

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES 11 NUMERO 10 A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos suministrados en el presente descripción y según el tenido de la Memoria adjunta.

475008  
1 DIC 1978

(Ref. 6510/162)

**PATENTE DE INVENCION**

10 PRIORIDADES: 11 NUMERO	12 FECHA	13 PAIS
78670 11175/78	12 Diciembre 1977 30 Octubre 1978	Luxemburgo Suiza

14 FECHA DE PUBLICIDAD	15 CLASIFICACION INTERNACIONAL	16 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Cote A61K C11B	

17 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DERIVADOS DE 1-ACETOXI-1-METIL-CICLOHEXANO".

18 SOLICITANTE (S)

L. GIVAUDAN & CIE., Société Anonyme

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1214 Vernier, GENEVE (Suiza)

19 INVENTOR (ES)

Daniel Helmlinger y Peter Naegeli.

20 TITULAR (ES)

L. GIVAUDAN & CIE., Société Anonyme

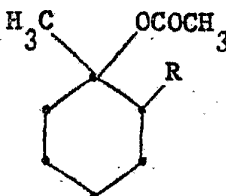
21 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a nuevos odorantes, o sea compuestos de la fórmula general

5



10

(I)

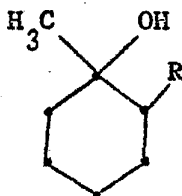
en donde

R representa butilo secundario, butilo terciario o ciclohexilo.

15

El invento se refiere también a un procedimiento para la preparación de estos nuevos compuestos de la fórmula I. Este se caracteriza porque se trata un compuesto de la fórmula general

20



(II)

25

en donde

R tiene el significado antes indicado, con un agente acetilante.

30

La esterificación de los alcoholes II se lleva a cabo, de preferencia, utilizando los haluros de acetilo. La reacción se lleva a cabo, ventajosamente en presencia de aminas terciarias, tal como piridina

dimetilanilina, o en presencia de acetatos de metal alcali  
no o acetatos de metal alcalinotérreo, o en presencia de  
otras bases. Se prefiere la piridina y la dimetilanili-  
na.

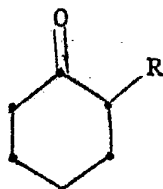
5 Sin embargo, la reacción puede llevarse a cabo  
también utilizando el anhídrido de ácido; así pues los  
acetatos I son obtenibles mediante reacción de II con an-  
hídrido de ácido acético a temperaturas comprendidas en-  
tre 0 y 30°C, con tiempos de reacción de 2-5 días, utili-  
10 zando cantidades catalíticas de ácido fosfórico o cual-  
quiera de los catalizadores habituales; sin embargo la  
esterificación puede llevarse a cabo también utilizando  
el anhídrido de ácido a la temperatura de reflujo (o, ge-  
neralmente, entre alrededor de 20 y 140°), de ser apropiado  
15 con la adición de una sal de metal alcalino de ácido acé-  
tico; el tiempo de reacción puede ser de, por ejemplo,  
2-30 horas. Evidentemente el tiempo de la reacción va-  
ría dependiendo de la naturaleza de los reactivos utiliza-  
dos. Las reacciones puede llevarse a cabo, en cada caso,  
20 con la ayuda de disolventes, tal como aromáticos, por ejem-  
plo benceno o tolueno, o alifáticos, por ejemplo hexano o  
heptano, o alifáticos clorados. Por último una amina ter-  
ciaria puede servir también como el disolvente.

Los ésteres I se purifican, ventajosamente, me-  
25 diante destilación bajo presión reducida; éstos son liqui-  
dos que van de incoloros a ligeramente amarillentos o sus-  
tancias cristalinas de bajo punto de fusión, y son insolu-  
bles en agua pero solubles en disolventes orgánicos, tal  
como, por ejemplo, alcoholes, éteres, cetonas, ésteres,  
30 hidrocarburos e hidrocarburos halogenados.

Los compuestos de la fórmula general II que sir

ven como materiales de partida para el procedimiento de conformidad con el invento son nuevos y constituyen también el objeto del presente invento; pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula general

5



10

(III)

en donde

R tiene el significado antes indicado, con un compuesto organometálico de la fórmula general

15



IV

en donde

M representa un metal alcalino o el grupo  $MgX$ , en donde X es halógeno.

20

Se prefiere la reacción de la cetona con el compuesto de Grignard apropiado. Con respecto a los disolventes, la temperatura de reacción y las cantidades de reactivos que han de utilizarse pueden seguirse las guías de la literatura.

25

En el caso del compuesto de Grignard la reacción se llevará a cabo, por ejemplo, en disolventes tal como éteres, como éter dietílico, tetrahidrofurano, etc., o en hidrocarburos con la adición de éteres, y a temperaturas de (preferentemente) 0°C a 50°C.

30

Normalmente el compuesto de Grignard y la cetona se utilizarán en cantidades estequiométricas, si bien,

por ejemplo, un exceso de hasta el 20% de compuesto Grignard o cetona no afecta adversamente el curso de la reacción.

5 En el caso de los compuestos de metil-metal es ventajoso utilizar la solución usual de metil-litio en eter dietílico a una temperatura comprendida entre  $-75^{\circ}\text{C}$  y alrededor de  $35^{\circ}\text{C}$ , de preferencia a  $-35^{\circ}\text{C}$  y la temperatura del ambiente.

10 Los alcoholes II pueden purificarse, por ejemplo, mediante destilación bajo presión reducida (aproximadamente 0,1-5 mm de Hg). Estos son líquidos que van de incoloro a amarillo pálido y son insolubles en agua pero solubles en alcoholes, cetonas, éteres, ésteres e hidrocarburos.

15 Los ésteres I [asi como los alcoholes II] del presente invento se encuentran como estereoisómeros cis-trans y las características odorantes de estos isómeros son algo distintas. Los isómeros pueden separarse siguiendo los métodos habituales conocidos para la separación de estos estereoisómeros. Se ha encontrado que la destilación fraccionada de los alcoholes correspondientes bajo presión reducida conduce a la separación de los isómeros y estos pueden hacerse reaccionar, a su vez, siguiendo los métodos antes descritos, para proporcionar los ésteres estereoisoméricos. Sin embargo, para utilizar los nuevos compuestos I con fines de perfumería esta separación normalmente no es necesaria.

25 Los ésteres I exhiben especiales propiedades organolépticas, por lo que son destacadamente apropiados para utilizarse como odorantes.

30 Por consiguiente el invento se refiere también

al empleo de I como odorantes y a las composiciones odorantes que se caracterizan por un contenido de estos ésteres I.

5 Los compuestos I utilizados como odorantes de conformidad con el invento se distinguen, en particular, por interesantes insinuaciones ambarinas. Es de particular interés que estas notas de ambar se encuentren en las notas superiores de las composiciones odorantes. Por otra parte debido a que los compuestos I no son excesivamente volátiles este matiz permanece también en la nota inferior.

10 Los compuestos pueden utilizarse, por consiguiente, por ejemplo, para la perfumación de productos tales como cosméticos (jabones, agentes de lavado, detergentes, requisitos de fumadores, productos para lavar la boca, de 15 sodorantes, champús, lociones, ungüentos, polvos, agua de tocador, colonia, extractos, etc.); para cuyos fines los compuestos I no se utilizan de preferencia solos, sino en forma de composiciones con otros odorantes.

20 Los compuestos I son apropiados para utilizarse como odorantes debido a su elevada capacidad para combinarse armoniosamente, especialmente en combinación con una serie de odorantes naturales y sintéticos. Los compuestos de conformidad con el invento armonizan particularmente bien con las clases siguientes de sustancias químicas o con las mezclas naturales siguientes: 25 con esencia de bergamota, esencia de hisopo, esencia de hoja de pachulí, esencia de pachulí, esencia de vetiver, esencia de cedro, esencia de hoja de cedro, esencia de gálbano, esencia de semilla de angélica, esencia de petit grain, 30 esencia de sándalo, musgo de encina, esencia de

labdanum, esencia de coriandro, esencia de pampelmusa, Castoreum abs., vetiverol, acetato de vetivenilo, almizcle natural y extractos de civeta, así como infusión de ambar gris, con alcoholes, tal como, por ejemplo, etanol, 5 propilenglicol, feniletíl-alcohol y fenilpropil-alcohol, geraniol, nerol, citronelol, linalol, santanol, farnesol, terpinol y fenildimetilcarbinol, con cetonas, tal como jasmona, dihidrojasmona, etc., iononas, ironas, Raldeins (metiliononas), aliliononas, 10 muscona, exaltona, civetona, Versalido (7-acetil-1,1,4,4-tetrametil-7-etil-1,2,3,4-tetralina), etc., beta-mercaptopulgona, etc., con aldehídos y sus acetales, tal como citral, citronelal, hidroxitronelal, lilial, ciclamenaldehído, alfa-hexilcinaldehído, heliotropina, vanilina, fenilacetaldehído, anisaldehído, etc., 15 con éteres, tal como taspirano, éter metílico de l-metilciclododecilo, cedril-éter, alfa- y beta-ionil-éter y hidroionil-éter, guiacil-éter, estragol, anetol, etc., 20 con hidrocarburos, tal como limoneno, careno, alfa- y beta-pineno, mirceno, ocimeno, farneseno, etc., con cuerpos fenólicos, tal como eugenol, isoeugenol, chavicol, etc., con ésteres, tal como linalil-acetato, bencil-acetato, amil-salicilato, ésteres de ácido cinámico, bencil-salicilato, 25 metil-dihidrojasmonato, alil-fenoxiacetato, formil-acetato, estiralil-acetato y feniletíl-fenil-acetato, con lactonas, tal como alfa-nonil-lactona, jazmin-lactona, masoia-lactona, oxahexadecanolida, tibetolida, etilen-brasilato, cumarinas, etc., o también con cuerpos conteniendo 30 nitrógeno, tal como pirazinas, por ejemplo 2,5-dimetilpiracina, ambreta almizclada, por ejemplo, almizcle cetónico, etc.

Las composiciones odorantes preparadas utilizando I son también particularmente sorprendentes por su excepcional penetración, carácter natural y vitalidad.

La concentración de los compuestos I puede  
5 variar dentro de amplios límites dependiendo del empleo final, por ejemplo entre alrededor de 0,5 (detergentes) y alrededor del 10% en peso (soluciones alcohólicas). En bases de perfume o concentrados las concentraciones pueden evidentemente ser superiores. Las bases de per-  
10 fume pueden utilizarse en la forma usual para perfumar colonias, aguas de tocador, lociones, cremas, champús jabones y detergentes, etc.

Con las bajas dosis (por ejemplo de 0,5-2%) de I, es ya detectable un aumento claro de la penetra-  
15 ción sin un cambio esencial en el carácter básico de la composición. Con dosis superiores (por ejemplo de 10-30%) se produce adicionalmente una modificación correspondiente a las propiedades olefactoras del compuesto utilizado.

EJEMPLO 1

20 a) Se instila, mientras se enfría con hielo, una solución de 540 g de 2-ciclohexil-ciclohexanona en 200 cc de éter dietílico a una solución de Grignard agitada y preparada a partir de 84 g de Mg (limaduras), 497 mg de yoduro de metilo y 500 cc de éter dietílico.

25 Se deja la mezcla a la temperatura de reflujo durante una noche y luego se enfría, se adiciona 1 litro de solución de cloruro amónico saturada, se extrae la mezcla subsiguientemente con dos veces 500 cc de éter dietílico y se  
30 seca la fase orgánica (por medio de  $MgSO_4$  anhidro) y se evapora en vacío.

Se obtienen 576 g del 1-metil-2-ciclohexil-

-ciclohexanol y se utiliza para la acilación.

b) Se instila a 0°C, mientras se agita, una mezcla de 360 cc de cloruro de acetilo y 153 cc de anhídrido de ácido acético, a una solución de 576 g de 1-metil-2-ciclohexil-ciclohexanol en 750 cc de N,N-dimetil-anilina. Luego se deja que la mezcla alcance la temperatura del ambiente, después de lo cual se calienta hasta 40°C durante 36 horas. A continuación se vierte la mezcla reaccional en hielo y se diluye con 1 litro de éter y la fase orgánica se separa y se concentra en un aparato Rotavapor. Luego se recoge el residuo en 2 litros de éter y se lava la solución con tres veces de 200 cc de HCl 2-N frío y luego con solución saturada de bicarbonato y agua hasta neutralidad, y se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se evapora en vacío. Se obtienen 646 g de 1-acetoxi-1-metil-2-ciclohexil-ciclohexano.

La recristalización en metanol a -70°C [o en etanol a -10°C] da 400 g de cristales muy puros, punto de fusión 35°C; olor: nota ambarina difusa, almizaclado, leñoso.

Microanálisis: C<sub>hallado</sub> 75,57% C<sub>calc.</sub> 75,58%  
H<sub>hallado</sub> 11,16% H<sub>calc.</sub> 10,99%

IR (película): 2960, 2900, 2700, 1735, 1450, 1360, 1270, 1235, 1190, 1150, 1130, 1015, 982, 950, 925, 900, 860, 794, 740 cm<sup>-1</sup>

RMN (CDCl<sub>3</sub> + TMS): δ = 3,1-2,4 ppm (m for 2H);  
δ = 1,98 ppm (s, 3H);  
δ = 1,54 ppm (s, 3H).

MS: c/m: 196 (M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>CO), 178 (M<sup>+</sup> - AcOH), 163, 149, 136, 121, 109, 97, 81, 71, 67, 55, 43.

EJEMPLO 2

5 a) Se instiló, en el curso de 4 horas y media, 1 litro de yoduro de metilo y 1,5 litros de éter en 2 litros de éter dietílico absoluto a la temperatura de reflujo. Se termina la mezcla reaccionando en el curso de 12 horas a la temperatura del ambiente; luego se adiciona a gotas, con buen enfriamiento, 2,156 kg de 2-(1-metilpropil)-ciclohexanona en 0,5 litro de éter. Se mantiene la mezcla a la temperatura de reflujo durante 12 horas y se enfria y mezcla con 1 litro de solución saturada de cloruro amónico. Luego se vierte, en porciones, sobre un total de 8 kg de hielo + 0,5 kg de cloruro amónico. Después de dilución con 3 litros de éter se vuelve ligeramente ácida la mezcla con 1 litro de ácido acético con el fin de reducir la emulsificación. Luego se extrae la fase acuosa con 1 litro de éter. Se lava la fase orgánica combinada con 1 litro de solución saturada de bicarbonato sódico y por último con 6 litros de agua hasta neutralidad. Luego se seca con 200 g de sulfato sódico anhidro se evapora el disolvente en vacío.

15 El producto bruto está constituido por 2,615 kg de 1-metil-2-sec.-butil-ciclohexanol conteniendo 5,5% de material de partida. El producto bruto se utiliza directamente.

25 a') Se introducen 65 cc (0,13 mol) de metil-litio (en éter) en un matraz de sulfonación de 3 cuellos y 500 cc, equipado con termómetro y condensador. Se instilan, lentamente, a la temperatura del ambiente, 10 g (0,065 mol) de 2-(1-metilpropil)-ciclohexanona a esta solución. Después de agitarse durante 5 minutos se adiciona agua a la mezcla reaccional y se extrae la partida con

30

éter etílico. Luego se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico y se concentra en un evaporador giratorio. Se obtienen 10,3 g del alcohol tal como se ha descrito anteriormente.

5 b) Se instila, a 0°C, una mezcla de 1,77 kg de cloruro de acetilo y 0,75 kg de anhídrido de ácido acético, a una solución agitada de 2,615 kg de alcohol terciario, preparado tal como se ha indicado anteriormente, en 3,6 kg de N,N-dimetilanilina. Se deja que la mezcla alcance la  
10 temperatura del ambiente y se agita durante 18 horas a 40°C, después de lo cual se vierte lentamente en 6 kg de hielo y se diluye con 3 litros de hexano. Luego se extrae la fase acuosa con 1 litro de hexano. La fase orgánica combinada se lava como sigue:

15 Una vez con 1 litro de HCl 2-N + 1 kg de hielo

Dos veces con 2 litros de HCl 2-N

Una vez con 1 litro de HCl 2-N

Dos veces con 2 litros de agua

Dos veces con 1 litro de NaHCO<sub>3</sub> saturado

20 una vez con 1 litro de agua; luego se seca la fase orgánica con 0,2 kg de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se evapora.

El producto bruto está constituido por 3,04 kg de 1-acetoxi-1-metil-2-sec.-butil-ciclohexano.

25 Contenido de compuesto acetílico > 85% (cromatograma gaseoso).

La fracción sobre una columna empacutada de 1 metro (anillos Raschig de 7 mm) da 2,23 kg de un producto con propiedades olfatorias totalmente satisfactorias: olor ambarino, leñoso, sugiere calor animal, atabacado. Punto  
30 de ebullición: 39°C/ $\sim$ 1x10<sup>-3</sup> mm de Hg;

IR (película) 2950, 2880, 1735, 1462 / 1450, 1375  
1365, 1270, 1240 / 1230, 1190, 1155  
1020, 945, 860  $\text{cm}^{-1}$

5 RMN ( $\text{CDCl}_3$  + TMS):  $\delta$  = 3,1-2,4 ppm (m, 2H);  
 $\delta$  = 1,98 ppm (s, 3H);  
 $\delta$  = 1,53 ppm and 1,50 ppm (s, 3H);  
 $\delta$  = 0,96 to 0,82 ppm

(Dobletes y triplettes para grupos  
méticos isoméricos secundarios y  
10 primarios para 6H).

MS: c/m 170 ( $\text{M}^+$  -  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 152 ( $\text{M}^+$  - AcOH), 141, 123, 110  
95, 81/82, 71, 67, 55, 43.

EJEMPLO 3

15 Se instilan, a la temperatura de reflujo,  
20 g de 2-t-butilciclohexanona a una solución de Grignard  
preparada a partir de 28 g de yoduro de metilo y 4,8 g de  
magnesio. Luego se deja la mezcla reaccional en reflujo  
durante 24 horas. A continuación se vierte sobre hielo/  
éter y se extrae. Se seca la fase orgánica sobre sulfato  
20 sódico y se concentra. El producto bruto contiene 68% de  
1-metil-1-hidroxi-2-butil-ciclohexano (en adición al 32%  
de cetona de partida), punto de ebullición 97°/11 mm de  
Hg.

Ir (liq.): 3500  $\text{cm}^{-1}$

25 RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 1 ppm (9H) s; 1,4 ppm (3H) s

MS: e/m: 170, 155, 137, 110, 96, 81, 71, 57, 43

30 b) Se instila, a 0°C, una mezcla de 16 cc de  
de cloruro de acetilo y 8 cc de anhídrido acético a una  
solución de 20 g de alcohol en 41,6 cc de N,N-dimetilani-  
lina. Se deja que la mezcla alcance la temperatura del  
ambiente y se agita durante 24 horas. Luego se vierte

sobre hielo y se extrae con éter. Se lava a continuación la fase orgánica con ácido clorhídrico 2 N y bicarbonato sódico saturado y se seca sobre sulfato sódico. Se concentra la fase orgánica. La mezcla bruta contiene (según cromatografía gaseosa) 32% de 2-t-butilciclohexano, 20,4% de 1-metil-1-hidroxi-2-t-butil-ciclohexano y 47,5% de 1-acetoxi-1-metil-2-butilciclohexano. La destilación a 0,2 mm de Hg da, además de fracciones menos puras, 2g de 1-acetoxi-1-metil-2-t-butilciclohexano puro al 98% punto de ebullición 48-53°C/0,2 mm de Hg.

IR (líq): 1730  $\text{cm}^{-1}$ , 1360, 1260, 1230, 1150, 1180, 1015  $\text{cm}^{-1}$

RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 1 ppm (9H) s; 1,7 ppm (3H) s; 2 ppm (3H) s.

MS: e/m: 212, 170, 137, 110, 96, 81, 71, 57, 43

Olor: ambarino, leñoso, de cedro, de pachulí y de vetiver.

En los ejemplos de formulación que siguen se comparan las propiedades del nuevo derivado de butilo secundario, por medio de composiciones olorosas típicas, con el 1-acetoxi-1-etil-2-sec.butilciclohexano de estructura estrechamente afin, que se denomina a continuación como "derivado etílico", y con 1-acetoxi-1-vinil-2-sec-butilciclohexano ("derivado vinílico") (patentes estadounidenses nº 3.769.330 y 3.852.219).

EJEMPLO 4

base de perfumería con carácter de artemisa

	<u>Partes en peso</u>
Metil-dihidrojasmonato	400
Esencia de Bergamota	200
Esencia de hisopo	100
Esencia de hoja de pachulí	100
Alilionona	60

Propilenglicol 120  
980

5 Con la adición de 2% de 1-acetoxi-1-metil-2-sec.butil-  
ciclohexano se obtiene un efecto de artemisa cálido en  
esta composición de aroma de verde, cuyo efecto es ex-  
cepcionalmente apropiado para hombres.

10 Como contraste, la adición de la misma  
cantidad de derivado etílico no produce este efecto  
de artemisa deseado; en este caso la composición tiene  
un impacto leñoso seco, así como amielado, o sea, el úni-  
co resultado es el de realzar la nota de esencia de hi-  
sopo.

EJEMPLO 5

Composición de perfumería, en la dirección del tomate

	<u>Partes en peso</u>
15 Esencia de bergamota	300
Corps Cassis Givaudan (8-mercaptomentona)	320
Esencia de pampelmusa	160
20 Esencia de galbano	120
Gamma-nonil-lactona (en alcohol al 10%)	60
2,5-dimetil-piracina	10
	<hr/> 970

25 La adición de 3% de 1-acetoxi-1-metil-2-  
-sec-butilciclohexano a la composición anterior produce,  
en la base verde frutosa, una nota de hoja de tomate sor-  
prendente que, por otra parte, no puede obtenerse con el  
derivado etílico. Este último compuesto meramente real-  
30 za el carácter cítrico frutoso original de la base.

EJEMPLO 6

Base de perfumería con carácter de verde

	<u>Partes en peso</u>
Isoraldeína	200
Esencia de petitgrain	100
5 Esencia de galbano	100
Musc 174 <sup>(R)</sup> Givaudan	
(oxa-4-pentadecanolido)	100
Esencia de bergamota	60
Esencia de semilla de angélica	40
10 Propilenglicol	380
	<hr style="width: 100px; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	980

La adición de 2% de 1-acetoxi-1-metil-2-sec.butil-ciclohexano a la base de verde anterior ofrece un pronunciado carácter ambarino que no puede obtenerse con la misma dosis de derivado etílico.

15 Por otra parte no puede utilizarse una dosis superior del derivado etílico en la composición, ya que de otro modo se modificaría su carácter.

EJEMPLO 7

	<u>Partes en peso</u>
20 <u>Base colonia</u>	
Linalil-acetato	200
Alcohol feniletílico	150
Bencil-salicilato	100
Geraniol	100
25 Eter 1-metilciclododecílico de metilo	
tilo	100
Linalol	50
Etilen-brasilato	50
Dihidrojasmonato de metilo	30
30 Hidroxicitronelal	50

	Alfa-ionona	30
	Lilial Givaudan (4-tercibutil- fenil-2-metil-propanal)	20
	Vetiverol	20
5	Santalol	20
	Alil-fenoxiacetato	10
	Bornil-acetato	10
	Estiril-acetato	10

---

950

10

Cuando se adiciona a la base de colonia 5% del 1-acetoxi-1-metil-2-sec.butil-ciclohexano, esta colonia tiene un impacto mucho mas armonioso, agradablemente róseo y mas fresco.

15

La adición de la misma cantidad de derivado etílico resulta en una supresión de la nota de colonia.

EJEMPLO 8

Composición de Chipre

20

Madrox <sup>Ⓡ</sup> (éter 1-metilciclododecílico de metilo)

Partes en peso  
120

Fenilacetato de feniletilo

100

Esencia de Bergamota

100

Alfa-ionona

100

25

a-hexilcinamaldehido

100

Bencil-acetato

50

Acetato de vetivenil

80

Citronelol

70

Linalol

70

30

Esencia de pachulí

30

Esencia de sándalo

30

	Musgo de encina absoluto, decolorado	30
	Eugenol	30
	Almizcle cetonico	30
	Almizcle ambretado	20
5	Esencia de labdano frances	5
	Esencia de coriandro	5
		<hr/>
		970

10 Cuando se adiciona el 3% de 1-acetoxi-  
-1-metil-2-sec.butil-ciclohexano a la composicion de chi-  
pre anterior esta adquiere un pronunciado caracter ambari-  
no que imparte sustancialmente mas difusion y al propio tiem-  
po tenacidad a la composicion.

15 Cuando se utiliza el derivado etilico  
como un componente unicamente hace que la composicion re-  
sulte mas pulverulenta.

Base de clavel

		<u>Partes en peso</u>
	Eugenol	300
20	Isoeugenol	175
	Bencil-salicilato	100
	Amil-salicilato	50
	Feniletil-fenil-acetato	50
	Citronelol	50
25	Alfa-ionona	50
	Hidroxicitronelal	50
	Alfa-hexilcinamaldehido	50
	Bencil-acetato	50
	Terpinol	30
30	Heliotropina	20
		<hr/>
		975

La adición de 0,5-1% de 1-acetoxi-1-metil-2-sec.butil-ciclohexano ya es suficiente para obtener el mismo efecto que con 5 veces esta cantidad de derivado etílico.

5 EJEMPLO 10

Base de perfumeria (musgosa)

	<u>Partes en peso</u>
Hidroxicitronelal	200
Bornil-acetato	300
10 Terpenil-acetato	180
alfa-hexilcinamaldehido	100
Bencil-acetato	50
Linalol	40
Alfa-ionona	20
15 Estiralil-acetato	20
Esencia de cipres	20
Esencia de romero	10
C-12-aldehido (laurinaldehido) (al 10% en propilenglicol)	10
20 Esencia de lavandina	10
Eugenol	10
Citral	6
p-mentan-8-tiol-3-ona	4
	<hr/>
	980

25 Cuando se adicionan 20 partes de 1-acetoxi-1-metil-2-sec.butil-ciclohexano a esta base arborea fresca, la base resultante tiene un efecto mucho mas calido y leñoso y posee mayor volumen. De por si manifiesta una nueva nota en la direccion de chipre.

30 Por el contrario, la adición de 20 partes de derivado vinilico no produce modificación de la

base original.

EJEMPLO 11

Base de perfumeria (Fougere)

		<u>Partes en peso</u>
5	Esencia de espliego	200
	Amil-salicilato	200
	Cumarina	100
	Musgo de arbol (50% en propilengli- col)	100
10	Citronelol	60
	Geraniol	60
	Almizcle ambretado	60
	Esencia de bergamota	60
	Alfa-ionona	20
15	Esencia de vetiver	20
	Esencia de sandalo	20
	Alfa-amilcinamaldehido	20
	Eugenol	20
	Esencia de pachulí	20
20		<u>960</u>

La adicion de 40 partes de 1-acetoxi-1-metil-2-sec.butil-ciclohexano proporciona la composicion con mucha mas penetracion y volumen. La base tiene un impacto mucho mas calido, leñoso y mas suave.

25 Por otra parte la adicion de 40 partes del derivado vinilico no mejora la composicion.

EJEMPLO 12

Base de perfumeria (direccion colonia para hombres)

		<u>Partes en peso</u>
30	Bergamota sintetica	120
	Cedril-acetato	100

	Esencia de limon sintetica	80
	Alfa-ionona	80
	Esencia de incienso	60
5	Sandela <sup>(R)</sup> Givaudan (3-isocamfil-5-ciclohexa- nol)	60
	Madrox <sup>(R)</sup>	60
	Fixolide <sup>(R)</sup> Givaudan (1,1,2,4,4,7) hexametil-6-acetil-1,2,3,4-tetrahidronaf- taleno)	60
10	Linalol	60
	Hidroxicitronelal	50
	Bencil-acetato	40
	cis-jasmone	10
	Esencia de galbano	10
15	Estiralil-acetato	10
	Cumarina	10
	Heliotropina	10
	C-10-aldehido (al 10% en propilenglicol)	10
	C-11-aldehido (al 10% en propilenglicol)	10
20	Esencia de artemisa	10
	Cyclal C <sup>(R)</sup> Givaudan (3,5-dimetil ciclohex-3-en-1-ilcarboxaldehido)	10
	Esencia de castoreo sintetica	10
	Agrunex <sup>(R)</sup> Givaudan (o-terci.butil- cicloexil-acetato)	10
25	Esencia de tomillo blanco	10
	Esencia de French Ciste labdanum	10
	Esencia de clavero rectificada	10
	estragol	6
30	Fructone <sup>(R)</sup> IFF (2-metil-1,3-dioxolan-2- -etil-acetato)	6

Isobutilquinoleina (al 10% en propilenglicol)	8
Geranil-acetato	20
	<hr/>
	950

5                    Cuando se adicionan 50 partes de 1-acetoxi-1-metil-2-sec.butil-ciclohexano a la base anterior, que de por si es ya apropiada para tocadores de hombre, la nueva composicion tiene un impacto mas calido, suave y mas amplio. Ahora manifiesta de por si una nota mas deseable, que sugiere el calor animal.

10                    La adiccion de 5 partes de derivado vinilico no produce efecto sobre la base.

EJEMPLO 13.

15                    A. Tenacidad sobre textiles (sustantividad)

                    La sustantividad de 1-acetoxi-1-metil-2-sec.butil-ciclohexano (a), del derivado etilico (b) y del derivado vinilico (c) se examino mediante experimentos de lavado bajo diversas condiciones.

	<u>Temperatura de lavado</u>	
20	10º	lavado a mano
	60º	lavado a maquina
	95º	lavado a maquina

                    Un panel de 10 personas acordo que bajo todas las condiciones (a) resulto ser en mucho el mejor, o sea: a) resulto mas intenso y tenaz con el lavado y los tejidos tratados de este modo dejaron la tipica impresion de una colada limpida.

25                    Una comparacion de la sustantividad dio el cuadro siguiente:

30                    \_\_\_\_\_

Compuesto	Relacion comparativa para la sustantividad
a)	2
b)	0,5
5 c)	0,7

**B. Serie de dilucion**

Se preparo una serie de dilucion del 100%, 10%, 1%, 0,1% y 0,01% con los productos a), b) y c). Una vez mas resulto inmediatamente obvio que el producto a) exhibio en mucho el valor de humbral olofisco mas bajo sobre la tira de prueba de esencia: a 0,1 y 0,01% solo a) permanecio perceptible.

**C). Incorporacion a bases**

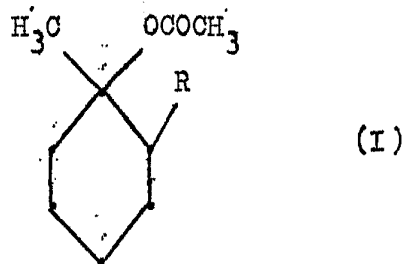
La incorporacion a bases del tipo Fougere, musgoso y Ligne masculine demostro que concentraciones de 2, 3 y 4% en peso de a) fueron totalmente suficientes para realizar estas bases, mientras que ello no fue el caso de b) y c). En estos ultimos casos fue necesario del 5 al 10% para obtener el mismo efecto.

= . =

**REIVINDICACIONES**

Descrito el objeto del presente invento, lo que se declara nuevo y de propia invencion comprende las siguientes reivindicaciones.

1.- Procedimiento para la preparacion de compuestos derivados de 1-acetoxi-1-metil-ciclohexano de la formula general

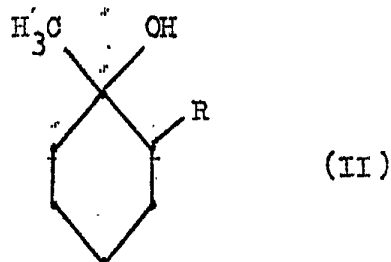


5.

en donde

R representa butilo secundario, butilo terciario o ciclohexilo, que constituye la materia activa en la preparación de composiciones odorantes caracterizado porque comprende tratar un compuesto de la fórmula general

10.



15.

en donde

R tiene el significado antes indicado, con un agente acetilante, de preferencia con un haluro de acetilo convenientemente en presencia de una base orgánica tal como una amina terciaria, un acetato de metal alcalino o un acetato alcalinotérreo, o con anhídrido acético, preferentemente en presencia de un catalizador tal como el ácido fosfórico y si se desea, en un disolvente orgánico inerte.

20.

25.

2.- Procedimiento para la preparación de compuestos derivados de 1-acetoxi-1-metil-ciclohexano.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

475908

- 24 -

Madrid, a 11 de Diciembre de 1.978

p.a.

JAIME ISERN

p. p.



Firmado: JESUS PICAZO