-butilo.

7. Compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 6, en donde dicho compuesto de fórmula (I) es 2-((aliloxi)metil)hex-1-eno.

8. Uso de una composición aromatizante, saborizante y/o desodorizante/enmascarante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en un producto perfumado o saborizado.

9. Uso de un compuesto de fórmula (I)



en donde R₁ es un grupo alquilo que tiene hasta 9 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene hasta 9 átomos de carbono y R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 5 átomos de carbono en un producto perfumado o saborizado.