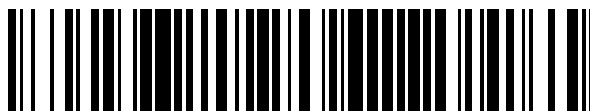


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 567**

51 Int. Cl.:

C07C 255/31 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2013 PCT/JP2013/082990**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14103685**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2013 E 13869174 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2940005**

54 Título: **Compuesto de nitrilo, método de preparación del mismo, y composición de fragancia que comprende el compuesto de nitrilo**

30 Prioridad:

26.12.2012 JP 2012283537

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

28.07.2017

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, Nihonbashi-Kayabacho, 1-chome Chuo-Ku
Tokyo 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**MATSUMOTO TOMOTAKA;
AOKI TAKASHI;
HIROSE TAKAHIRO;
TAHARA SHOICHI;
TAN HERWICK y
JEROME NATACHA**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 627 567 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

Compuesto de nitrilo, método de preparación del mismo, y composición de fragancia que comprende el compuesto de nitrilo

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un nuevo compuesto de nitrilo y a un método de producción del mismo, y a una composición de fragancia que lo contiene.

10

Técnica anterior

Una fragancia es un elemento importante que crea, por ejemplo, preferencia, un sentido de lujo, un sentido de comodidad y expectativas por el efecto para productos y similares. Además, una fragancia distintiva proporciona un efecto de diferenciación de producto y la capacidad de atraer clientes. Por otro lado, con el fin de controlar, por ejemplo, una propiedad duradera y equilibrio de fragancia, generalmente, se confiere una fragancia a un producto usando una composición de fragancia en la que se mezclan entre sí una pluralidad de materiales de fragancia. Se requiere que los materiales de fragancia que componen la composición de fragancia sean altamente armoniosos con otros materiales de fragancia.

15

20

El nitrilo de cuminilo, que es un p-isopropilbenzonitrilo que tiene un olor a comino, se conoce como un material de fragancia que tiene una estructura cíclica y una estructura de nitrilo, mientras que, por ejemplo, Peonile (Givaudan), que es 2-ciclohexiliden-2-fenilacetónitrilo que tiene olores florales de pomelo, geranio y rosa, se conoce como un material de fragancia que tiene un anillo de ciclohexano y una estructura de nitrilo. (Documento no de patente 1).

25

Además, el documento de patente 1 describe que el 3-ciclohexil-2,2-dimetilpropanonitrilo tiene olores intensos de menta, marinos y a especias, mientras que el documento de patente 2 describe que β -(2,4-dimetilciclohexil)propionitrilo tiene una fragancia a especias de alcaravea y el compuesto no saturado del mismo tiene una fragancia a especias-hierbas y a vegetación. Además, el documento de patente 3 describe que 5-ciclohexil-3-metilpentanonitrilo tiene olores de cera, fruta, canela, ácido fórmico y limón.

30

Además, el documento de patente 4 describe ciclopentilalquilnitrilos que tienen olores florales.

En términos generales, los materiales de fragancia tienen notas de fragancia similares cuando tienen estructuras similares entre sí, pero hay muchas excepciones. Particularmente, cuando se combinan una pluralidad de sustituyentes para cambiar la nota de fragancia, es difícil predecir cómo cambiará la nota de fragancia y también es difícil predecir la armonicidad con otros materiales de fragancia.

35

Documentos de la técnica anterior

40

Documento no de patente

[Documento no de patente 1] "Gosei Koryo, Kagaku to Shohin Chishiki" (Synthetic Perfumes, Chemistry and Commodity Knowledge), escrito por Genichi Indo, Edición ampliada y revisada, 2005, págs. 701 a 702

45

Documentos de patente

[Documento de patente 1] JP 2012-510561 A

50

[Documento de patente 2] JP H11(1999)-501614 A

[Documento de patente 3] Patente alemana DE2348359

[Documento de patente 4] US2002/0086901

55

Divulgación de la invención

Problema a resolver por la invención

60

La presente invención pretende proporcionar un compuesto y una composición de fragancia que lo contiene, en la que el compuesto tiene una nota a especias, particularmente un olor a comino, es estable en un vehículo acuoso, y enfatiza diversos olores a especias, a vegetación, floral, a madera y cítrico combinándose con otras fragancias, que permiten suprimir olores oleoso, químico y metálico no deseados.

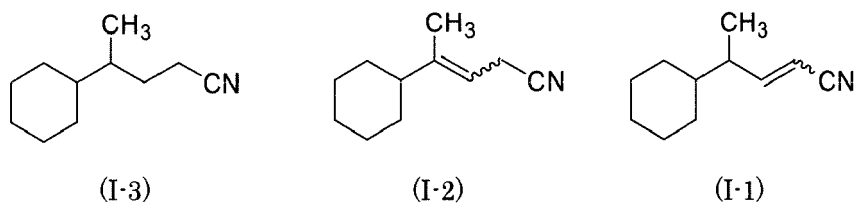
65

Medios para resolver el problema

Los presentes inventores encontraron que el compuesto de nitrilo representado por la fórmula (I-3), fórmula (I-2), o fórmula (I-1) tiene una nota a especias, particularmente un olor a comino, que es útil como una fragancia, es estable en un vehículo acuoso, y enfatiza diversos olores a especias, a vegetación, floral, a madera y cítrico combinándose con otras fragancias, que permiten suprimir olores oleoso, químico y metálico no deseados. Por tanto, se completó la presente invención.

Es decir, la presente invención es un compuesto de nitrilo representado por la fórmula (I-3), fórmula (I-2), o fórmula (I-1).

[Fórmula química 1]



Además, la presente invención es una composición de fragancia que contiene un compuesto de nitrilo representado por la fórmula (I-3), fórmula (I-2), o fórmula (I-1).

Efectos de la invención

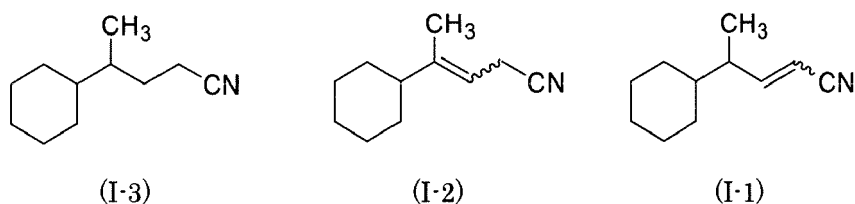
El compuesto de nitrilo de la presente invención tiene una nota a especias, particularmente un olor a comino, que es útil como una fragancia, es estable en un vehículo acuoso, y enfatiza diversos olores a especias, a vegetación, floral, a madera y cítrico combinándose con otras fragancias, que permiten suprimir olores oleoso, químico y metálico no deseados.

Descripción de la invención

[Compuesto de nitrilo]

El compuesto de nitrilo de la presente invención tiene una estructura representada por la fórmula (I-3), fórmula (I-2), o fórmula (I-1).

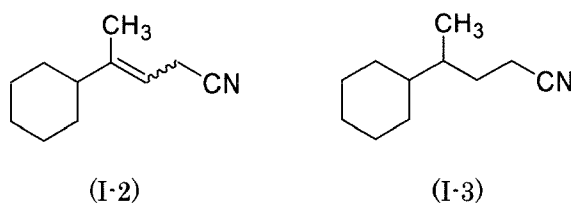
[Fórmula química 2]



En la fórmula (I-1) y la fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

Especialmente, en términos de tener una nota a especias, particularmente un buen olor a comino, son preferibles los compuestos de nitrilo representados por la fórmula (I-2) y la fórmula (I-3) a continuación. En la fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

[Fórmula química 3]

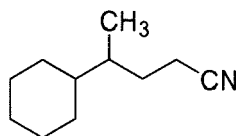


El compuesto de nitrilo representado por la fórmula (I-3) a continuación es más preferible en términos de enfatizar

diversos olores a especias, a vegetación, floral, a madera y cítrico combinándose con otras fragancias, que permiten suprimir olores oleoso, químico y metálico no deseados.

[Fórmula química 4]

5



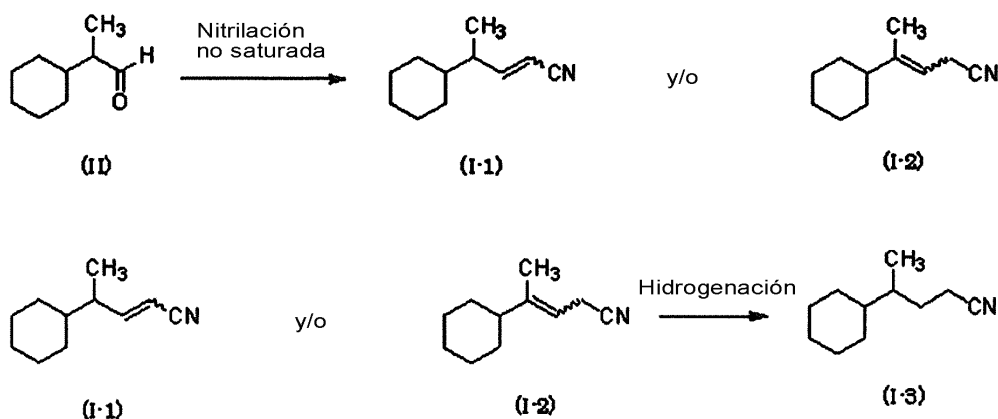
(I-3)

[Método de producción del compuesto de nitrilo]

10 El compuesto de nitrilo representado por 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1), 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2), o 4-ciclohexilpentanenitrilo (I-3) de la presente invención puede sintetizarse utilizando una reacción química orgánica común y el método de producción del mismo no está limitado. Al menos un compuesto de nitrilo seleccionado del grupo que consiste en 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1), 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2), y 4-ciclohexilpentanenitrilo (I-3) puede denominarse a continuación en el presente documento "compuesto de nitrilo (I)". Un método de producción adecuado del compuesto de nitrilo (I) de la presente invención es preferiblemente, por ejemplo, un método en el que se somete 2-ciclohexilpropanal representado por la fórmula (II) a continuación (puede denominarse a continuación en el presente documento "2-ciclohexilpropanal (II)") a nitrilación no saturada y se obtiene(n) de este modo 4-ciclohexil-2-pentenitrilo representado por la fórmula (I-1) (puede denominarse a continuación en el presente documento "4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1)") y/o 4-ciclohexil-3-pentenitrilo representado por la fórmula (I-2) (puede denominarse a continuación en el presente documento "4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2)") (véase el esquema 1). Se hidrogena(n) adicionalmente el 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y/o el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) y puede obtenerse de este modo 4-ciclohexilpentanenitrilo representado por la fórmula (I-3) (puede denominarse a continuación en el presente documento "4-ciclohexilpentanenitrilo (I-3)") (véase el esquema 1). En el esquema, el enlace representado por una línea ondulada en la fórmula (I-1) y la fórmula (I-2) indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

25

[Fórmula química 5]



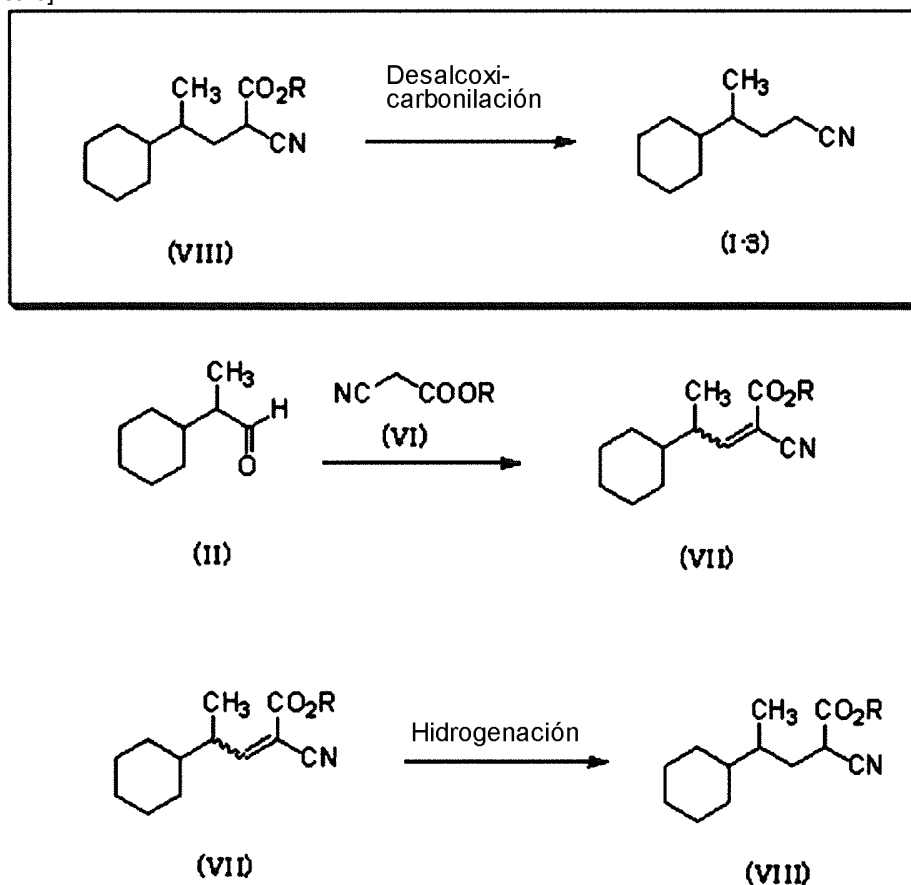
Esquema 1

30 Además, en un método de producción adecuado, el 4-ciclohexilpentanenitrilo (I-3) de la presente invención, por ejemplo, el pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo representado por la fórmula (VIII) (puede denominarse a continuación en el presente documento "pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII)") se somete a desalcoxycarbonilación y se obtiene de este modo el 4-ciclohexilpentanenitrilo (I-3) (véase el esquema 2).

35 El pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII) puede producirse de la siguiente manera. Por ejemplo, se condensa el 2-ciclohexilpropanal (II) con un compuesto de fórmula (VI) (condensación de Knoevenagel) y se obtiene de este modo penta-2-enoato de 2-ciano-4-ciclohexilo representado por la fórmula (VII) (puede denominarse a continuación en el presente documento "penta-2-enoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VII)"). Entonces, se hidrogena adicionalmente el penta-2-enoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VII) y puede obtenerse de este modo pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII) (véase el esquema 2). En el esquema 2, el enlace representado por una línea ondulada en la fórmula (VII) indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

40

[Fórmula química 6]



Esquema 2

- 5 En las fórmulas, R indica un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono sustituido con alcoxi que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

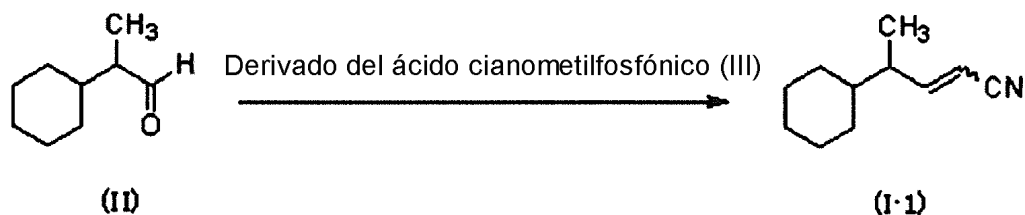
10 El 2-ciclohexilpropanal (II) puede obtenerse usando, por ejemplo, 2-fenilpropanol como una materia prima, llevando a cabo hidrogenación nuclear del grupo fenilo, y luego oxidando el alcohol. Los ejemplos de productos disponibles comercialmente del 2-ciclohexilpropanal (II) incluyen Pollenal II (nombre comercial) fabricado por Kao Corporation. En la reacción de nitrilación no saturada, puede usarse también el acetal del 2-ciclohexilpropanal (II) en vez del 2-ciclohexilpropanal (II).

- 15 [Método de producción de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1)]

En términos de rendimiento y selectividad de reacción, el método de producción del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) de la presente invención es preferiblemente un método que incluye una etapa de condensación del 2-ciclohexilpropanal (II) y un derivado del ácido cianometilfosfónico (III), más preferiblemente un método que incluye una etapa de condensación del 2-ciclohexilpropanal (II) y un derivado del ácido cianometilfosfónico (III) en presencia de un activador. En la fórmula (I-1), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

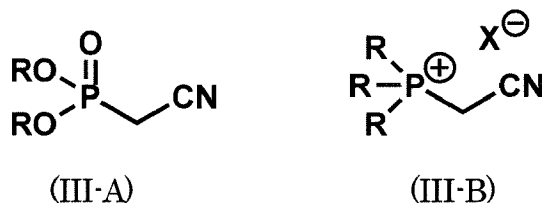
[Fórmula química 7]

25



Específicamente, el 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) se obtiene preferiblemente mediante una reacción de Horner-Wadsworth-Emmons en la que el diéster del ácido cianometilfosfónico representado por la fórmula (III-A) a continuación se usa como derivado del ácido cianometilfosfónico (III) o mediante una reacción de Wittig en la que la sal de cianometilfosfonio representada por la fórmula (III-B) a continuación se usa como derivado del ácido cianometilfosfónico (III). Preferiblemente, se obtiene mediante la reacción de Horner-Wadsworth-Emmons, en la que el diéster del ácido cianometilfosfónico (III-A) se usa, desde el punto de vista de que la reacción avanza bajo condiciones suaves y es excelente en reactividad.

[Fórmula química 8]



[En las fórmulas, R indica un grupo alquilo o grupo fenilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y X indica un átomo de halógeno (un átomo de yodo, un átomo de bromo, un átomo de cloro, o un átomo de flúor).]

Las partes éster (la fórmula R mencionada anteriormente) del diéster del ácido cianometilfosfónico (III-A) usado en la reacción de Horner-Wadsworth-Emmons son cada una preferiblemente un grupo alquilo o grupo fenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y en términos de coste y manejo, preferiblemente de manera adicional un grupo metilo o un grupo etilo.

La cantidad del diéster del ácido cianometilfosfónico (III-A) que va a usarse con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II) es preferiblemente de 0,5 a 2 veces en moles, más preferiblemente de 0,8 a 1,2 veces en moles, y en términos de mejorar el rendimiento, de manera adicionalmente preferible de 1,00 a 1,10 veces en moles, con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II).

El activador se usa para producir la enolización o desprotonación en el átomo de carbono adyacente al grupo nitrilo del diéster de ácido cianometilfosfónico (III-A) para activar la reacción. Los ejemplos del activador incluyen alcóxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos, alquilittios, amidas de metales alcalinos, y un reactivo de Grignard. En términos del rendimiento, el coste, la actividad de reacción y el manejo, el activador es preferiblemente un alcóxido de un metal alcalino o metal alcalinotérreo, más preferiblemente un alcóxido de un metal alcalino, y de manera adicionalmente preferible un alcóxido de un metal alcalino de un alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

El alcóxido de un metal alcalino de un alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono es preferiblemente metóxido de sodio, etóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, propóxido de sodio, propóxido de potasio, isopropóxido de sodio, isopropóxido de potasio, butóxido de sodio, butóxido de potasio, terc-butóxido de sodio, o terc-butóxido de potasio, más preferiblemente metóxido de sodio, etóxido de sodio, terc-butóxido de sodio, o terc-butóxido de potasio, y en términos de manejo, de manera adicionalmente preferible terc-butóxido de potasio.

La cantidad del activador que va a usarse, con respecto al 2-ciclohexilpropanal, es de preferiblemente 0,001 veces en moles a 10 veces en moles en términos de la actividad de reacción, más preferiblemente de 0,005 veces en moles a 5 veces en moles en términos del rendimiento, y de manera adicionalmente preferible de 0,01 veces en moles a 2 veces en moles en términos del rendimiento y coste.

En términos de suprimir la descomposición de un sustrato y mejorar la selectividad y rendimiento, la temperatura de reacción es preferiblemente de -80 a 120°C, más preferiblemente de -20 a 80°C, y de manera adicionalmente preferible de 0 a 50°C.

Esta reacción puede llevarse a cabo en la ausencia de un disolvente, pero en términos del rendimiento, la selectividad, y el manejo, es preferible usar un disolvente. Los ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos, disolventes halogenados, éteres, cetonas, ésteres, y alcoholes. Entre estos, son preferibles los hidrocarburos, éteres y alcoholes, puesto que son inactivos a la reacción, y son preferibles los hidrocarburos. Los ejemplos de hidrocarburos incluyen tolueno, xileno, benceno, y hexano, y son preferibles tolueno y xileno.

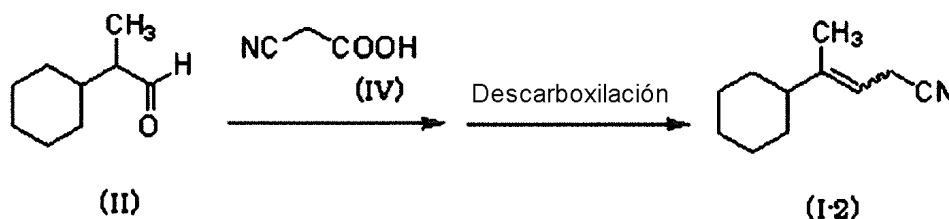
La presión de reacción puede ser bajo presión atmosférica. Sin embargo, con el fin de obtener suficiente temperatura de reacción y reactividad, la reacción puede llevarse a cabo a presión, por ejemplo, de 0,1 a 20 MPa.

En términos de mejorar la calidad como un material de fragancia, es preferible que se purifique el 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) obtenido en el presente documento mediante, por ejemplo, extracción, destilación, o cromatografía en columna de gel de sílice.

[Método de producción de 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2)]

En términos del rendimiento y la selectividad, el método de producción del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) de la presente invención es preferiblemente un método que incluye una etapa de condensación del 2-ciclohexilpropanal (II) y ácido cianoacético (IV) (condensación de Knoevenagel) y una etapa de descarboxilación del condensado así obtenido, más preferiblemente un método que incluye una etapa de condensación del 2-ciclohexilpropanal (II) y ácido cianoacético (IV) en presencia de un activador y una etapa de descarboxilación del condensado así obtenido. En la fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

[Fórmula química 9]



Los ejemplos del activador que se usa en la reacción de condensación incluyen aminas orgánicas, aminoácidos, y sales de amonio. El activador es preferiblemente una sal de amonio en términos del rendimiento y actividad de reacción. Particularmente, es más preferible acetato de amonio en términos de manejo.

La cantidad del activador que va a usarse con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II) es de preferiblemente de 0,001 veces en moles a 10 veces en moles, más preferiblemente de 0,005 veces en moles a 5 veces en moles en términos del rendimiento, y de manera adicionalmente preferible de 0,01 veces en moles a 2 veces en moles en términos del rendimiento y coste.

La cantidad del ácido cianoacético (IV) que va a usarse con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II) en la reacción de condensación, con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II), es de preferiblemente de 0,5 a 2 veces en moles, más preferiblemente de 0,8 a 1,2 veces en moles, y en términos de mejorar el rendimiento, de manera adicionalmente preferible de 1,01 a 1,10 veces en moles.

En la reacción de condensación, la temperatura de reacción es preferiblemente de 50 a 300°C en términos de completar la reacción de condensación de manera eficaz y más preferiblemente de 70 a 250°C en términos de aumentar el rendimiento.

En la reacción de condensación, en términos de mejorar la eficacia de la reacción, es preferible que la reacción se lleve a cabo mientras se elimina el agua producida como subproducto de la reacción.

El método de eliminación de agua es preferiblemente un método que usa un eliminador de agua (por ejemplo, un tamiz molecular) o un método en el que se lleva a cabo deshidratación azeotrópica a reflujo con disolvente, formando el disolvente una mezcla azeotrópica con agua. En términos de eliminar el calor de reacción, es preferible, por ejemplo, un método que use deshidratación azeotrópica.

En el método de eliminación de agua mediante deshidratación azeotrópica, el disolvente que va a usarse es preferiblemente un disolvente con un punto de ebullición de 50 a 300°C y en términos de aumentar el rendimiento, más preferiblemente un disolvente con un punto de ebullición de 70 a 250°C. Específicamente, en el método de

eliminación de agua mediante deshidratación azeotrópica, el disolvente que va a usarse es preferiblemente un disolvente hidrocarbonado no polar tal como benceno, tolueno, xileno, cimeno o ciclohexano, y en términos de la seguridad y facilidad de eliminación de disolvente, más preferiblemente tolueno, xileno o ciclohexano, de manera adicionalmente preferible tolueno o ciclohexano.

5 En este método de producción, la reacción de condensación va seguida de descarboxilación y se obtiene de este modo 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2). La descarboxilación puede llevarse a cabo después de que se haya aislado el condensado o puede llevarse a cabo usando una mezcla de reacción sin aislar el condensado. Sin embargo, en términos de mejorar la pureza del producto, es preferible llevar a cabo la descarboxilación después de que se haya aislado el condensado. La descarboxilación puede llevarse a cabo mediante un método conocido pero es preferible un método que use calentamiento.

15 La temperatura de reacción para la descarboxilación es preferiblemente de 50 a 300°C en términos de completar la reacción de manera eficaz y suprimir la descomposición térmica y polimerización del condensado y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2), más preferiblemente de 100 a 250°C en términos de aumentar el rendimiento.

Para la descarboxilación, puede usarse un disolvente de alto punto de ebullición, pero es preferible llevar a cabo la descarboxilación sin usar un disolvente en términos del rendimiento, la selectividad, y la actividad de reacción.

20 Con respecto a la presión de reacción, la descarboxilación puede llevarse a cabo a presión atmosférica. Sin embargo, en términos de destilar de manera eficaz el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) que va a producirse y suprimir la descomposición térmica y polimerización del producto, la descarboxilación se lleva a cabo preferiblemente a presión reducida, más preferiblemente a de 0,01 a 100 kPa.

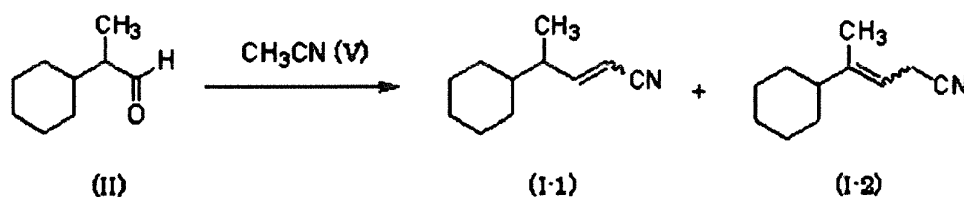
25 En términos de mejorar la calidad como un material de fragancia, es preferible que se purifique el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) obtenido en el presente documento mediante, por ejemplo, extracción, destilación o cromatografía en columna de gel de sílice.

[Método de producción de una mezcla de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2)]

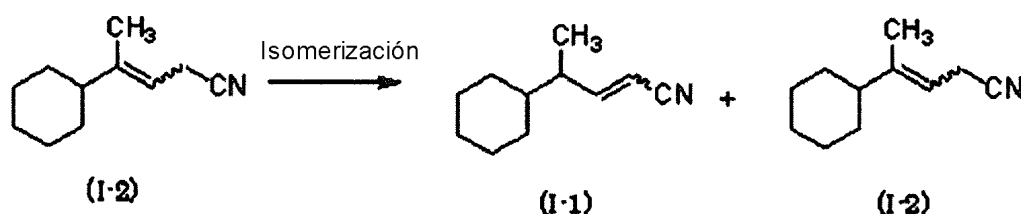
30 El método de producción de una mezcla de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) según la presente invención es preferiblemente un método que incluye una etapa de condensación de 2-ciclohexilpropanal (II) y acetonitrilo (V) (un método de acetonitrilo) o un método que incluye una etapa de isomerización del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) obtenido mediante el método descrito anteriormente (un método de isomerización), más preferiblemente el método de isomerización en términos de la facilidad de controlar la selectividad.

[Fórmula química 10]

40 <Método de acetonitrilo>



45 <Método de isomerización>



El enlace representado por una línea ondulada en la fórmula (I-1) y la fórmula (I-2) indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

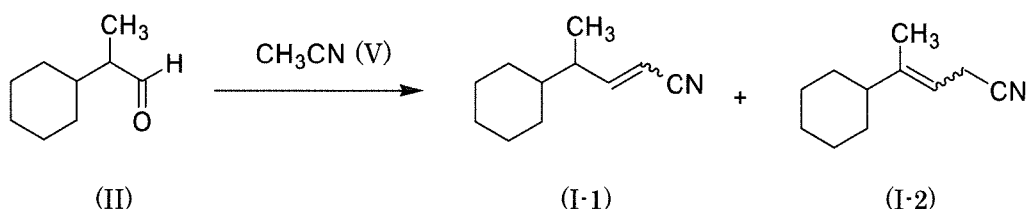
50 <Método de acetonitrilo>

El método que incluye una etapa de condensación de 2-ciclohexilpropanal (II) y acetonitrilo (V) es preferiblemente un método que incluye una etapa de condensación de 2-ciclohexilpropanal (II) y acetonitrilo (V) en presencia de un activador en términos del rendimiento y la selectividad.

5

[Fórmula química 11]

<Método de acetonitrilo>



10

El enlace representado por una línea ondulada en la fórmula (I-1) y la fórmula (I-2) indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

15 Los ejemplos del activador que se usa en este método incluyen hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, alquilalios, amidas de metales alcalinos, sales de amonio, y resinas de intercambio iónico básicas. Particularmente, en términos del rendimiento, la actividad de reacción, y el manejo, el activador es preferiblemente un hidróxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, más preferiblemente un hidróxido de un metal alcalino. El hidróxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo es preferiblemente hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, o hidróxido de bario, y en términos de la actividad de reacción, más preferiblemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, de manera adicionalmente preferible hidróxido de potasio.

20

25 En términos de aumentar la velocidad de reacción y el rendimiento, la temperatura de reacción es preferiblemente de 0 a 150°C, más preferiblemente de 50 a 100°C.

25

En esta reacción, puede usarse un disolvente. En términos de aumentar la solubilidad del activador y mejorar la actividad de reacción, son preferibles como disolvente hidrocarburos, alcoholes, catalizadores de transferencia de fase tales como éter de corona, y dimetilsulfóxido. Sin embargo, es más preferible usar acetonitrilo no solo como un componente de reacción sino también como un disolvente, y es preferible usar acetonitrilo en una cantidad de al menos 0,01 veces en moles con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II).

30

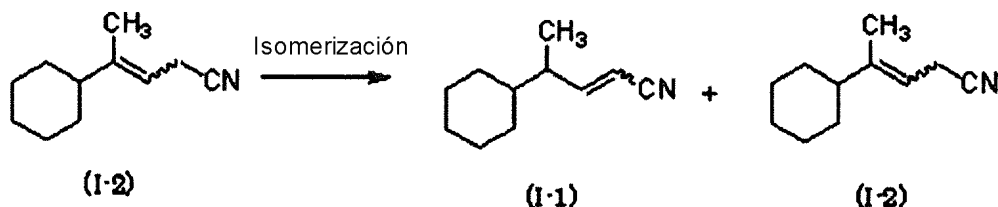
<Método de isomerización >

35 En términos del rendimiento y la selectividad, el método que incluye una etapa de isomerización del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) obtenido mediante el método descrito anteriormente es preferiblemente un método que incluye una etapa de isomerización del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-1) obtenido mediante el método descrito anteriormente en presencia de una base.

40

[Fórmula química 12]

<Método de isomerización>



45

El enlace representado por una línea ondulada en la fórmula (I-1) y la fórmula (I-2) indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

50 Los ejemplos de la base que va a usarse en este método incluyen hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, aminas orgánicas, etc. En términos del rendimiento, la actividad de reacción, y el manejo, la base es preferiblemente un hidróxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo o un alcóxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, más preferiblemente un hidróxido de un metal alcalino o un alcóxido de un metal alcalino, y de

50

manera adicionalmente preferible un alcóxido de un metal alcalino.

5 Los ejemplos del hidróxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo incluyen hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, etc. En términos del rendimiento, la actividad de reacción, y el manejo, es preferiblemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, más preferiblemente hidróxido de potasio.

10 El alcóxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo es preferiblemente un alcóxido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente un alcóxido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos específicos del mismo incluyen metóxido de sodio, etóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, propóxido de sodio, propóxido de potasio, isopropóxido de sodio, isopropóxido de potasio, butóxido de sodio, butóxido de potasio, isobutóxido de sodio, isobutóxido de potasio, terc-butóxido de sodio, terc-butóxido de potasio, etc. En términos del rendimiento, la actividad de reacción, y el manejo, es preferiblemente metóxido de sodio, etóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, o terc-butóxido de potasio, más preferiblemente metóxido de sodio o terc-butóxido de potasio.

15 La cantidad de la base que va a usarse, con respecto al 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2), es de preferiblemente de 0,001 a 10 veces en moles, más preferiblemente de 0,005 a 5 veces en moles en términos del rendimiento, y de manera adicionalmente preferible de 0,01 a 2 veces en moles en términos del rendimiento y el coste.

20 En términos de suprimir la descomposición de un sustrato y mejorar la selectividad y el rendimiento, la temperatura de reacción es preferiblemente de -80 a 120°C, más preferiblemente de -20 a 80°C, y de manera adicionalmente preferible de 0 a 50°C.

25 En esta reacción, es preferible usar un disolvente en términos del rendimiento, la selectividad, y el manejo. Los ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos, disolventes halogenados, éteres, cetonas, ésteres, alcoholes, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, etc. Entre estos, se prefieren alcoholes, puesto que son inactivos a la reacción y fáciles de manejar. El disolvente es preferiblemente metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, sec-butanol, o terc-butanol, más preferiblemente metanol, etanol, isopropanol, o terc-butanol, y de manera adicionalmente preferible metanol o terc-butanol.

30 La presión de reacción puede ser a presión atmosférica. Sin embargo, con el fin de obtener suficiente temperatura de reacción y reactividad, la reacción puede llevarse a cabo a presión, por ejemplo, de 0,1 a 20 MPa.

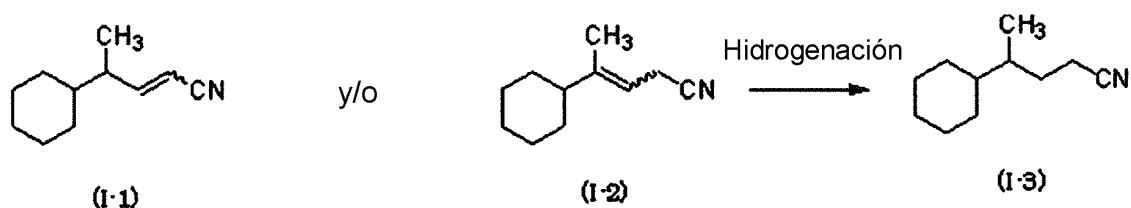
35 En términos de mejorar la calidad como un material de fragancia, es preferible que se purifique una mezcla del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) obtenidos en el presente documento mediante, por ejemplo, extracción, destilación, o cromatografía en columna de gel de sílice.

[Método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3)]

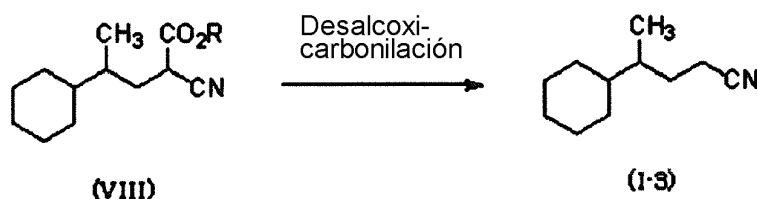
40 Los ejemplos del método de producción del 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) de la presente invención incluyen un método en el que se hidrogena uno cualquiera seleccionado de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1), 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2), y una mezcla de los mismos, un método en el que se hace reaccionar 2-ciclohexilpropanal (II) con ácido cianoacético en presencia de un activador y se hidrogena el condensado así obtenido y se descarboxila adicionalmente y un método en el que se desalcoxycarbonila pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII). Entre estos, en términos de la reactividad, el rendimiento, y la selectividad, el método es preferiblemente un método en el que se hidrogena uno cualquiera seleccionado del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1), 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2), y una mezcla de los mismos y un método en el que se desalcoxycarbonila pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII), más preferiblemente un método en el que se hidrogena el 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) o una mezcla del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) y un método en el que se desalcoxycarbonila pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII), y de manera adicionalmente preferible un método en el que se hidrogena el 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y un método en el que se desalcoxycarbonila pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII). En la fórmula (I-1) y la fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

55 [Fórmula química 13]

<Método de hidrogenación>



<Método de desalcoxicarbonilación>



5

[En la fórmula, R indica un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono sustituido con alcoxilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.]

10

<Método de hidrogenación>

Se considera que el método de hidrogenación es excelente en rendimiento y selectividad debido a que el 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1), es decir nitrilo α,β no saturado, es un nitrilo conjugado, que tiende a someterse a una reacción de hidrogenación.

15

En la reacción de hidrogenación, es preferible usar un catalizador de hidrogenación. En términos de la hidrogenación de manera selectiva de un doble enlace alifático sin afectar al grupo nitrilo, el catalizador de hidrogenación es, por ejemplo, preferiblemente un metal de transición tal como paladio, platino, rutenio, o rodio, y particularmente, en términos de la selectividad de reacción, más preferiblemente paladio o platino, de manera adicionalmente preferible paladio.

20

Los ejemplos del catalizador de hidrogenación incluyen un catalizador homogéneo y un catalizador heterogéneo. Es preferiblemente un catalizador heterogéneo, más preferiblemente, por ejemplo, un catalizador heterogéneo portándose el metal de transición mencionado anteriormente en un vehículo.

25

Los ejemplos del vehículo incluyen sílice, alúmina, sílice alúmina, zeolita y carbono. En términos del manejo y la reactividad, el vehículo es más preferiblemente sílice, alúmina, o carbono, de manera adicionalmente preferible carbono.

30

En el caso del catalizador heterogéneo, con respecto al 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1), 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2), y una mezcla de los mismos, la cantidad del catalizador de hidrogenación que va a usarse que incluye el vehículo es preferiblemente del 0,001 al 100% en masa, y en términos de la eficacia de la reacción, más preferiblemente del 0,1 al 50% en masa. En el caso del catalizador homogéneo, con respecto al doble enlace que va a hacerse reaccionar, la cantidad del catalizador de hidrogenación es preferiblemente de 0,0001 a 1 veces en moles, y en términos de la eficacia de la reacción, más preferiblemente de 0,001 a 0,1 veces en moles.

35

En la reacción de hidrogenación, la temperatura de reacción es preferiblemente de 0 a 200°C, y en términos de la selectividad, más preferiblemente de 10 a 130°C, de manera adicionalmente preferible de 20 a 80°C.

40

En la reacción de hidrogenación, la presión del hidrógeno es preferiblemente desde presión atmosférica (0,1 MPa) hasta 20 MPa, y en términos de mejorar la velocidad de reacción, más preferiblemente de 0,11 a 10 MPa.

En términos del rendimiento y la selectividad, es preferible usar un disolvente para la reacción de hidrogenación.

45

Los ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos, disolventes halogenados, éteres, cetonas, ésteres, alcoholes, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, y dimetilacetamida. Entre estos, son preferibles alcoholes e hidrocarburos puesto que son inactivos a la reacción, y adicionalmente son preferibles los alcoholes.

Los ejemplos de los alcoholes son preferiblemente metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, sec-butanol, y terc-butanol, más preferiblemente metanol, etanol e isopropanol.

< Método de desalcoxycarbonilación >

La reacción de desalcoxycarbonilación puede llevarse a cabo mediante un método conocido tal como un método de reacción de dos etapas en el que se descarbonila el ácido carboxílico obtenido hidrolizando un éster o un método de reacción de Krapcho en el que se desalcoxycarbonila un éster directamente mediante una operación de reacción. Sin embargo, en términos de la selectividad de reacción, operabilidad, y reducción de desechos, es preferible el método de reacción de Krapcho.

A continuación en el presente documento, se describe el método de reacción de Krapcho. Es preferible que esta reacción se lleve a cabo en coexistencia con una sal en términos de promover la reacción. Los ejemplos de la sal mencionada anteriormente incluyen haluros de metales alcalinos tales como cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de litio, y yoduro de litio, cianuros de metales alcalinos tales como cianuro de sodio y cianuro de potasio, y sales de metales alcalinos o sales de metales alcalinotérreos de ácidos orgánicos tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de sodio, acetato de sodio, y acetato de potasio. En términos del efecto de promover la reacción y seguridad, son preferibles un haluro de un metal alcalino, una sal de metal alcalino de un ácido orgánico, y una sal de metal alcalinotérreo de un ácido orgánico, y en términos del coste, adicionalmente se prefieren cloruro de sodio, cloruro de litio, cianuro de sodio, acetato de sodio, y acetato de potasio.

La cantidad de la sal que va a usarse en el método de reacción de Krapcho es, con respecto al pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII), preferiblemente de 0,01 a 5 veces en moles, y en términos del rendimiento y la operabilidad, más preferiblemente de 1 a 2 veces en moles.

Es preferible que el método de reacción de Krapcho se lleve a cabo en un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico polar en términos de promover la reacción. La cantidad de agua que va a usarse es, con respecto al pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII), preferiblemente de 0,1 a 10 veces en moles, más preferiblemente de 0,5 a 5 veces en moles en términos del rendimiento, y de manera adicionalmente preferible de 1 a 2 veces en moles en términos de la eficacia de producción.

Los ejemplos del disolvente orgánico polar usado en el método de reacción de Krapcho incluyen dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, triamida hexametilfosfórica, y triamida hexametilfosforosa. En términos de la seguridad y el manejo, son preferibles dimetilsulfóxido y N,N-dimetilformamida. La cantidad del disolvente orgánico es, con respecto al pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII), preferiblemente del 1 al 1000% en masa, más preferiblemente del 10 al 500% en masa en términos del rendimiento, y de manera adicionalmente preferible del 50 al 200% en masa en términos del rendimiento y la eficacia de producción.

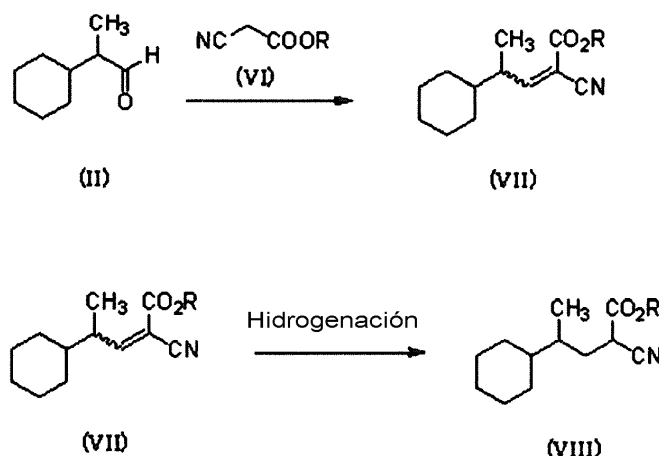
En el método de reacción de Krapcho, la temperatura de reacción es preferiblemente de 50 a 300°C en términos de completar la reacción de manera eficaz y suprimir reacciones secundarias, más preferiblemente de 100 a 200°C en términos del rendimiento. Además, cuando la reacción se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 100°C o más, puede someterse a reflujo un disolvente mixto, o puede llevarse a cabo de manera continua el goteo de agua y la destilación de una mezcla de agua y alcohol producida como subproducto en la desalcoxycarbonilación al exterior del sistema.

En términos de mejorar el olor objetivo y mejorar la calidad como material de fragancia, es preferible que, por ejemplo, se purifique el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) obtenido mediante el método descrito anteriormente, mediante extracción, destilación, o cromatografía en columna de gel de sílice.

<Método de producción de pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII)>

Tal como se describió anteriormente, puede obtenerse pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII) de la siguiente manera. Por ejemplo, se condensa 2-ciclohexilpropanal (II) con un compuesto de fórmula (VI) (la condensación de Knoevenagel), obteniéndose de este modo penta-2-enoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VII), se hidrogena adicionalmente el penta-2-enoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VII), y por tanto, puede obtenerse pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII) (véase esquema).

[Fórmula química 14]



Esquema

[En las fórmulas, R indica un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquenoilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono sustituido con alcoxilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.]

En términos del rendimiento y la selectividad, el método de producción del penta-2-enoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VII) es preferiblemente un método que incluye una etapa de permitir que el 2-ciclohexilpropanal (II) y el cianoacetato (VI) experimenten condensación de Knoevenagel, más preferiblemente una etapa de condensación de 2-ciclohexilpropanal (II) y cianoacetato (VI) en presencia de un activador.

La porción éster (R en la fórmula anterior) del cianoacetato (VI) usado en la condensación de Knoevenagel es un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquenoilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono sustituido con alcoxilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono incluyen grupos alquilo lineales o ramificados tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, metilbutilo, hexilo, metilpentilo, etilbutilo, heptilo, y octilo. Los ejemplos del grupo alquenoilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono incluyen metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, y octileno. Los ejemplos del alcoxilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono incluyen grupos alquilo lineales o ramificados tales como metoxi, etoxi, propiloxi, butoxi, pentiloxi, metilbutiloxi, hexiloxi, metilpentiloxi, etilbutiloxi, heptiloxi, y octiloxi. Los ejemplos del grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono sustituido con alcoxilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono incluyen metoximetilo, etoximetilo, y metoxietilo. La porción éster (R en la fórmula anterior) del cianoacetato (VI) usado en la condensación de Knoevenagel es preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y en términos del coste y el manejo, de manera adicionalmente preferible un grupo metilo o un grupo etilo.

Los ejemplos del activador usado en la reacción de condensación de Knoevenagel incluyen aminas orgánicas o sales de las mismas, aminoácidos, y sales de amonio. Es preferiblemente una amina orgánica o una sal de la misma en términos del rendimiento y la actividad de reacción, y particularmente, más preferiblemente una amina orgánica que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un acetato de la misma en términos de la actividad de reacción.

La cantidad del activador que va a usarse en la reacción de condensación de Knoevenagel es, con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II), preferiblemente de 0,001 a 10 veces en moles, más preferiblemente de 0,002 a 5 veces en moles en términos del rendimiento, y de manera adicionalmente preferible de 0,005 a 2 veces en moles en términos del rendimiento y el coste.

La cantidad del cianoacetato (VI) que va a usarse con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II) en la reacción de condensación de Knoevenagel es, con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II), preferiblemente de 0,5 a 2 veces en moles, más preferiblemente de 0,8 a 1,2 veces en moles, y en términos de mejorar el rendimiento, de manera adicionalmente preferible de 1,01 a 1,10 veces en moles.

En la reacción de condensación de Knoevenagel, la temperatura de reacción es preferiblemente de 0 a 150°C en términos de la seguridad, preferiblemente de 20 a 150°C en términos de la eficacia de la reacción, y más preferiblemente de 20 a 120°C en términos de aumentar el rendimiento.

En la reacción de condensación de Knoevenagel, en términos de mejorar la eficacia de la reacción, es preferible que la reacción se lleve a cabo mientras se elimina el agua producida como subproducto de la reacción. El método de eliminación de agua es preferiblemente un método que usa un eliminador de agua (por ejemplo, un tamiz molecular), un método en el que se destila agua a presión normal o a presión reducida, o un método en el que la deshidratación

azeotrópica se lleva a cabo a reflujo con disolvente, formando el disolvente una mezcla azeotrópica con agua. En términos de la eficacia y aumentar el rendimiento, es preferiblemente, por ejemplo, un método en el que se destila agua a presión reducida. En el método de eliminación de agua mediante deshidratación azeotrópica, el disolvente que va a usarse es preferiblemente un disolvente con un punto de ebullición de 50 a 300°C y, en términos de aumentar el rendimiento, más preferiblemente un disolvente con un punto de ebullición de 70 a 250°C. Específicamente, en el método de eliminación de agua mediante deshidratación azeotrópica, el disolvente que va a usarse es preferiblemente un disolvente hidrocarbonado no polar tal como benceno, tolueno, xileno, cimeno, o ciclohexano y en términos de la seguridad y facilidad de eliminación de disolvente, más preferiblemente tolueno, xileno, o ciclohexano, de manera adicionalmente preferible tolueno o ciclohexano.

La reacción de condensación de Knoevenagel va seguida de hidrogenación y de este modo se obtiene pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VIII). Los ejemplos del método de hidrogenación incluyen un método de hidrogenación catalítica que usa un catalizador de hidrogenación y un método de reducción con hidruro que usa un agente reductor tal como borohidruro de sodio. Sin embargo, en términos del rendimiento, es preferible un método de hidrogenación catalítica.

<Método de hidrogenación catalítica >

En términos de la hidrogenación de manera selectiva de un doble enlace alifático sin afectar al grupo nitrilo, el catalizador de hidrogenación usado en el método de hidrogenación catalítica es, por ejemplo, preferiblemente un metal de transición tal como paladio, platino, rutenio, o rodio, y particularmente, en términos de la selectividad de reacción, más preferiblemente paladio o platino, de manera adicionalmente preferible paladio.

Los ejemplos del catalizador de hidrogenación incluyen un catalizador homogéneo y un catalizador heterogéneo. Es preferiblemente un catalizador heterogéneo, más preferiblemente, por ejemplo, un catalizador heterogéneo portándose el metal de transición mencionado anteriormente en un vehículo.

Los ejemplos del vehículo incluyen sílice, alúmina, sílice alúmina, zeolita, y carbono. En términos del manejo y la reactividad, el vehículo es más preferiblemente sílice, alúmina, o carbono, de manera adicionalmente preferible carbono.

En el caso del catalizador heterogéneo, con respecto al penta-2-enoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VII), la cantidad del catalizador de hidrogenación que va a usarse que incluye el vehículo es preferiblemente del 0,001 al 100% en masa, y en términos de la eficacia de la reacción, más preferiblemente del 0,1 al 50% en masa. En el caso del catalizador homogéneo, con respecto al doble enlace que va a hacerse reaccionar, la cantidad es preferiblemente de 0,0001 a 1 veces en moles, y en términos de la eficacia de la reacción, más preferiblemente de 0,001 a 0,1 veces en moles.

En la reacción de hidrogenación, la temperatura de reacción es preferiblemente de 0 a 200°C, y en términos de la selectividad, más preferiblemente de 10 a 130°C, de manera adicionalmente preferible de 20 a 80°C.

En la reacción de hidrogenación, la presión del hidrógeno es preferiblemente desde presión atmosférica (0,1 MPa) hasta 20 MPa, y en términos de mejorar la velocidad de reacción, es más preferiblemente de 0,11 a 10 MPa.

En términos del rendimiento y la selectividad, es preferible usar un disolvente para la reacción de hidrogenación.

Los ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos, disolventes halogenados, éteres, cetonas, ésteres, alcoholes, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, y dimetilacetamida. Entre estos, son preferibles alcoholes e hidrocarburos puesto que son inactivos a la reacción, y adicionalmente se prefieren alcoholes.

Los ejemplos de los alcoholes son preferiblemente metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, sec-butanol, y terc-butanol, más preferiblemente metanol, etanol, e isopropanol.

<Método de reducción con hidruro>

Un ejemplo del agente reductor usado en un método de reducción con hidruro es preferiblemente borohidruro de sodio en términos de la hidrogenación de manera selectiva de un doble enlace conjugado sin afectar al grupo nitrilo o el grupo éster.

La cantidad del agente reductor que va a usarse en el método de reducción con hidruro es, con respecto al penta-2-enoato de 2-ciano-4-ciclohexilo (VII), de preferiblemente de 0,25 a 2 veces en moles en términos del rendimiento y la selectividad de reacción, más preferiblemente de 0,4 a 0,8 veces en moles en términos de la eficacia económica y la reactividad.

En términos de estabilización del agente reductor, es preferible usar un disolvente para la reacción de reducción con hidruro. Los ejemplos del disolvente usado para la reacción de reducción con hidruro incluyen agua alcalina, hidrocarburos, y éteres.

En la reacción de reducción con hidruro, la temperatura de reacción es preferiblemente de 0 a 150°C, y en términos del rendimiento, más preferiblemente de 20 a 100°C, de manera adicionalmente preferible de 30 a 80°C.

5 [Composición de fragancia]

La composición de fragancia de la presente invención contiene un compuesto de nitrilo (I) de la presente invención, preferiblemente una mezcla de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2). La cantidad del compuesto de nitrilo (I) de la presente invención que va a contenerse en la composición de fragancia es preferiblemente del 0,01 al 99% en masa, más preferiblemente del 0,1 al 15% en masa, y de manera adicionalmente preferible del 0,3 al 3% en masa. Cuando el compuesto de nitrilo (I) de la presente invención está contenido en una cantidad del 0,01 al 99% en masa, se enfatizan diversos olores a especias, a vegetación, floral, a madera y cítrico, lo que permite suprimir olores oleoso, químico y metálico no deseados.

15 Puesto que la composición de fragancia de la presente invención contiene un compuesto de nitrilo (I) de la presente invención, tiene una nota a especias, particularmente un olor a comino, y cuando se combina con otras fragancias, se enfatizan diversos olores a especias, a vegetación, floral, a madera y cítrico, lo que permite suprimir olores oleoso, químico y metálico no deseados. Además, se permite que la composición de fragancia de la presente invención contenga otros componentes de fragancia que se usan comúnmente o fragancias combinadas con composiciones deseadas, como otras fragancias, además del compuesto de nitrilo (I) de la presente invención, que permite proporcionar la composición de fragancia olores con, por ejemplo, una nota floral, una nota afrutada, una nota de hierbas, una nota a especias, una nota a vegetación, una nota a madera o una nota balsámica. Es preferible que las otras fragancias mencionadas anteriormente contengan al menos una seleccionada de fragancias con un olor a especias, un olor a vegetación, un olor floral, un olor a madera, y un olor cítrico.

25 Además, en la composición de fragancia de la presente invención, otras fragancias que pueden usarse en combinación con el compuesto de nitrilo (I) de la presente invención son preferiblemente al menos una seleccionada de hidrocarburos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, acetales, éteres, ésteres, carbonatos, lactonas, oximas, nitrilos, bases de Schiff, amidas, aceites esenciales naturales, y extractos naturales, y entre estos, más preferiblemente al menos una seleccionada de alcoholes, aldehídos, ésteres, y lactonas.

A continuación en el presente documento, la "notación plural" de cada fragancia indica un único compuesto o una mezcla de al menos dos compuestos.

35 Los ejemplos de hidrocarburos incluyen limoneno, α -pineno, β -pineno, terpineno, p-cimeno, cedreno, longifoleno, valenceno, canfeno, y mirceno.

Los ejemplos de alcoholes incluyen alcoholes alifáticos, alcoholes a base de terpenos, y alcoholes aromáticos.

40 Los ejemplos de alcoholes alifáticos incluyen prenol, trans-2-hexenol, cis-3-hexenol, 2,6-dimetilheptanol, 1-octen-3-ol, 3,6-nonadien-1-ol, Undecavertol (nombre comercial de Givaudan, 4-metil-3-decen-5-ol), 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-metanol, isociclogeraniol, 2-terc-butilciclohexanol, 4-terc-butilciclohexanol, Mayol (nombre comercial de Firmenich, 4-(1-metiletil)-ciclohexanometanol), Amber Core (nombre comercial de Kao Corporation, 1-(2-terc-butilciclohexil)-2-butanol), Timberol (nombre comercial de Symrise, 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)hexan-3-ol), Sandalmysore Core (nombre comercial de Kao Corporation, 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol), Bacdanol (nombre comercial de IFF, 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol), y Florosa (nombre comercial de Givaudan, 4-metil-2-(2-metilpropil)tetrahidro-2H-4-piranol).

50 Los ejemplos de alcoholes a base de terpenos incluyen citronelol, hidroxicitronelol, linalol, dihidrolinalol, tetrahidrolinalol, etil linalol, geraniol, nerol, mircenol, dihidromircenol, tetrahidromircenol, ocimenol, mentol, borneol, farnesol, nerolidol, cedrol, terpineol, y alcohol fenquílico.

Los ejemplos de alcoholes aromáticos incluyen alcohol bencílico, alcohol feniletílico, alcohol cúmico, dimetil fenil etil carbinol, alcohol cinámico, Phenyl Hexanol (nombre comercial de Kao Corporation), Pamplefleu (nombre comercial de IFF, 4-fenilpentanol), y Majantol (nombre comercial de Symrise, 2,2-dimetil-3-(3-metilfenil)propanol).

Los ejemplos de fenoles incluyen anetol, guayacol, eugenol, e isoeugenol.

60 Los ejemplos de aldehídos incluyen aldehído alifático, aldehído terpénico, y aldehído aromático como en el caso de los alcoholes mencionados anteriormente. Todos los aldehídos en los que solo se ha transformado el grupo funcional de los alcoholes de componentes de fragancia se incluyen en los ejemplos de los componentes de fragancia.

65 Los ejemplos de otros aldehídos incluyen Aldehyde C-6 (nombre comercial de Kao Corporation, 1-hexanal), Aldehyde C-8 (nombre comercial de Kao Corporation, 1-octanal), Aldehyde C-9 (nombre comercial de Kao Corporation, 1-nonanal), Aldehyde C-10 (nombre comercial de Kao Corporation, 1-decanal), Aldehyde C-11

UNDECYL (nombre comercial de Kao Corporation, undecanal), Aldehyde C-11 MOA (nombre comercial de Symrise, 2-metildecanal), Aldehyde C-111 LEN (nombre comercial de Kao Corporation, 10-undecenal), Aldehyde C-12 LAURYL (nombre comercial de Kao Corporation, 1-dodecanal), Aldehyde C-12 MNA (nombre comercial de Kao Corporation, 2-metilundecanal), Floral Super (nombre comercial de IFF, 4,8-dimetil-4,9-decadienal), Pollenal II (nombre comercial de Kao Corporation, 2-ciclohexilpropanal), Myrac Aldehyde (nombre comercial de IFF, 4(3)-(4-metil-3-penten-1-il)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído), Lyrall (nombre comercial de IFF, 4(3)-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído), Cetonal (nombre comercial de Givaudan, trimetilciclohexenmetilbutanal), Vernaldehyde (nombre comercial de Givaudan, 1-metil-4-(4-metilpentil)-3-ciclohexencarboxaldehído), Melozone (nombre comercial de IFF, octahidro-4,7-metanoindencarboxaldehído), Scentenal (nombre comercial de Firmenich, metoxidiciclopentadiencarboxaldehído), Dupical (nombre comercial de Givaudan, 4-triciclohexilidenbutanal), Bergamal (nombre comercial de IFF, 3,7-dimetil-2-metilen-6-octenal), aldehído canfolénico, Bourgeonal (nombre comercial de Givaudan, 3-(4-terc-butilfenil)propanal), Cyclamen Aldehyde (nombre comercial de Givaudan, 3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropionaldehído), Floralozone (nombre comercial de IFF, 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropionaldehído, p-etil-2,2-dimetil-hidrocinaaldehído), Suzaral (nombre comercial de Takasago International Corporation, 3-(4-isobutilfenil)-2-metilpropionaldehído), Lilyall (nombre comercial de Givaudan, 3-(4-t-butilfenil)-2-metilpropionaldehído, aldehído p-terc-butil-alfa-metilhidrocinaaldehído), Amyl Cinnamic Aldehyde (nombre comercial de Kao Corporation), Hexyl Cinnamic Aldehyde (nombre comercial de Kao Corporation, 2-n-hexil-3-fenil-2-propenal), Canthoxal (nombre comercial de IFF, 2-metil-3-(4-metoxifenil)propanal), vanilina, etilvanilina, Heliotropine (nombre comercial de Takasago International Corporation, 3,4-metilendioxi-benzaldehído), Helional (nombre comercial de IFF, α -metil-1,3-benzodioxol-5-propanal, 2-metil-3-(3,4-metilendioxi-fenil)-propanal), Triplal (nombre comercial de IFF, 2,4-dimetil-3-ciclohexano-1-carboxaldehído), y 2,6-nonadienal.

Los ejemplos de cetonas incluyen metilheptenona, dimetiloctenona, hexilciclopentanona, dihidrojazmona, Veloutone (nombre comercial de Firmenich, 2,2,5-trimetil-5-pentilciclopentanona), Nectaryl (nombre comercial de Givaudan, 2-(2-(4-metil-3-ciclohexen-1-il)propil)ciclopentanona), ionona, metilionona, γ -metilionona, damascona, α -damascona, δ -damascona, damascenona, Dynascone (nombre comercial de Firmenich, 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona), irona, Cashmeran (nombre comercial de IFF, 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona), Iso E Super (nombre comercial de IFF, 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etan-1-ona), Calone (nombre comercial de Firmenich, 7-metil-3,5-dihidro-2H-benzodioxepin-3-ona), carvona, mentona, acetilcedreno, isolongifolanona, nootkatona, cetona de frambuesa, benzofenona, Tonalid (nombre comercial de PFW, 6-acetil-1,1,2,4,4,7-hexametil-tetrahidronaftaleno), muscona, Muscenone (nombre comercial de Firmenich, 3-metil-5-ciclopentadecen-1-ona), civetona, Globanone (nombre comercial de Symrise, 8-ciclohexadecenona), etilmaltol, alcanfor, e Isodamascone (nombre comercial de Symrise, 1-(2,4,4-trimetil-2-ciclohexil)-trans-2-butanona).

Los ejemplos de acetales incluyen Anthoxan (nombre comercial de Kao Corporation), Boisambrene Forte (nombre comercial de Kao Corporation), Troenan (nombre comercial de Kao Corporation), Methyl Pamplermousse (nombre comercial de Givaudan, 1,1-dimetoxi-2,2,5-trimetil-4-hexeno), citral dimetil acetal, dimetil acetal del hidratropaldehído, Verdoxan (nombre comercial de Kao Corporation), etil linalil acetal del acetaldehído, y Floropal (nombre comercial de Symrise, 2,4,6-trimetil-2-fenil-1,3-dioxano).

Los ejemplos de éteres incluyen Herbavert (nombre comercial de Kao Corporation), cedril metil éter, Ambroxan (nombre comercial de Kao Corporation, [3aR-(3a. α ,5a. β ,9a. α ,9b. β)] dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametil nafto[2,1-b]furan), Ambrotech (nombre comercial de Kao Corporation, dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametilnafto[2,1-b]furan), metil isoeugenol, citronelil etil éter, geranil etil éter, 1,8-cineol, óxido de rosa, estragol, anetol, hinokitiol, β -naftol metil éter, β -naftol etil éter, y Galaxolide (nombre comercial de IFF, 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta- γ -2-benzopirano).

Los ejemplos de ésteres que van a usarse como material de fragancia incluyen éster de ácido carboxílico alifático, éster de ácido carboxílico aromático, y éster de otro ácido carboxílico.

Los ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos que forman éster de ácido carboxílico alifático incluyen ácidos carboxílicos lineales y ramificados que tienen de 1 a 18 átomos de carbono. Entre estos, son importantes ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono tales como ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico, y particularmente es importante ácido acético. Los ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos que forman éster de ácido carboxílico aromático incluyen ácido benzoico, ácido anísico, ácido fenilacético, ácido cinámico, ácido salicílico, y ácido antranílico. Los ejemplos de alcoholes que forman ésteres de ácido alifático y aromático incluyen alcoholes alifáticos lineales y ramificados que tienen de 1 a 5 átomos de carbono y los alcoholes de componentes de fragancia mencionados anteriormente.

Los ejemplos de ésteres de otro ácido carboxílico incluyen Ethyl Safranate (nombre comercial de Givaudan, dihidrociclogeranato de etilo), Poirenate (nombre comercial de Kao Corporation), Fruitate (nombre comercial de Kao Corporation, triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-2-carboxilato de etilo), jazmonato de metilo, MDJ (nombre comercial de Kao Corporation, dihidrojazmonato de metilo, (2-pentil-3-oxociclopentil)acetato de metilo), propionato de triciclohexenilo, y 3-metil-3-fenilglucidato de etilo (nombre común; Aldehyde C-16).

Los ejemplos de carbonatos incluyen Liffarome (nombre comercial de IFF, metilcarbonato de cis-3-hexenilo), Jasmacyclat (nombre comercial de Kao Corporation), y Floramat (nombre comercial de Kao Corporation).

5 Los ejemplos de lactonas incluyen γ -nonalactona, γ -decalactona, δ -decalactona, Jasmolactone (nombre comercial de Firmenich, tetrahidro-6-(3-hexenil)-2H-piran-2-ona), γ -undecalactona, cumarina, octahidrocumarina, Florex (nombre comercial de Firmenich, 6-etilidenoctahidro-5,8-metano-2H-1-benzopiran-2-ona), ciclopentadecanolida, Habanolide (nombre comercial de Firmenich, 12(11)-oxaciclohexadecen-2-ona), Ambrettolide (nombre comercial de IFF, 10-octacicloheptadecen-2-ona), y brasilato de etileno.

10 Los ejemplos de oximas incluyen Buccoxime (nombre comercial de Symrise, oxima de 1,5-dimetil-biciclo[3.2.1]octan-8-ona), Labienoxime (nombre comercial de Givaudan, oxima de 2,4,4,7-tetrametil-6,8-nonadien-3-ona), y oxima de 5-metil-3-heptanona.

15 Los ejemplos de nitrilos incluyen dodecanonitrilo, nitrilo de citronelilo, nitrilo de cuminilo, nitrilo de cinamilo, y Peonile (nombre comercial de Givaudan, 2-ciclohexiliden-2-fenilacetónitrilo).

20 Los ejemplos de bases de Schiff incluyen Aurantiol (nombre comercial de Givaudan, N-(3,7-dimetil-7-hidroxiocetiliden)-antranilato de metilo) y Ligantral (nombre comercial de Givaudan, (3,5-dimetil-3-ciclohexen-1-il)metilanantranilato de metilo).

Los ejemplos de amidas incluyen Gardamide (nombre comercial de Givaudan, N,2-dimetil-N-fenilbutiramida) y Paradisamide (nombre comercial de Givaudan, 2-etil-N-metil-N-(3-metilfenil)butanamida).

25 Los ejemplos de los aceites esenciales naturales y los extractos naturales incluyen naranja, limón, lima, bergamota, vainilla, mandarina, menta, hierbabuena, lavanda, manzanilla, romero, eucalipto, salvia, albahaca, rosa, jara, geranio, jazmín, flor de cananga, anís, clavo, jengibre, nuez moscada, cardamomo, cedro, ciprés, vetiver, pachuli, hierba limón, ládano, gálbano, neroli, y olíbano.

30 Puede seleccionarse de manera adecuada estas otras fragancias dependiendo de, por ejemplo, el tipo de fragancia combinada así como el tipo e intensidad del olor previsto. Sin embargo, la cantidad de cada una las mismas contenida en la composición de fragancia es preferiblemente del 0,0001 al 99,99% en masa, más preferiblemente del 0,001 al 80% en masa. La cantidad total de las mismas contenida en la composición de fragancia es preferiblemente del 5 al 99,99% en masa, más preferiblemente del 50 al 99,9% en masa.

35 La composición de fragancia de la presente invención puede contener un aceite, que no tiene olor propio, para su uso como base que permite que el compuesto de nitrilo (I) de la presente invención y otros materiales de fragancia estén contenidos en la misma. Un aceite de este tipo permite que un componente de fragancia se mezcle de manera uniforme, que se mezcle fácilmente para dar un producto, y que se dote fácilmente de una intensidad de fragancia adecuada. Los ejemplos de los aceites incluyen alcoholes polihídricos tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, y dipropilenglicol, ésteres tales como miristato de isopropilo, adipato de dibutilo, y sebacato de dietilo, hidrocarburos tales como parafina y escualano líquidos, y tensioactivos tales como polioxietilen alquil éter y éster de ácido graso de sorbitano.

45 Entre estos, en términos de la solubilidad de todos los componentes de fragancia, el aceite es preferiblemente alcohol polihídrico o éster, más preferiblemente dipropilenglicol o miristato de isopropilo. La cantidad de un aceite de este tipo que va a contenerse en la composición de fragancia es preferiblemente del 0,01 al 95% en masa, más preferiblemente del 0,1 al 90% en masa, de manera adicionalmente preferible del 1 al 80% en masa, e incluso más preferiblemente del 5 al 80% en masa.

50 La composición de fragancia de la presente invención también proporciona un efecto de enfatizar adicionalmente diversos olores a especias, a vegetación, floral, a madera y cítrico además del olor del compuesto de nitrilo (I) de la presente invención, lo que permite suprimir olores oleoso, químico y metálico no deseados. Una composición de fragancia de este tipo puede usarse de manera adecuada para proporcionar fragancias para productos cosméticos, composiciones limpiadoras, etc.

55 [Uso como componente de fragancia]

60 La composición de fragancia que contiene un compuesto de nitrilo (I) de la presente invención puede usarse como componente de fragancia para diversos tipos de productos, como una fragancia combinada con una nota de fragancia preferible que se proporciona con una nota a especias, particularmente un olor a comino y que enfatiza adicionalmente diversos olores a especias, a vegetación, floral, a madera y cítrico, lo que permite suprimir olores oleoso, químico y metálico no deseados. Por tanto, la presente invención es un método de uso de un compuesto de nitrilo (I) de la presente invención como componente de fragancia, preferiblemente un método de uso de un compuesto de nitrilo (I) de la presente invención como componente de fragancia para una composición de fragancia, una composición limpiadora, una composición suavizante, o un producto cosmético. Para el método de uso de dicho compuesto, puede contenerse solo o en combinación con otros componentes en las bases de productos de tocador

65

tales como jabones, productos cosméticos, productos cosméticos para el cabello, detergentes, suavizantes, productos para pulverización, ambientadores, perfumes, y agentes para el baño.

5 Particularmente, puesto que el compuesto de nitrilo (I) de la presente invención es estable en un vehículo acuoso, y se usa para aplicaciones en las que se usan preferiblemente notas de fragancia a especias, a vegetación, floral, a madera y cítrico, se usa preferiblemente para composiciones limpiadoras, composiciones suavizantes y productos cosméticos, más preferiblemente composiciones limpiadoras.

10 Por consiguiente, la presente invención también proporciona una composición limpiadora, una composición suavizante, y un producto cosmético que contienen cada uno una composición de fragancia de la presente invención.

15 La composición limpiadora de la presente invención es preferiblemente una composición limpiadora para superficies duras, una composición limpiadora para ropa, o una composición limpiadora corporal, más preferiblemente una composición limpiadora para superficies duras.

Los ejemplos de la composición limpiadora para superficies duras incluyen un limpiador multiuso y una composición limpiadora de platos.

20 Los ejemplos de la composición limpiadora corporal incluyen una composición limpiadora para la piel y una composición limpiadora para el cabello. Es preferible una composición limpiadora para el cabello.

El producto cosmético de la presente invención es preferiblemente un perfume.

25 Es preferible que la composición limpiadora de la presente invención contenga un tensioactivo aniónico además del compuesto de nitrilo (I) de la presente invención. Además, pueden combinarse en la misma un tensioactivo no iónico, un ajustador de pH, un modificador de viscosidad, un disolvente, un aceite, un conservante, agua, etc.

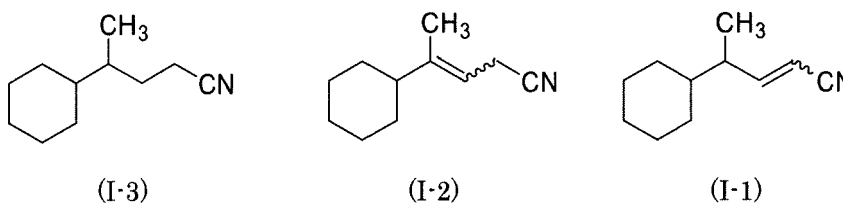
30 Es preferible que la composición suavizante de la presente invención contenga un tensioactivo catiónico además del compuesto de nitrilo (I) de la presente invención. Además, pueden combinarse en la misma un ajustador de pH, un disolvente, un aceite, un conservante, agua, etc.

35 En el perfume de la presente invención, pueden combinarse en el mismo un disolvente, agua, etc. además del compuesto de nitrilo (I) de la presente invención.

Con respecto a la realización mencionada anteriormente, la presente invención da a conocer además un compuesto de nitrilo y un método de producción de un compuesto de nitrilo.

40 <1> Un compuesto de nitrilo representado por la fórmula (I-3), fórmula (I-2), o fórmula (I-1), preferiblemente compuestos de nitrilo representados por las fórmulas (I-2) y fórmula (I-3), y más preferiblemente un compuesto de nitrilo representado por la fórmula (I-3).

[Fórmula química 15]

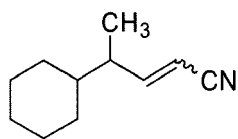


45 El enlace representado por una línea ondulada en la fórmula (I-1) y la fórmula (I-2) indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

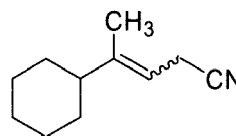
50 <2> Una composición de fragancia que contiene un compuesto de nitrilo según el punto <1>.

55 <3> Una composición de fragancia que contiene un compuesto de nitrilo, en la que el compuesto de nitrilo es una mezcla de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo representado por la fórmula (I-1) a continuación y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo representado por la fórmula (I-2) a continuación.

[Fórmula química 16]



(I-1)



(I-2)

El enlace representado por una línea ondulada en la fórmula (I-1) y la fórmula (I-2) indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

5 <4> La composición de fragancia según el punto <2> o <3>, que contiene además al menos una seleccionada de fragancias que tienen un olor a especias, un olor a vegetación, un olor floral, un olor a madera, y un olor cítrico.

10 <5> La composición de fragancia según el punto <2> o <3>, que contiene además una fragancia además del compuesto de nitrilo, en la que la fragancia contiene además del compuesto de nitrilo, al menos una seleccionada de hidrocarburos, alcoholes, fenóles, aldehídos, cetonas, acetales, éteres, ésteres, carbonatos, lactonas, oximas, nitrilos, bases de Schiff, aceites esenciales naturales, y extractos naturales.

15 <6> Una composición limpiadora que contiene una composición de fragancia según uno cualquiera de los puntos <2> a <5>.

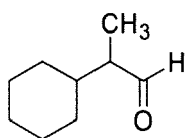
<7> Una composición suavizante que contiene una composición de fragancia según uno cualquiera de los puntos <2> a <5>.

20 <8> Un producto cosmético que contiene una composición de fragancia según uno cualquiera de los puntos <2> a <5>.

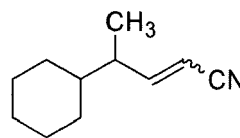
<9> Un método de uso de un compuesto de nitrilo según el punto <1> como componente de fragancia para una composición de fragancia, una composición limpiadora, una composición suavizante, o un producto cosmético.

25 <10> Un método de producción de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo representado por la fórmula (I-1) a continuación, que incluye una etapa de condensación de 2-ciclohexilpropanal representado por la fórmula (II) a continuación y un derivado del ácido cianometilfosfónico (III), que incluye preferiblemente una etapa de condensación de 2-ciclohexilpropanal representado por la fórmula (II) a continuación y un derivado del ácido cianometilfosfónico (III) en presencia de un activador.

[Fórmula química 17]



(II)



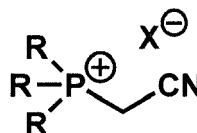
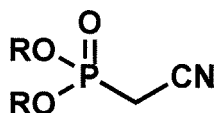
(I-1)

35 El enlace representado por una línea ondulada en la fórmula (I-1) indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

40 <11> El método de producción de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo representado por la fórmula (I-1) según el punto <10>, en el que el derivado del ácido cianometilfosfónico (III) es éster de ácido cianometilfosfónico representado por la fórmula (III-A) o sal de cianometilfosfonio representada por la fórmula (III-B), preferiblemente diéster de ácido cianometilfosfónico (III-A).

[Fórmula química 18]

45



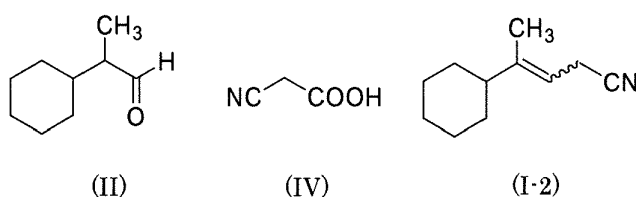
(III-A)

(III-B)

5 [En las fórmulas, R indica un grupo alquilo o grupo fenilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo o grupo fenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y de manera adicionalmente preferible un grupo metilo o un grupo etilo, mientras que X indica un átomo de halógeno (un átomo de yodo, un átomo de bromo, un átomo de cloro, o un átomo de flúor).]

10 <12> Un método de producción de 4-ciclohexil-3-pentenitrilo representado por la fórmula (I-2) a continuación, que incluye una etapa de condensación de 2-ciclohexilpropanal representado por la fórmula (II) a continuación y ácido cianoacético representado por la fórmula (IV) a continuación y una etapa de descarboxilación de un condensado así obtenido, que incluye preferiblemente una etapa de condensación de 2-ciclohexilpropanal (II) y ácido cianoacético (IV) en presencia de un activador y una etapa de descarboxilación de un condensado así obtenido.

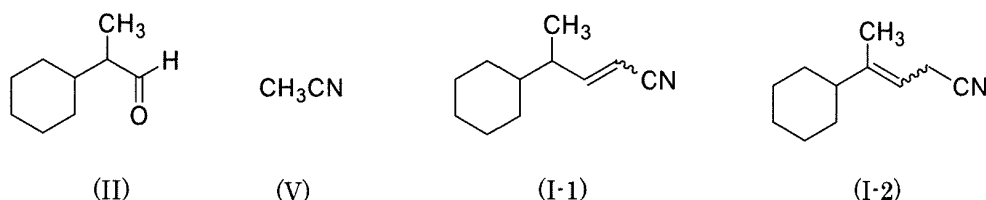
15 [Fórmula química 19]



20 En la fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

25 <13> Un método de producción de una mezcla de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo representado por la fórmula (I-1) a continuación y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo representado por la fórmula (I-2) a continuación, que incluye una etapa de condensación de 2-ciclohexilpropanal representado por la fórmula (II) a continuación y acetonitrilo representado por la fórmula (V) a continuación, que incluye preferiblemente una etapa de condensación de 2-ciclohexilpropanal (II) y acetonitrilo (V) en presencia de un activador.

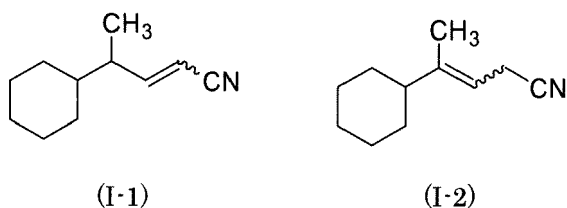
[Fórmula química 20]



30 En la fórmula (I-1) y la fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

35 <14> Un método de producción de una mezcla de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo representado por la fórmula (I-1) a continuación y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo representado por la fórmula (I-2) a continuación, que incluye una etapa de isomerización del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo representado por la fórmula (I-2) a continuación, que incluye preferiblemente una etapa de isomerización del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) obtenido mediante el método descrito anteriormente en presencia de una base.

40 [Fórmula química 21]

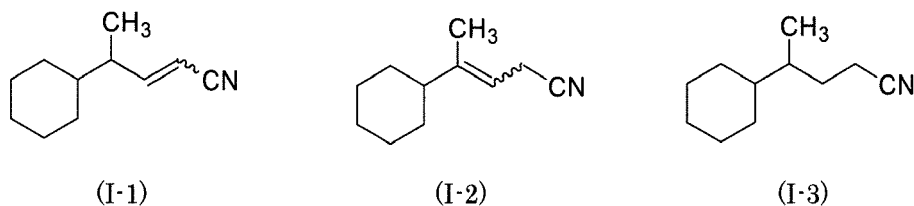


45 En la fórmula (I-1) y fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma

trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

5 <15> Un método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo representado por la fórmula (I-3) a continuación, que incluye hidrogenar uno cualquiera seleccionado de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo representado por la fórmula (I-1) a continuación, 4-ciclohexil-3-pentenitrilo representado por la fórmula (I-2) a continuación, y una mezcla del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo representado por la fórmula (I-1) a continuación y el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo representado por la fórmula (I-2) a continuación, preferiblemente hidrogenar uno cualquiera de los mismos usando un catalizador de hidrogenación.

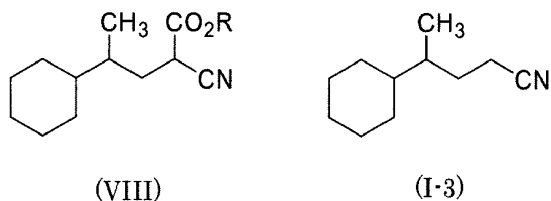
10 [Fórmula química 22]



15 En la fórmula (I-1) y fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

<16> Un método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3), que incluye desalcoxycarbonilar pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo representado por la fórmula (VIII) a continuación para obtener 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3).

20 [Fórmula química 23]



25 En la fórmula, R indica un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono sustituido con alcóxido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

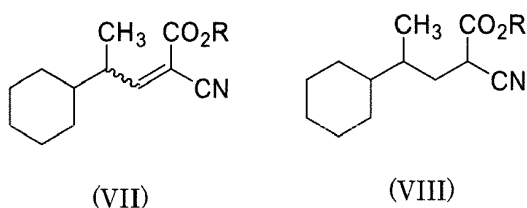
30 <17> El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según el punto <16>, en el que la desalcoxycarbonilación se lleva a cabo mediante un método de reacción de Krapcho o un método de reacción de dos etapas en el que se descarbonila el ácido carboxílico obtenido hidrolizando el pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo representado por la fórmula (VIII).

35 <18> El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según el punto <16>, en el que la desalcoxycarbonilación se lleva a cabo mediante un método de reacción de Krapcho en presencia de una sal.

<19> El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según el punto <18>, en el que el método de reacción de Krapcho se lleva a cabo en un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico polar.

40 <20> El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según uno cualquiera de los puntos <16> a <19>, que incluye además una etapa de hidrogenación de penta-2-enoato de 2-ciano-4-ciclohexilo representado por la fórmula (VII) a continuación para obtener pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo representado por la fórmula (VIII).

[Fórmula química 24]



45

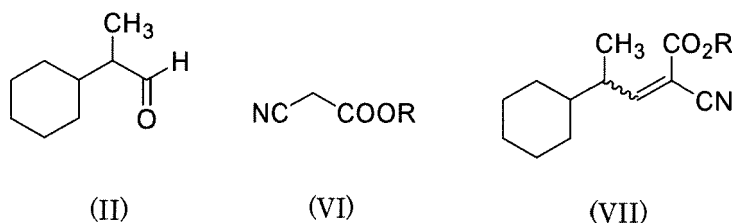
En la fórmula (VII), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

5 En las fórmulas, R indica un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquenoilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono sustituido con alcoxilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

10 <21> El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según el punto <20>, en el que la hidrogenación se lleva a cabo mediante un método de hidrogenación catalítica usando un catalizador de hidrogenación o un método de reducción con hidruro usando un agente reductor.

15 <22> El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según el punto <20> o <21>, que incluye además una etapa de de condensación de 2-ciclohexilpropanal representado por la fórmula (II) a continuación con un compuesto representado por la fórmula (VI) a continuación (condensación de Knoevenagel) para obtener el penta-2-enoato de 2-ciano-4-ciclohexilo representado por la fórmula (VII).

[Fórmula química 25]



20 En la fórmula (VII), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

25 En las fórmulas, R indica un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquenoilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono sustituido con alcoxilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

30 <23> El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según el punto <22>, en el que la condensación se lleva a cabo en presencia de un activador.

<24> El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según el punto <22> o <23>, en el que la condensación se lleva a cabo mientras se elimina el agua producida como un subproducto de la reacción.

Ejemplos

35 Los detalles de los métodos de medición llevados a cabo en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se describen juntos a continuación.

[Razón de conversión y rendimiento de la reacción]

40 Se determinaron la razón de conversión y el rendimiento de la reacción mediante análisis cuantitativo de cromatografía de gases (CG).

<Aparato para cromatografía de gases>

45 Aparato para CG: HP6850, fabricado por HEWLETT PACKARD

50 Columna: DB-1 (con un diámetro interno de 0,25 mm, una longitud de 30 m y un grosor de película de 0,25 μm), fabricada por J&W

<Condiciones analíticas>

Gas portador: He, 1,5 ml/min

55 Condición de inyección: 280°C, razón de fraccionamiento: 1/100

Condición de detección: Sistema FID, 280°C

Condición de temperatura de la columna: 100°C → Aumentada a 10°C/min → Mantenido a 300°C durante 10

minutos

Compuesto patrón interno: n-dodecano

5 [Identificación del compuesto]

Se identificó cada compuesto obtenido en los siguientes ejemplos de producción mediante análisis de espectro usando un espectro de resonancia magnética nuclear (Mercury 400, fabricado por Varian) (RMN ^1H , RMN ^{13}C) y un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FT-710, fabricado por HORIBA, Ltd.). Se describen las condiciones de medición, etc. en cada resultado de medición.

10

[Evaluación del olor]

15 Dos expertos que tenían una experiencia de combinar olores y evaluar fragancias de al menos cinco años pero menos de diez años, así como dos expertos que tenían una experiencia de al menos 25 años, determinaron la nota de fragancia y la intensidad mediante un método de tira olfativa. Se sumergieron aproximadamente 5 mm del extremo de cada tira olfativa (papel de prueba de fragancia con una anchura de 6 mm y una longitud de 150 mm) en una muestra y, de este modo, se realizó la evaluación.

20 Con respecto a los olores, se enumeraron las fragancias que se perciben principalmente (olores principales) desde la más fuerte hasta la más débil y se indicaron fragancias adicionales que se perciben en segundo lugar (olores secundarios).

25 Se indicó la intensidad del olor mediante la evaluación relativa, indicando 0 sin olor e indicando 5 olor muy fuerte (un método de medición de intensidad del olor de seis grados).

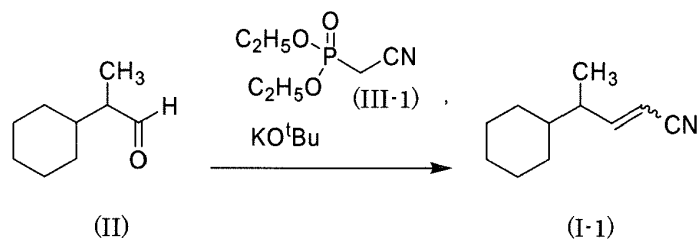
[Producción del compuesto de nitrilo]

30 Ejemplo 1 (Producción de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1))

Según el siguiente esquema, se condensaron 2-ciclohexilpropanal (II) ("Pollenal II" (nombre comercial), fabricado por Kao Corporation) y cianometilfosfonato de dietilo (III-1) y de este modo, se obtuvo 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1). En la fórmula (I-1), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

35

[Fórmula química 26]



40 En un matraz de 300 ml, se pusieron 10,1 g de terc-butóxido de potasio (0,090 moles; 1,03 veces en moles con respecto al cianometilfosfonato de dietilo (III-1)) y 150 g de tolueno (1,58 moles; 17,4 veces en moles con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II)), que luego se sometieron a sustitución de nitrógeno. Después de eso, se añadieron en gotas en el mismo 15,4 g del cianometilfosfonato de dietilo (III-1) (0,087 moles; 1,00 veces en moles con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II)) a temperatura ambiente, que luego se agitó durante 15 minutos. Después de eso, esto se enfrió hasta 0°C y luego se añadieron en gotas en el mismo 12,2 g (0,087 moles) del 2-ciclohexilpropanal (II) ("Pollenal II" (nombre comercial), fabricado por Kao Corporation). Después de que esto se agitara durante cinco minutos, se aumentó la temperatura del mismo hasta temperatura ambiente y luego se hizo reaccionar durante 30 minutos. Se llevó a cabo un análisis por cromatografía de gases y, como resultado, la razón de conversión del 2-ciclohexilpropanal (II) en 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) fue del 99,9%, y el rendimiento de la reacción fue del 98,7%. Después de la finalización de la reacción, se añadió al mismo dietil éter, que luego se lavó dos veces con una disolución acuosa de cloruro de amonio saturada y posteriormente se lavó con salmuera saturada. Se extrajo la fase acuosa mediante separación por sedimentación y luego se secó la fase orgánica con sulfato de magnesio, que luego se filtró. Después de eso, se destiló el disolvente, y por tanto, se obtuvo un líquido concentrado.

55 Posteriormente, se purificó el líquido concentrado mediante cromatografía en columna de gel de sílice de fase normal con un disolvente de acetato de etilo/hexano al 3% en v/v y luego se obtuvieron 12,5 g de líquido incoloro mediante destilación de Kugelrohr. Se sometió el líquido incoloro así obtenido a análisis por cromatografía de gases

(CG). Como resultado, el 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) tuvo una pureza del 99,8%, un rendimiento aislado del 84,5%, y una razón de isómeros de isómeros E:isómeros Z = 40:60, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG.

5 A continuación se indican los resultados de las mediciones de cada análisis de espectro y evaluación del olor.

(1) RMN¹H (CDCl₃, 400 MHz); δ (ppm):

10 Isómero E; 0,81-1,07 (2H, m), 1,02 (3H, d, J = 6,8 Hz), 1,09-1,31 (4H, m), 1,60-1,82 (5H, m), 2,14 (1H, m), 5,25 (1H, d, J = 16,4 Hz), 6,64 (1H, dd, J = 16,4, 8,4 Hz).

Isómero Z; 0,81-1,07 (2H, m), 1,05 (3H, d, J = 6,8 Hz), 1,09-1,31 (4H, m), 1,60-1,82 (5H, m), 2,57 (1H, m), 5,27 (1H, d, J = 10,8 Hz), 6,31 (1H, dd, J = 10,8, 10,4 Hz).

15 (2) RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz); δ (ppm):

30,5, 30,7, 30,8, 42,8, 42,9, 43,0, 43,9, 116,6, 117,9,

20 Isómero E identificado; 16,4, 26,7, 98,9, 160,7,

Isómero Z identificado; 17,7, 26,8, 98,5, 160,7.

(3) FT-IR (puro); cm⁻¹: 750, 891, 970, 1263, 1375, 1448, 1629, 2220, 2852, 2924.

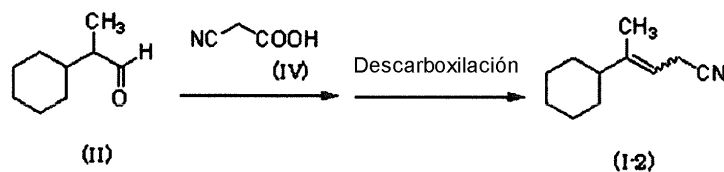
25 (4) Olor: (olor principal) a comino (olor secundario) a vegetación, afrutado, a manzana.

(5) Intensidad del olor: 4,5.

Ejemplo 2 (Producción de 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2))

30 Según el siguiente esquema, se condensaron 2-ciclohexilpropanal (II) ("Pollenal II" (Nombre comercial), fabricado por Kao Corporation) y ácido cianoacético (IV), que luego se descarboxilaron. Por tanto, se obtuvo 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2). En la fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

35 [Fórmula química 27]



Esquema

40 En un matraz de 1 l con un tubo de deshidratación de Dean-Stark unido al mismo, se pusieron 211,2 g (1,51 moles) de 2-ciclohexilpropanal (II) ("Pollenal II" (nombre comercial), fabricado por Kao Corporation), 134,6 g de ácido cianoacético (IV) (1,58 moles; 1,05 veces en moles con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II)), 6,0 g de acetato de amonio (0,078 moles; 0,0517 veces en moles con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II)), y 213,0 g de ciclohexano (2,53 moles; 100% en masa con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II)), que luego se sometieron a sustitución de nitrógeno. Después de eso, esto se hizo reaccionar durante cinco horas mientras se destilaba el agua subproducto mediante deshidratación azeotrópica con ciclohexano a reflujo (84°C) mientras se agitaba. Luego se sometió la mezcla de reacción a análisis por cromatografía de gases. Como resultado, la razón de conversión del 2-ciclohexilpropanal (II) en un condensado fue del 100% y el rendimiento de la reacción fue del 92,7%. Después de la finalización de la reacción, se añadieron al mismo acetato de etilo y salmuera saturada, luego se extrajo la fase acuosa mediante separación por sedimentación, y se lavó la fase orgánica con salmuera saturada. Se destiló el disolvente de la fase orgánica y, de este modo, se obtuvo un líquido concentrado. Luego se sometieron 315,11 g del líquido concentrado mencionado anteriormente a purificación por destilación que implica descarboxilación a 153°C a presión reducida (2,6 kPa). Por tanto, se obtuvieron 179,5 g de líquido incoloro. Se sometió el líquido incoloro así obtenido a análisis por cromatografía de gases (CG). Como resultado, el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) tenía una pureza del 97,8%, un rendimiento aislado del 71,5%, y una razón de isómeros de isómeros E:isómeros Z = 75:25, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG.

A continuación se indican los resultados de las mediciones de cada análisis de espectro y evaluación del olor.

(1) RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz); δ (ppm):

5 Isómero E; 1,14 (3H, m), 1,23 (3H, m), 1,61 (3H, s), 1,65 (2H, m), 1,73 (2H, m), 1,85 (1H, t, $J = 11,6$ Hz), 3,00 (2H, d, $J = 6,8$ Hz), 5,11 (1H, t, $J = 6,8$ Hz).

Isómero Z; 1,15 (2H, m), 1,47 (2H, m), 1,63 (3H, s), 1,65 (4H, m), 1,73 (2H, m), 2,26 (1H, m), 3,03 (2H, d, $J = 7,2$ Hz), 5,04 (1H, t, $J = 6,8$ Hz).

10

(2) RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz); δ (ppm):

Isómero E; 15,2, 16,6, 26,6, 26,9, 31,9, 47,6, 110,2, 119,0, 147,5.

15 Isómero Z; 15,9, 19,9, 26,4, 26,8, 30,9, 40,4, 111,1, 119,0, 147,2.

(3) FT-IR (puro); cm^{-1} : 808, 890, 920, 1379, 1448, 1660, 2249, 2852, 2923.

20

(4) Olor: (olor principal) a comino (olor secundario) a humo, seco, a cera, plano, a vegetación, a madera.

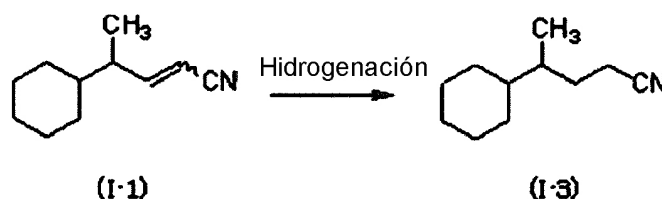
(5) Intensidad del olor: 4.

Ejemplo 3 (Producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3))

25 Según el siguiente esquema, se hidrogenó 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y de este modo se obtuvo 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3). En la fórmula (I-1), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

30

[Fórmula química 28]



Esquema

35 En un matraz de 100 ml matraz, se pusieron 1,1 g del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) (con una pureza del 99,8% y un contenido puro de 1,1 g, 6,72 milimoles) que se sintetizó en el ejemplo 1, 0,02 g de paladio-carbono al 5% (un producto que contiene agua al 50% en masa) (el 1,8% en masa con respecto al 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1)), y 30 g de metanol (el 2700% en masa con respecto al 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1)), que luego se agitaron bajo una atmósfera de hidrógeno de 0,5 MPa a temperatura ambiente durante 2,5 horas. Se sometió la mezcla de reacción a análisis por cromatografía de gases. Como resultado, la razón de conversión del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) en 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) fue del 100% y el rendimiento de la reacción fue del 93,1%. Se filtró la disolución de reacción obtenida después de que se completara la reacción y luego se destiló metanol. Después de eso, se purificaron 1,06 g del líquido concentrado así obtenido mediante cromatografía en columna de gel de sílice de fase normal con un disolvente de acetato de etilo/hexano al 1% en v/v, que luego se sometieron a destilación de Kugelrohr. Por tanto, se obtuvieron 0,88 g de líquido incoloro. Se sometió el líquido incoloro así obtenido a análisis por cromatografía de gases (CG). Como resultado, el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) tenía una

45 pureza del 100% y un rendimiento aislado del 80,5%.

A continuación se indican los resultados de las mediciones de cada análisis de espectro y evaluación del olor.

50 (1) RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz); δ (ppm): 0,85 (3H, d, $J = 6,4$ Hz), 1,01 (2H, m), 1,09 (1H, m), 1,20 (3H, m), 1,44 (2H, m), 1,60 (2H, m), 1,68 (2H, m), 1,74 (3H, m), 2,31 (2H, m).

(2) RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz); δ (ppm): 15,1, 27,0, 27,1, 27,2, 28,9, 30,0, 30,9, 37,6, 42,6, 120,3.

(3) FT-IR (puro); cm^{-1} : 891, 1383, 1427, 1448, 2243, 2852, 2924.

55

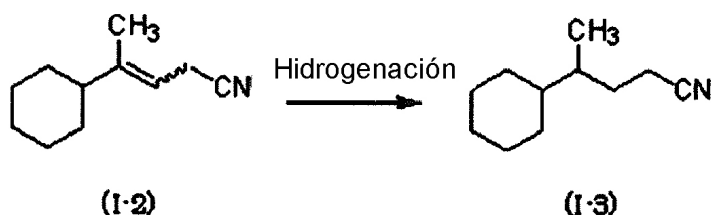
(4) Olor: (olor principal) a comino (olor secundario) a sándalo, a guayaco, a lirio, a vegetación, a apio, a cítricos.

(5) Intensidad del olor: 4.

Ejemplo 4 (Producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3))

5 Según el siguiente esquema, se hidrogenó 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) y de este modo se obtuvo 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3). En la fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

10 [Fórmula química 29]



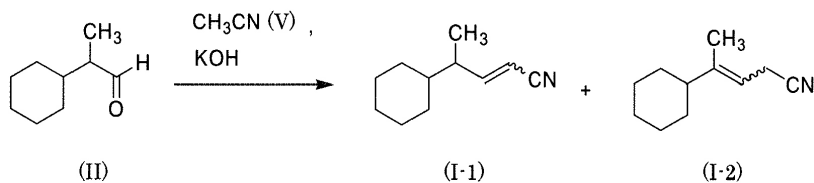
Esquema

15 En un matraz de 500 ml, se pusieron 40,1 g del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) (con una pureza del 97,8% y un contenido puro de 39,2 g, 0,24 moles) que se sintetizó en el ejemplo 2, 0,4 g de paladio-carbono al 5% (un producto que contiene agua al 50% en masa) (el 1,0% en masa con respecto al 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2)), y 40,8 g de isopropanol (el 98% en masa con respecto al 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2)), que luego se agitaron bajo una atmósfera de hidrógeno de 0,5 MPa durante 71 horas después de que se aumentara la temperatura del mismo hasta 50°C. Se llevó a cabo un análisis por cromatografía de gases y como resultado, la razón de conversión del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) en 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) fue del 100% y el rendimiento de la reacción fue del 83,3%. Se filtró la disolución de reacción obtenida después de que se completara la reacción y luego se destiló isopropanol. Después de eso, se sometieron 39,8 g del líquido concentrado así obtenido a destilación sencilla y luego se purificaron 28,5 g de fracción principal mediante cromatografía en columna de gel de sílice de fase normal con un disolvente de acetato de etilo/hexano al 1% en v/v. Por tanto, se obtuvieron 27,3 g de líquido incoloro. Se sometió el líquido incoloro así obtenido a análisis por cromatografía de gases (CG). Como resultado, el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) tenía una pureza del 96,1% y un rendimiento aislado del 66,1%.

Ejemplo 5 (Producción de mezcla de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2): método de acetonitrilo)

30 Según el siguiente esquema, se condensaron 2-ciclohexilpropanal (II) ("Pollenal II" (nombre comercial), fabricado por Kao Corporation) y acetonitrilo (V) y de este modo se obtuvo una mezcla de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2). En la fórmula (I-1) y la fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

35 [Fórmula química 30]



Esquema

40 En un matraz de 200 ml, se pusieron 7,1 g de hidróxido de potasio al 85% granular (con un contenido puro de 6,0 g, 0,11 moles, 1,1 veces en moles con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II)) y 78 g de acetonitrilo (V) (1,9 moles, 19 veces en moles con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II)), que luego se sometieron a sustitución de nitrógeno. Después de eso, esto se agitó a 80°C a reflujo durante 1,5 horas mientras se agitaba y de este modo se disolvió el hidróxido de potasio, en el que se añadieron en gotas de una vez 14,0 g (0,10 moles) del 2-ciclohexilpropanal (II) ("Pollenal II" (nombre comercial de Kao)). Esto se hizo reaccionar durante diez minutos y luego se añadieron al mismo 200 g de hielo granular para enfriarlo. Se añadió dicloroetano a la disolución de reacción, se extrajo la fase acuosa en la capa inferior mediante separación por sedimentación, y se lavó la fase orgánica con salmuera

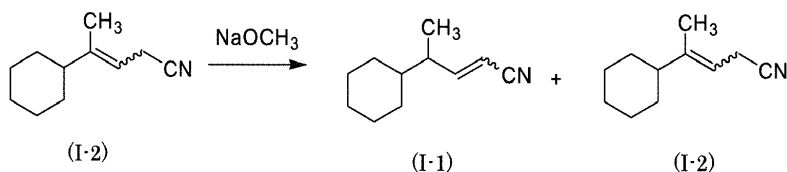
saturada. De la fase orgánica mencionada anteriormente, se extrajo la fase orgánica en la capa inferior mediante separación por sedimentación. Se secó la fase orgánica así obtenida con sulfato de sodio, que luego se filtró. Después de eso, se destiló el disolvente y de este modo se obtuvo un líquido concentrado. Se sometió el líquido concentrado así obtenido a análisis por cromatografía de gases. Como resultado, la razón de conversión del 2-ciclohexilpropanal (II) en 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue del 97,6%. En el líquido concentrado obtenido anteriormente, el rendimiento total de la reacción del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue del 47,4%. Además, la razón másica del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) con respecto al 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue de 45,4/54,6, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG.

La razón de isómeros del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) fue de isómeros E:isómeros Z = 46:54, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG, mientras que la razón de isómeros del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue de isómeros E:isómeros Z = 81:19, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG.

Ejemplo 6 (Producción de mezcla de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2): método de isomerización)

Según el siguiente esquema, se isomerizó parcialmente 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) y se obtuvo una mezcla de 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) y 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1). En la fórmula (I-1) y la fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

[Fórmula química 31]



Esquema

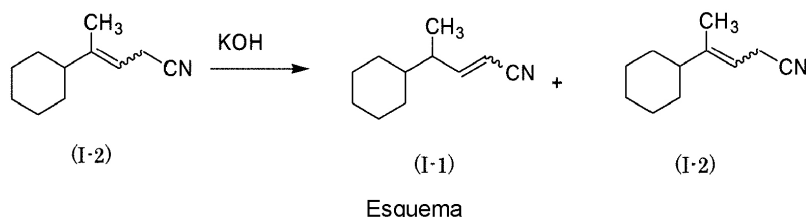
En un tubo roscado de 20 ml, se pusieron 0,82 g del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) (con una pureza del 97,8% y un contenido puro de 0,80 g, 4,9 milimoles, isómeros E:isómeros Z = 75:25) que se sintetizó en el ejemplo 2, que luego se sometieron a sustitución de nitrógeno. Después de eso, se añadió en gotas en el mismo 1,00 g de metóxido de sodio (una disolución de metanol al 28%) (con un contenido puro de 0,28 g, 5,2 milimoles, 1,1 veces en moles con respecto al 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2)) a 25°C mientras se agitaba. Esto se hizo reaccionar a 25°C durante 15 horas y de este modo se obtuvo una mezcla de reacción. Se sometió la mezcla de reacción así obtenida a análisis por cromatografía de gases. Como resultado, la razón de conversión del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) en 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) fue del 56,3% y el rendimiento total de la reacción del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue del 73,2%. Además, la razón másica del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) con respecto al 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue de 40,3/59,7, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG.

La razón de isómeros del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) fue de isómeros E:isómeros Z = 53:47, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG, mientras que la razón de isómeros del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue de isómeros E:isómeros Z = 79:21, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG.

Ejemplo 7 (Producción de mezcla de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2): método de isomerización)

Según el siguiente esquema, se isomerizó parcialmente 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) y se obtuvo una mezcla de 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) y 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1). En la fórmula (I-1) y fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

[Fórmula química 32]



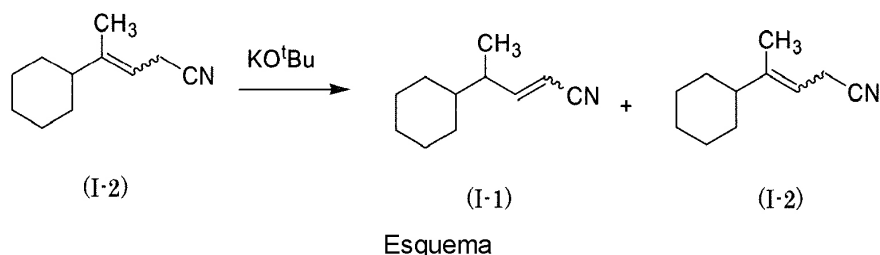
En un tubo roscado de 20 ml, se pusieron 1,08 g de hidróxido de potasio al 85% (con un contenido puro de 0,92 g, 16,4 milimoles, 1,7 veces en moles con respecto al 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2)) y 20 g de metanol (0,62 moles, 12 veces en masa con respecto al 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2)), que luego se sometieron a sustitución de nitrógeno. Después de eso, se añadieron en gotas en el mismo 1,63 g del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) (con una pureza del 97,8% y un contenido puro de 1,59 g, 9,7 milimoles, isómeros E:isómeros Z = 75:25) que se sintetizó en el ejemplo 2 a 25°C mientras se agitaba. Esto se hizo reaccionar a 25°C durante 28 horas y de este modo se obtuvo una mezcla de reacción. Se sometió la mezcla de reacción así obtenida a análisis por cromatografía de gases. Como resultado, la razón de conversión del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) en 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) fue del 38,6% y el rendimiento total de la reacción del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue del 91,9%. Además, la razón másica del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) con respecto al 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue de 33,2/66,8, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG.

La razón de isómeros del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) fue de isómeros E:isómeros Z = 86:14, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG, mientras que la razón de isómeros del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue de isómeros E:isómeros Z = 79:21, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG.

Ejemplo 8 (Producción de mezcla de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2): método de isomerización)

Según el siguiente esquema, se isomerizó parcialmente 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) y se obtuvo una mezcla de 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) y 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1). En la fórmula (I-1) y fórmula (I-2), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

[Fórmula química 33]



En un tubo roscado de 20 ml, se pusieron 0,78 g de terc-butóxido de potasio (7,0 milimoles, en una cantidad de 1,3 veces en moles con respecto al 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2)) y 13,2 g de terc-butanol (0,18 moles, en una cantidad de 15 veces en masa con respecto al 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2)), que luego se sometieron a sustitución de nitrógeno. Después de eso, se añadieron en gotas en el mismo 0,89 g del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) (con una pureza del 97,8% y un contenido puro de 0,87 g, 5,3 milimoles, isómeros E:isómeros Z = 75:25) que se sintetizó en el ejemplo 2 a 25°C mientras se agitaba. Esto se hizo reaccionar a 25°C durante 19 horas y de este modo se obtuvo una mezcla de reacción. Se sometió la mezcla de reacción así obtenida a análisis por cromatografía de gases y como resultado, la razón de conversión del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) en 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) fue del 95,1% y el rendimiento total de la reacción del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) y el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue del 8,8%. Además, la razón másica del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) con respecto al 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue de 43,8/56,2, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG.

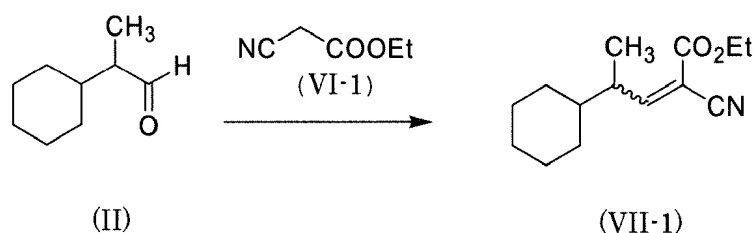
La razón de isómeros del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) fue de isómeros E:isómeros Z = 39:61, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG, mientras que la razón de isómeros del 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) fue de isómeros E:isómeros Z = 67:33, que se determinó a partir de la relación de áreas de CG.

Ejemplo 9 (Producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3))

(a) (Producción de 2-ciano-4-ciclohexilpenta-2-enoato de etilo (VII-1))

- 5 Según el siguiente esquema, se condensaron 2-ciclohexilpropanal (II) ("Pollenal II" (nombre comercial), fabricado por Kao Corporation) y cianoacetato de etilo (VI-1) y de este modo se obtuvo 2-ciano-4-ciclohexilpenta-2-enoato de etilo (VII-1). En la fórmula (VII-1), el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

10 [Fórmula química 34]



Esquema

- 15 En un matraz de 2 l con un tubo de destilación unido al mismo, se pusieron 475 g de cianoacetato de etilo (VI-1) (4,20 moles, 1,05 veces en moles con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II)), 6,0 g de ácido acético (0,10 milimoles, 0,025 veces en moles con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II)), y 3,4 g de piperidina (40 milimoles, 0,01 veces en moles con respecto al 2-ciclohexilpropanal (II)), que luego se agitaron a temperatura ambiente. Luego, se añadieron en gotas en el mismo 561 g (4,00 moles) de 2-ciclohexilpropanal (II) ("Pollenal II" (nombre comercial), fabricado por Kao Corporation) durante más de 40 minutos. Después de eso, esto se calentó hasta 50°C, se redujo la presión gradualmente hasta 4,0 kPa durante más de dos horas, y la reacción continuó mientras se eliminaba el agua subproducto. Además, se destiló cianoacetato de etilo en exceso a 130 Pa a 110°C. Luego, se sometieron 921 g del líquido concentrado así obtenido a análisis por cromatografía de gases cuantitativo. Como resultado, la razón de conversión del 2-ciclohexilpropanal (II) fue del 100% y el 2-ciano-4-ciclohexilpenta-2-enoato de etilo (VII-1) tenía una pureza del 98,0% y un rendimiento de la reacción del 95,9%.

25 A continuación se indican los resultados de las mediciones de cada análisis de espectro.

30 (1) RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz); δ (ppm): 0,92-1,05 (2H, m), 1,11 (3H, d, J = 6,8 Hz), 1,15-1,26 (2H, m), 1,31-1,40 (2H, m), 1,36 (3H, t, J = 7,2 Hz), 1,61-1,85 (5H, m), 2,62-2,72 (1H, m), 4,32 (2H, q, J = 7,2 Hz), 7,51 (1H, d, J = 11,2 Hz).

(2) RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz); δ (ppm): 14,1, 16,6, 26,1, 26,2, 30,3, 30,7, 42,6, 42,7, 62,4, 108,6, 113,9, 161,4, 168,3.

35 (3) FT-IR (puro); cm⁻¹: 764, 1252, 1448, 1624, 1728, 2852, 2925.

(b-1) (Producción de 2-ciano-4-ciclohexilpentanoato de etilo (VIII))

- 40 Según el siguiente esquema, se hidrogenó 2-ciano-4-ciclohexilpenta-2-enoato de etilo (VII-1) y de este modo se obtuvo 2-ciano-4-ciclohexilpentanoato de etilo (VIII).

[Fórmula química 35]



Esquema

En un matraz resistente a la presión de 1 l, se pusieron 480 g del 2-ciano-4-ciclohexilpenta-2-enoato de etilo (VII-1) (con una pureza del 98,0% y un contenido puro de 471 g, 2,00 moles) que se sintetizó en el ejemplo 9(a), 9,6 g de paladio-carbono al 5% (un producto que contiene agua al 50% en masa) (el 2,0% en masa con respecto al 2-ciano-4-ciclohexilpenta-2-enoato de etilo (VII-1)), y 240 g de alcohol isopropílico (el 50% en masa con respecto al 2-ciano-4-ciclohexilpenta-2-enoato de etilo (VII-1)), que luego se agitaron bajo una atmósfera de hidrógeno de 0,5 MPa a 50°C durante 20 horas. Luego, después de que se filtrara el paladio-carbono, se destiló isopropanol. Después de eso, se sometieron 490 g del líquido concentrado así obtenido a análisis por cromatografía de gases. Como resultado, la razón de conversión del 2-ciano-4-ciclohexilpenta-2-enoato de etilo (VII-1) fue del 100% y el 2-ciano-4-ciclohexilpentanoato de etilo (VIII-1) tenía una pureza del 96,5% y un rendimiento de la reacción del 100%.

A continuación se indican los resultados de las mediciones de cada análisis de espectro.

(1) RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz); δ (ppm): 0,90 (6H, d, J = 6,8 Hz), 0,98-1,28 (12H, m), 1,32 (3H, t, J = 7,2 Hz), 1,33 (3H, t, J = 7,2 Hz), 1,52-1,78 (14H, m), 1,96-2,03 (1H, m), 2,04-2,10 (1H, m), 3,47-3,53 (2H, m), 4,26 (4H, q, J = 7,2 Hz).

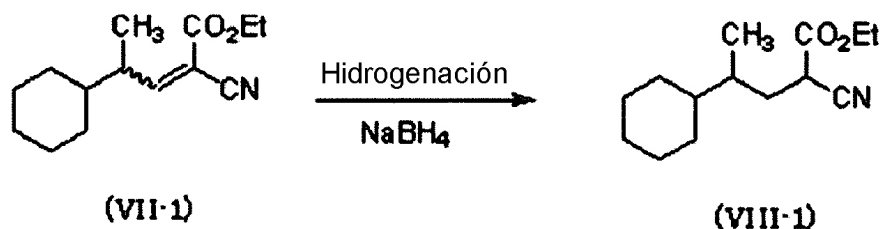
(2) RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz); δ (ppm): 13,9, 15,2, 15,6, 26,50, 26,52, 26,58, 26,64, 26,68, 27,7, 28,7, 30,1, 30,5, 34,3, 34,4, 35,7, 35,8, 36,3, 41,5, 42,8, 62,68, 62,72, 116,5, 116,9, 166,4, 166,7.

(3) FT-IR (puro); cm⁻¹: 1186, 1259, 1448, 1743, 2852, 2925.

(b-2) (Producción de 2-ciano-4-ciclohexilpentanoato de etilo (VIII-1))

Según el siguiente esquema, se hidrogenó 2-ciano-4-ciclohexilpenta-2-enoato de etilo (VII-1) y de este modo se obtuvo 2-ciano-4-ciclohexilpentanoato de etilo (VIII-1).

[Fórmula química 36]



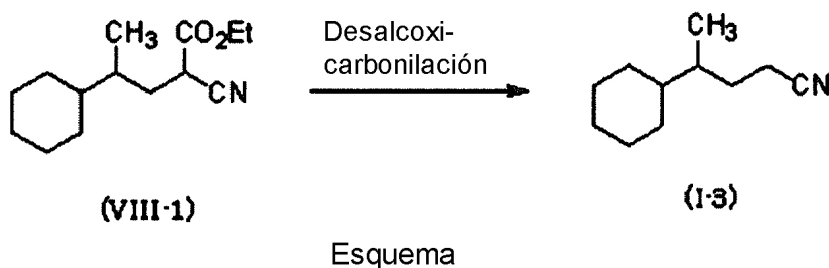
Esquema

En un matraz de 2 l, se pusieron 400 g del 2-ciano-4-ciclohexilpenta-2-enoato de etilo (VII-1) (con una pureza del 98,0% y un contenido puro de 392 g, 1,67 moles) que se sintetizó en el ejemplo 9(a), que luego se agitaron bajo una atmósfera de nitrógeno a 50°C. Entonces, se añadió en gotas en el mismo una disolución acuosa compuesta por 31,6 g de borohidruro de sodio (0,835 moles, 0,50 veces en moles con respecto al 2-ciano-4-ciclohexilpenta-2-enoato de etilo (VII-1)) y 284 g de disolución acuosa de hidróxido de sodio 0,1 M durante más de dos horas mientras se ajustaba la tasa de goteo de modo que la temperatura interna no superara los 60°C. Además, esto se agitó a 50°C durante 15 minutos hasta que paró la generación de gas por el sistema. Después de eso, se enfrió hasta temperatura ambiente y luego se añadieron en gotas en el mismo 480 g de disolución acuosa de ácido sulfúrico 1M. Luego se añadió acetato de etilo a la disolución de reacción, se extrajo la fase acuosa en la capa inferior mediante separación por sedimentación, y se lavó la fase orgánica dos veces con salmuera saturada. Se secó la fase orgánica así obtenida con sulfato de sodio, que luego se filtró. Después de eso, se destiló el disolvente y de este modo se obtuvieron 450 g de líquido concentrado. Se sometió este líquido a análisis por cromatografía de gases. Como resultado, la razón de conversión del 2-ciano-4-ciclohexilpenta-2-enoato de etilo (VII-1) fue del 100% y el 2-ciano-4-ciclohexilpentanoato de etilo (VIII-1) tenía una pureza del 70,3% y un rendimiento de la reacción del 79,9%.

(c) (Producción de 4-Ciclohexilpentanonitrilo (I-3))

Según el siguiente esquema, se desalcoxicarboniló 2-ciano-4-ciclohexilpentanoato de etilo (VIII) y de este modo se obtuvo 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3).

[Fórmula química 37]



En un matraz de 30 ml, se pusieron 1,00 g del 2-ciano-4-ciclohexilpentanoato de etilo (VIII-1) (con una pureza del 98,4% y un contenido puro de 984 mg, 4,15 milimoles) que se sintetizó en el ejemplo 9(b-1) o 9(b-2), 0,50 g de acetato de potasio (5,1 milimoles, 1,2 veces en moles con respecto al 2-ciano-4-ciclohexilpentanoato de etilo (VIII-1)), 1,0 g de N,N-dimetilformamida (el 100% en masa con respecto al 2-ciano-4-ciclohexilpentanoato de etilo (VIII-1)), y 97 mg de agua (5,4 milimoles, 1,3 veces en moles con respecto al 2-ciano-4-ciclohexilpentanoato de etilo (VIII-1)), que luego se sometieron a reflujo en un baño de aceite a 150°C durante cinco horas. Se sometió esta disolución de reacción a análisis por cromatografía de gases. Como resultado, la razón de conversión del 2-ciano-4-ciclohexilpentanoato de etilo (VIII-1) fue del 100% y el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) tenía un rendimiento de la reacción del 97,1%.

[Producción de composición de fragancia, composición limpiadora, etc.]

Ejemplo 10 y ejemplos comparativos 1 y 2 (composición de fragancia con notas florales-a madera)

Usando el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) obtenido en el ejemplo 3, se preparó una composición de fragancia con notas florales-a madera de tal manera que tuviese una composición indicada en la tabla 1 (ejemplo 10). Además, para comparación, se preparó una composición de fragancia con notas florales-a madera en la que no se usó el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) (ejemplo comparativo 1) y una composición de fragancia con notas florales-a madera en la que se usó Peonile en lugar del 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) (ejemplo comparativo 2).

[Tabla 1]

Tabla 1 (Unidad: partes en masa)

Composición de fragancia con notas florales-a madera	Ej. 10	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2
Aldehyde C-12 MNA ¹⁾	3	3	3
Allyl Amyl Glycolate ²⁾	2	2	2
Ambroxan ³⁾	0,5	0,5	0,5
Bacdanol ⁴⁾	20	20	20
Acetato de bencilo	15	15	15
cis-3-hexenol	1	1	1
Citronelol	30	30	30
δ-damascona	3	3	3
Dihidromircenol	30	30	30
Acetato de etilo	2	2	2
Acetoacetato de etilo	2	2	2
Etil linalol	20	20	20
Fruitate ⁵⁾	5	5	
γ-Terpineno	5	5	5
Habanolide ⁶⁾	30	30	30
Heliotropine	5	5	5
Acetato de hexilo	1	1	1
Hexyl Cinnamic Aldehyde ⁷⁾	200	200	200
Irotyl ⁸⁾	4	4	4
Iso E Super ⁹⁾	100	100	100
Aceite de limón California	10	10	10
Liffarome ¹⁰⁾	1,5	1,5	1,5
Triplal ¹¹⁾	2	2	2
Lilyall ¹²⁾	30	30	30
Acetato de linalilo	20	20	20
Benzoato de metilo	1	1	1
γ-Metilionona	30	30	30

Aceite de pachuli	0,5	0,5	0,5
Alcohol feniletílico	30	30	30
2-feniletíl metil éter	0,5	0,5	0,5
Óxido de rosa	1	1	1
Tetrahidrolinalol	40	40	40
Vainillina	5	5	5
Peonile ¹³⁾	0	0	13
4-Ciclohexilpentanonitrilo (1-3)	3	0	0
Dipropilenglicol	347	350	337
Total	1000	1000	1000

1) Nombre comercial de Kao, 2-metil-undecanal

2) Nombre comercial de IFF, 2-pentiloxiacetato de alilo

3) Nombre comercial de Kao, [3aR-(3a.α,5a.β,9a.α,9b.β)]dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametilnafto[2,1-b]furano

4) Nombre comercial de IFF, (2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol

5) Nombre comercial de Kao, triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-2 carboxilato de etilo

6) Nombre comercial de Firmenich, oxaciclohexadec-12(11)-en-2-ona

7) Nombre comercial de Kao, 2-n-hexil-3-fenil-2-propenal

8) Nombre comercial de Kao, 2-etilcapronato de etilo

9) Nombre comercial de IFF, 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etan-1-ona

10) Nombre comercial de IFF, metilcarbonato de cis-3-hexenilo

11) Nombre comercial de IFF, 2,4-dimetil-3-ciclohexano-1-carboxaldehído

12) Nombre comercial de Givaudan, aldehído p-terc-butil-alfa-metilhidrocinámico

13) Nombre comercial de Givaudan, 2-ciclohexiliden-2-fenilacetónitrilo

Las evaluaciones de las composiciones de fragancia con notas florales-a madera del ejemplo 10 así como los ejemplos comparativos 1 y 2 se realizaron de la misma manera que en la evaluación del olor mencionada anteriormente. En comparación con las composiciones de fragancia de notas florales-a madera de los ejemplos comparativos 1 y 2, la composición de fragancia con notas florales-a madera del ejemplo 10 no solo tenía una nota a madera más fuerte sino que también se volvió más dulce, más suave y más armoniosa. Además, la composición de fragancia con notas florales-a madera del ejemplo 10 tenía una intensidad reforzada adicional de la fragancia, dando como resultado una presencia aumentada. En comparación con la composición de fragancia del ejemplo comparativo 2 en el que se añadió adicionalmente Peonile, en la composición de fragancia con notas florales-a madera del ejemplo 10, se disimulaba muy bien una nota metálica no deseable y de este modo se potenciaba una nota floral deseable.

Ejemplo 11 y ejemplos comparativos 3 y 4 (limpiador líquido para ropa)

A un limpiador líquido sin fragancia para ropa que tiene la composición indicada en la tabla 2, se añadieron cada una de las composiciones de fragancia con notas florales-a madera obtenidas en el ejemplo 10 y los ejemplos comparativos 1 y 2 de tal manera que estuvieran contenidas en una cantidad del 0,4% en masa. Por tanto, se prepararon los limpiadores líquidos para ropa del ejemplo 11 y los ejemplos comparativos 3 y 4, respectivamente.

[Tabla 2]

Tabla 2

Limpiador líquido sin fragancia para ropa	Cantidad combinada (% en masa)
Lauril éter sulfato sódico de polioxietileno(2) ¹⁾	9,1
Alcohol polietoxietilenado ²⁾	6,4
Ácido graso lineal ³⁾	2,9
Ácido cítrico	3,0
Hidróxido de sodio al 50%	2,8
Etanol	1,0

Conservante ⁴⁾	0,15
Cloruro de sodio	Cantidad adecuada
Agua de intercambio iónico	El resto
pH	8,3

1) Nombre comercial de Kao: Emal 270E

2) Nombre comercial de Kao: Findet 1315/19CP

3) Nombre comercial de Uniqema: Prifac 7901

4) Nombre comercial de Lamirsa: Mirecide NB/70

Se realizaron las evaluaciones de los limpiadores líquidos para ropa del ejemplo 11 y los ejemplos comparativos 3 y 4 de la siguiente manera. Dos expertos que tenían una experiencia de combinar olores y evaluar fragancias de al menos cinco años pero menos de diez años, así como dos expertos que tenían una experiencia de al menos 25 años, determinaron la preferencia, intensidad, y evaluación general del olor en la boca de la botella. La preferencia se indicó mediante la evaluación relativa, indicando 0 un olor muy desagradable e indicando 5 un olor muy preferible. La intensidad del olor se indicó mediante la evaluación relativa, indicando 0 sin olor e indicando 5 olor muy fuerte. La evaluación general se indicó mediante la evaluación relativa basándose en la preferencia y la intensidad, indicando 0 un olor muy malo e indicando 5 un olor muy bueno. Los resultados se indican en la tabla 3.

[Tabla 3]

Tabla 3

Limpiador líquido para ropa – Evaluación de fragancia	Ej. 11	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
Preferencia	4,3	4,0	4,1
Intensidad	4,3	4,0	4,0
Evaluación general	4,4	4,2	4,2

En comparación con el limpiador líquido para ropa del ejemplo comparativo 3, el limpiador líquido para ropa del ejemplo 11 no solo tenía una nota a madera potenciada sino que también se volvió más dulce, más suave y más armoniosa, dando como resultado una preferencia aumentada. Además, el limpiador líquido para ropa del ejemplo 11 tenía una intensidad potenciada adicional de la fragancia, dando como resultado una presencia aumentada. En comparación con la composición de fragancia del ejemplo comparativo 4 en el que se añadió adicionalmente Peonile, en el limpiador líquido para ropa del ejemplo 11, se disimulaba muy bien una nota metálica no deseable y de este modo se potenciaba una nota floral deseable.

Ejemplo 12 y ejemplo comparativo 5 (Composición de fragancia con notas a vegetación-florales (magnolia))

Usando el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) obtenido en el ejemplo 3, se preparó una composición de fragancia con notas a vegetación-florales (magnolia) de tal manera que tuviera una composición indicada en la tabla 4 (ejemplo 12). Además, para comparación, se preparó una composición de fragancia con notas a vegetación-florales (magnolia) sin usar el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) (ejemplo comparativo 5).

[Tabla 4]

Tabla 4

(Unidad: partes en masa)

Composición de fragancia con notas a vegetación-florales (magnolia)	Ej. 12	Ej. comp. 5
2,6-nonadienal	0,5	0,5
Etil linalil acetal de acetaldehído	5	5
α -Damascona	1,5	1,5
Canthoxal ¹⁾	10	10
Citronelol	75	75
Aldehído ciclamen	50	50
Floralozone ²⁾	15	15
Geraniol	25	25
Helional ³⁾	15	15
Jasmacyclat ⁴⁾	50	50
MDJ ⁵⁾	250	250
Terpineol	75	75
Tetrahidrolinalol	100	100
Undecavertol ⁶⁾	10	10

4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3)	2,5	0
Dipropilenglicol	315,5	318
Total	1000	1000

1) Nombre comercial de IFF, 2-metil-3-(p-metoxifenil)propanal

2) Nombre comercial de IFF, aldehído p-etil-2,2-dimetil-hidrocinámico

3) Nombre comercial de IFF, 2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)propanal

4) Nombre comercial de Kao, ciclooctilcarbonato de metilo

5) Nombre comercial de Kao, dihidrojazmonato de metilo

6) Nombre comercial de Givaudan, 4-metil-3-decen-5-ol

Las evaluaciones de las composiciones de fragancia con notas a vegetación-florales (magnolia) del ejemplo 12 y el ejemplo comparativo 5 se realizaron de la misma manera que en la evaluación del olor mencionada anteriormente. En comparación con la composición de fragancia con notas a vegetación-florales (magnolia) del ejemplo comparativo 6, en la composición de fragancia con notas a vegetación-florales (magnolia) del ejemplo 12, no solo se potenció la nota a madera sino que también se proporcionó un olor con notas a vegetación, dando como resultado naturalidad y frescura mejoradas, que completaban además una sensación de magnolia. Además, en la composición de fragancia con notas a vegetación-florales (magnolia) del ejemplo 12, se potenció una nota floral preferible y se aumentó adicionalmente la difusibilidad de la fragancia.

Ejemplo 13 y ejemplo comparativo 6 (limpiador para cabello (champú))

Se añadieron cada una de las composiciones de fragancia con notas a vegetación-florales (magnolia) obtenidas en el ejemplo 12 y ejemplo comparativo 5 a un limpiador sin fragancia para cabello que tiene la composición indicada en la tabla 5 de tal manera que estén contenidas en una cantidad del 0,5% en masa y por tanto, se prepararon limpiadores para cabellos del ejemplo 13 y ejemplo comparativo 6, respectivamente.

[Tabla 5]

Tabla 5

Limpiador sin fragancia para cabello	Cantidad combinada (% en masa)
Lauril éter sulfato sódico de polioxietileno(2) ¹⁾	14,7
Cocamida-propilbetaína ²⁾	10,0
Cocamida-dietanolamida ³⁾	1,5
Cloruro de sodio	0,3
Conservante ⁴⁾	0,1
Ácido cítrico al 20%	Cantidad adecuada
Hidróxido de sodio al 0,1%	Cantidad adecuada
Agua de intercambio iónico	El resto
pH	6

1) Nombre comercial de Kao: Emal 227

2) Nombre comercial de Kao: Betadet HR

3) Nombre comercial de Kao: Amidet B-112

4) Nombre comercial de Lonza: Isocil PC

Se realizaron las evaluaciones de los limpiadores para cabello del ejemplo 13 y ejemplo comparativo 6 de la siguiente manera. Dos expertos que tenían una experiencia de combinar olores y evaluar fragancias de al menos cinco años pero menos de diez años, así como dos expertos que tenían una experiencia de al menos 25 años, determinaron la nota de fragancia del olor en la boca de la botella.

En comparación con el limpiador para cabello del ejemplo comparativo 6, en el limpiador para cabello del ejemplo 13, no solo se potenció la nota a madera sino que también se proporcionó un olor con notas a vegetación, dando como resultado naturalidad y frescura mejoradas, que completaban además una sensación de magnolia. Además, en el limpiador para cabello del ejemplo 13, se potenció una nota floral preferible y se aumentó adicionalmente la difusibilidad de la fragancia.

Ejemplo 14 y ejemplo comparativo 7 (Composición de fragancia con notas de pino)

5 Usando el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) obtenido en el ejemplo 3, se preparó una composición de fragancia con notas de pino de tal manera que tuviera una composición indicada en la tabla 6 (ejemplo 14). Además, para comparación, se preparó una composición de fragancia con notas de pino sin usar el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) (Ejemplo comparativo 7).

[Tabla 6]

10

Tabla 6 (Unidad: partes en masa)

Composición de fragancia con notas de pino	Ej. 14	Ej. comp. 7
Aldehyde C-12 MNA ¹⁾	10	10
Aldehyde C-16 ²⁾	0,5	0,5
α -Pino	80	80
Acetato de bencilo	30	30
β -Pino	30	30
Canfeno	10	10
Aceite de madera de cedro, Virginia	10	10
Heptanoato de etilo	5	5
Etil maltol	0,05	0,05
Aceite de eucalipto	20	20
Eugenol	3	3
Alcohol fenílico	5	5
Acetato de isobornilo	300	300
Aceite de lavanda, M.B 40/42	10	10
Aceite de lima	10	10
Cetona de frambuesa	5	5
Acetato de terpinilo	30	30
4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3)	10	0
Dipropilenglicol	431,45	441,45
Total	1000	1000

1) Nombre comercial de Kao, 2-metilundecanal

2) Nombre común, 3-metil-3-fenilglicidato de etilo

15

Las evaluaciones de las composiciones de fragancia con notas de pino del ejemplo 14 y ejemplo comparativo 7 se realizaron de la misma manera que en la evaluación del olor mencionada anteriormente. En comparación con la composición de fragancia con notas de pino del ejemplo comparativo 7, en la composición de fragancia con notas de pino del ejemplo 14, se potenciaron la sensación de a vegetación y la sensación de hierbas del notas de pino y también se aumentó la difusibilidad de la fragancia. En la composición de fragancia con notas de pino del ejemplo 14, se potenció la dulzura a vegetación de las notas de pino y de este modo se obtuvo una sensación de naturalidad. En la composición de fragancia con notas de pino del ejemplo 14, no solo se potenció también la intensidad de la fragancia sino que el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) enfatizó el componente que forma la nota a madera.

20

25 Ejemplo 15 y ejemplo comparativo 8 (limpiador multiusos)

Se añadieron cada una de las composiciones de fragancia con notas de pino obtenidas en el ejemplo 14 y ejemplo comparativo 7 a un limpiador sin fragancia multiusos que tiene una composición indicada en la tabla 7 de tal manera que estuvieran contenidas en una cantidad del 0,5% en masa, y de este modo se prepararon los limpiadores multiusos del ejemplo 15 y ejemplo comparativo 8, respectivamente.

30

[Tabla 7]

Tabla 7

Limpiador sin fragancia multiusos (APC)	Cantidad combinada (% en masa)
Alcohol C14-15 ramificado polietoxietileno ¹⁾	8,1
Aceite de ricino hidrogenado ²⁾	1,7
Cloruro de benzalconio ³⁾	0,5
Conservante ⁴⁾	0,05
Agua de intercambio iónico	El resto
pH	5,4

35

1) Nombre comercial de Kao: Findet LR4/2585

2) Nombre comercial de Kao: Findet ARH/52

5 3) Nombre comercial de Kao: Tetranilo BC-80

4) Nombre comercial de Thor Specialities: Acticide SPX

10 Se realizaron las evaluaciones de los limpiadores multiusos del ejemplo 15 y ejemplo comparativo 8 de la siguiente manera. Un experto que tenía una experiencia de combinar olores y evaluar fragancias de al menos cinco años pero menos de diez años, así como dos expertos que tenían una experiencia de al menos 25 años, determinaron la nota de fragancia del olor en la boca de la botella.

15 En comparación con el limpiador multiusos del ejemplo comparativo 8, en el limpiador multiusos del ejemplo 15, se potenciaron la sensación a vegetación y la sensación de hierbas de la nota de pino y también se aumentó la difusibilidad de la fragancia. En el limpiador multiusos del ejemplo 15, se potenció la dulzura a vegetación de la nota de pino y de este modo se obtuvo una sensación de naturalidad. En el limpiador multiusos del ejemplo 15, no solo se potenció también la intensidad de la fragancia sino que también el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) enfatizó el componente que forma la nota a madera.

20 Ejemplo 16 y ejemplo comparativo 9 (Composición de fragancia con notas de albahaca)

25 Usando el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) obtenido en el ejemplo 3, se preparó una composición de fragancia con notas de albahaca de tal manera que tuviera una composición indicada en la tabla 8 (Ejemplo 16). Además, para comparación, se preparó una composición de fragancia con notas de albahaca sin usar el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) (Ejemplo comparativo 9).

[Tabla 8]

Tabla 8 (Unidad: partes en masa)

Composición de fragancia con notas de albahaca	Ej. 16	Ej. comp. 9
Anetol	5	5
Aceite de albahaca	50	50
Alcanfor	3	3
Aceite de madera de cedro, Virginia	5	5
cis-3-hexenol	0,2	0,2
Aceite de eucalipto	10	10
Eugenol	5	5
Acetato de isobornilo	10	10
Limoneno	30	30
Linalol	20	20
Aceite de romero	10	10
Terpineol	10	10
Propionato de triciclodecenilo	30	30
4-Ciclohexilpentanonitrilo(I-3)	5	0
Dipropilenglicol	806,8	811,8
Total	1000	1000

30 Las evaluaciones de las composiciones de fragancia con notas de albahaca del ejemplo 16 y ejemplo comparativo 9 se realizaron de la misma manera que en la evaluación del olor mencionada anteriormente. En comparación con la composición de fragancia con notas de albahaca del ejemplo comparativo 9, en la composición de fragancia con notas de albahaca del ejemplo 16, no solo se potenció la nota a madera sino que también se potenciaron una sensación de vegetación y una sensación de especias de la albahaca, lo que permitió que se efectuara adicionalmente la nota de albahaca. En la composición de fragancia con notas de albahaca del ejemplo 16, el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) enfatizó sustancialmente el componente que forma una nota a especias.

40 Ejemplo 17 y ejemplo comparativo 10 (limpiador multiusos concentrado)

Se añadieron cada una de las composiciones de fragancia con notas de albahaca obtenidas en el ejemplo 16 y ejemplo comparativo 9 a un limpiador sin fragancia multiusos concentrado que tiene la composición indicada en la tabla 9 de tal manera que estuvieran contenidas en una cantidad del 0,5% en masa, y de este modo se prepararon los limpiadores multiusos concentrados del ejemplo 17 y el ejemplo comparativo 10, respectivamente.

45 [Tabla 9]

Tabla 9

Limpiador sin fragancia multiusos (APC) concentrado	Cantidad combinada (% en masa)
Alcohol C14-15 ramificado polietoxietileno ¹⁾	19,5
Aceite de ricino hidrogenado ²⁾	4,0
Cloruro de benzalconio ³⁾	1,25
Conservante ⁴⁾	0,12
Agua de intercambio iónico	El resto
pH	5,8

1) Nombre comercial de Kao: Findet LR4/2585

5 2) Nombre comercial de Kao: Findet ARH/52

3) Nombre comercial de Kao: Tetranilo BC-80

10 4) Nombre comercial de Thor Specialities: Acticide SPX

Se realizaron las evaluaciones de los limpiadores multiusos concentrados del ejemplo 17 y ejemplo comparativo 10 de la siguiente manera. Dos expertos que tenían una experiencia de combinar olores y evaluar fragancias de al menos cinco años pero menos de diez años, así como dos expertos que tenían una experiencia de al menos 25 años, determinaron la nota de fragancia del olor en la boca de la botella.

15 En comparación con el limpiador multiusos concentrado del ejemplo comparativo 10, en el limpiador multiusos concentrado del ejemplo 17, no solo se potenció la nota a madera sino que también se potenciaron una sensación de vegetación y una sensación de especias de la albahaca, lo que permite que se efectuara adicionalmente la nota de albahaca. En el limpiador multiusos concentrado del ejemplo 17, el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) enfatizó sustancialmente el componente que forma una nota a especias.

Ejemplos 18 a 20 y ejemplos comparativos 11 a 12 (Composición de fragancia con notas cítricas (naranja))

25 Usando el 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1) obtenido en el ejemplo 1, el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2) obtenido en el ejemplo 2, y el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) obtenido en el ejemplo 3, se prepararon composiciones de fragancia con notas cítricas (naranja) de tal manera que tuvieran composiciones indicadas en tabla 10 (ejemplos 18, 19, y 20, respectivamente). Además, para comparación, se prepararon una composición de fragancia con notas cítricas (naranja) en la que se usó nitrilo de cuminilo que tiene un olor a comino en lugar del 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1), el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2), o el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) (ejemplo comparativo 11), y se preparó una

30 composición de fragancia con notas cítricas (naranja) en la que no se usaron 4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1), el 4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2), o el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) (ejemplo comparativo 12).

[Tabla 10]

Tabla 10

(Unidad: partes en masa)

Composición de fragancia con notas cítricas (naranja)	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. comp. 11	Ej. comp. 12
Aldehyde C-10 ¹⁾	100	100	100	100	100
AldehydeC-11 MOA ²⁾	5	5	5	5	5
AldehydeC-111 LEN	35	35	35	35	35
AldehydeC-12 MNA ⁴⁾	10	10	10	10	10
AldehydeC-12 LAUR	20	20	20	20	20
AldehydeC-8 ⁶⁾	12	12	12	12	12
AldehydeC-9 ⁷⁾	3	3	3	3	3
Citral	25	25	25	25	25
Citronelal	5	5	5	5	5
Nitrilo de citronelilo	75	75	75	75	75
Cuminaldehído	2	2	2	2	2
Limoneno	250	250	250	250	250
Geraniol	10	10	10	10	10
Triplal ⁸⁾	15	15	15	15	15
Manzanate ⁹⁾	8	8	8	8	8
Mirceno	15	15	15	15	15
Aceite de naranja, Pera BM	150	150	150	150	150
trans-2-hexenal	1	1	1	1	1
4-ciclohexil-2-pentenitrilo (I-1)	15	0	0	0	0
4-ciclohexil-3-pentenitrilo (I-2)	0	15	0	0	0

4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3)	0	0	15	0	0
Nitrilo de cuminilo	0	0	0	15	0
Dipropilenglicol	244	244	244	244	259
Total	1000	1000	1000	1000	1000

1) Nombre comercial de Kao, 1-decanal

2) Nombre comercial de Symrise, 2-metildecenal

3) Nombre comercial de Kao, 10-undecenal

4) Nombre comercial de Kao, 2-metilundecenal

5) Nombre comercial de Kao, 1-dodecanal

6) Nombre comercial de Kao, 1-octanal

7) Nombre comercial de Kao, 1-nonanal

8) Nombre comercial de IFF, 2,4-dimetil-3-ciclohexano-1-carboxaldehído

9) Nombre comercial de Givaudan, 2-metilpentanoato de etilo

Las evaluaciones de las composiciones de fragancia con notas cítricas (naranja) de los ejemplos 18 a 20 y los ejemplos comparativos 11 y 12 se realizaron de la misma manera que en la evaluación del olor mencionada anteriormente. En comparación con las composiciones de fragancia con notas cítricas (naranja) de los ejemplos comparativos 11 y 12, en las composiciones de fragancia con notas cítricas (naranja) de los ejemplos 18 a 20, se enfatizó la dulzura de la naranja, se potenció la frescura, y al mismo tiempo, también se mejoró la difusibilidad. Además, cada una de las composiciones de fragancia con notas cítricas (naranja) de los ejemplos 18 a 20 proporcionó un efecto de reducción de la sensación oleosa de aldehído alifático y tenía una fragancia más fresca. En comparación con la composición de fragancia con notas cítricas (naranja) del ejemplo comparativo 11, en las composiciones de fragancia con notas cítricas (naranja) de los ejemplos 18 a 20, se disimuló muy bien un olor químico no deseable de aldehído alifático y de este modo se potenció una nota cítrica deseable. Particularmente, el efecto de potenciar la nota cítrica era más notable en la composición de fragancia del ejemplo 20. Por otro lado, en comparación con la composición de fragancia con notas cítricas (naranja) del ejemplo comparativo 12, la composición de fragancia con notas cítricas (naranja) del ejemplo comparativo 11 tenía una sensación de especias muy fuerte que dio como resultado un desequilibrio en la nota de fragancia y de este modo no tenía un olor cítrico sino una nota de fragancia a especias. En comparación con la composición de fragancia con notas cítricas (naranja) del ejemplo comparativo 11, la composición de fragancia con notas cítricas (naranja) del ejemplo comparativo 12 tenía un olor químico más fuerte y un olor acre potenciado. Los resultados de las evaluaciones se muestran en conjunto en la tabla 11 a continuación.

[Tabla 11]

Tabla 11

	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. comp. 11	Ej. comp. 12
Intensidad del olor de fragancia cítrica (seis grados)	4	4	5	1	3
Olor principal	Cítrico intenso	Cítrico intenso	Cítrico muy intenso	A especias	Cítrico débil
Olor secundario	Químico muy débil	Químico muy débil		Cítrico muy débil	Químico
				Químico muy intenso	
Otros	Dulce	Dulce	Dulce, natural, fresco	Acre	

Ejemplo 21 y ejemplo comparativo 13 (limpiador de platos)

Se añadieron las composiciones de fragancia con notas cítricas (naranja) obtenidas en el ejemplo 20 y ejemplo comparativo 12 a un limpiador de platos sin fragancia que tiene la composición indicada en la tabla 12 de tal manera que estuvieran contenidas en una cantidad del 0,3% en masa, y de este modo se prepararon los limpiadores de platos del ejemplo 21 y ejemplo comparativo 13, respectivamente.

[Tabla 12]

Tabla 12

Limpiador de platos sin fragancia	Cantidad combinada (% en masa)
Lauril éter sulfato sódico de polioxietileno(2) ¹⁾	44,4
Óxido de cocamidopropilamina ²⁾	18,2
Glicerinas C8-10 polioxietilenadas ³⁾	2,0
Ácido cítrico al 50%	0,50
Cloruro de sodio	0,75
Agua de intercambio iónico	El resto
pH	7,1

5

1) Nombre comercial de Kao: Emal 227

2) Nombre comercial de Kao: Oxidet L-75 CP

10 3) Nombre comercial de Kao: Levenol N-661

15 Las evaluaciones de los limpiadores de platos del ejemplo 21 y ejemplo comparativo 13 se realizaron de la siguiente manera. Un experto que tenía una experiencia de combinar olores y evaluar fragancias de al menos cinco años pero menos de diez años, así como dos expertos que tenían una experiencia de al menos 25 años, determinaron la nota de fragancia del olor en la boca de la botella.

20 En comparación con el limpiador de platos del ejemplo comparativo 13, en el limpiador de platos del ejemplo 21, se enfatiza la dulzura de la naranja, se potencia la frescura, y al mismo tiempo, también se mejora la difusibilidad. Además, en el limpiador de platos del ejemplo 21, se obtiene un efecto de reducción de la sensación oleosa de aldehído alifático, que da como resultado una fragancia más fresca. En comparación con el limpiador de platos del ejemplo comparativo 13, en el limpiador de platos del ejemplo 21, se disimula muy bien un olor químico no deseable de aldehído alifático y de este modo se potencia un notas cítricas deseable.

25 Ejemplo 22 y ejemplo comparativo 14 (Composición de fragancia con notas cítricas (pomelo))

30 Usando el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) obtenido en el ejemplo 3, se preparó una composición de fragancia con notas cítricas (pomelo) de tal manera que tuviera una composición indicada en la tabla 13 (ejemplo 22). Además, para comparación, se preparó una composición de fragancia con notas cítricas (pomelo) sin usar el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) (ejemplo comparativo 14).

[Tabla 13]

Tabla 13

(Unidad: partes en masa)

Composición de fragancia con notas cítricas (pomelo)	Ej. 22	Ej. comp. 14
AldehydeC-10 ¹⁾	10	10
AldehydeC-8 ²⁾	10	10
Caproato de alilo	2	2
Ambrotech ³⁾	0,3	0,3
cis-3-hexenol	2	2
Citral	20	20
Citronelol	20	20
Floropal ⁴⁾	10	10
Aceite de geranio	1	1
Acetato de geranio	10	10
γ -undecalactona ⁵⁾	1	1
Aceite de limón, Italia	30	30
Linalol	50	50
MDJ ⁶⁾	30	30
Aceite de naranja, Valencia	420	420
Aceite de hierbabuena, MWS	1	1
4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3)	5	0
Dipropilenglicol	377,7	382,7
Total	1000	1000

1) Nombre comercial de Kao, 1-decanal

35

2) Nombre comercial de Kao, 1-octanal

3) Nombre comercial de Kao, dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametilnafto[2,1-b]furano

5 4) Nombre comercial de Symrise, 2,4,6-trimetil-2-fenil-1,3-dioxano

5) Nombre comercial de Kao, γ -undecalactona

10 6) Nombre comercial de Kao, dihidrojazmonato de metilo

15 Las evaluaciones de las composiciones de fragancia con notas cítricas (pomelo) del ejemplo 22 y ejemplo comparativo 14 se realizaron de la misma manera que en la evaluación del olor mencionada anteriormente. En comparación con la composición de fragancia con notas cítricas (pomelo) del ejemplo comparativo 14, en la composición de fragancia con notas cítricas (pomelo) del ejemplo 22, se enfatizó la dulzura del pomelo, se potenció la frescura, y al mismo tiempo, también se mejoró la difusibilidad. Además, en la composición de fragancia con notas cítricas (pomelo) del ejemplo 22, también se obtuvo un efecto de proporcionar una sensación de vegetación y una sensación de especias de pomelo, que dio como resultado una fragancia más fresca. En comparación con la composición de fragancia con notas cítricas (pomelo) del ejemplo comparativo 14, en la composición de fragancia con notas cítricas (pomelo) del ejemplo 22, se disimuló muy bien un olor químico no deseable de aldehído alifático y de este modo se potenció una nota cítrica deseable.

Ejemplo 23 y ejemplo comparativo 15 (limpiador de platos)

25 Se añadieron cada una de las composiciones de fragancia con notas cítricas (pomelo) obtenidas en el ejemplo 22 y ejemplo comparativo 14 al limpiador de platos sin fragancia indicado en la tabla 12 de tal manera que estuvieran contenidas en una cantidad del 0,5% en masa, y de este modo se prepararon los limpiadores de platos del ejemplo 23 y ejemplo comparativo 15, respectivamente.

30 Se realizaron las evaluaciones de los limpiadores de platos del ejemplo 23 y ejemplo comparativo 15 de la siguiente manera. Un experto que tenía una experiencia de combinar olores y evaluar fragancias de al menos cinco años pero menos de diez años, así como dos expertos que tenían una experiencia de al menos 25 años, determinaron la nota de fragancia del olor en la boca de la botella.

35 En comparación con el limpiador de platos del ejemplo comparativo 15, en el limpiador de platos del ejemplo 23, se enfatizó la dulzura del pomelo, se potenció la frescura, y al mismo tiempo, también se mejoró la difusibilidad. Además, en el limpiador de platos del ejemplo 23, también se obtuvo un efecto de proporcionar una sensación de vegetación y una sensación de especias de pomelo, que dio como resultado una fragancia más fresca. En comparación con el limpiador de platos del ejemplo comparativo 15, en el limpiador de platos del ejemplo 23, se disimuló muy bien un olor químico no deseable de aldehído alifático y de este modo se potenció una nota cítrica deseable.

Ejemplo 24 y ejemplo comparativo 16 (composición de fragancia con notas florales (muguet))

45 Usando el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) obtenido en el ejemplo 3, se preparó una composición de fragancia con notas florales (muguet) de tal manera que tuviera una composición indicada en la tabla 14 (Ejemplo 24). Además, para comparación, se preparó una composición de fragancia con notas florales (muguet) sin usar el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) (ejemplo comparativo 16)

50 [Tabla 14]

Tabla 14		(Unidad: partes en masa)	
Composición de fragancia con notas florales (muguet)	Ej. 24	Ej. comp. 16	
cis-3-hexenol	5	5	
Citronelol	100	100	
Aldehído ciclamen	100	100	
Damascenona	0,5	0,5	
Linalilacetato de etilo	50	50	
Eugenol	15	15	
Floralozone ¹⁾	20	20	
Helional ²⁾	25	25	
Isodamascona	1	1	
MDJ ³⁾	200	200	
Metilisoegenol	10	10	
Alcohol feniletílico	250	250	
Tetrahidrolinalol	150	150	

Aceite de flor de cananga n.º 1	10	10
4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3)	15	0
Dipropilenglicol	48,5	63,5
Total	1000	1000

1) Nombre comercial de IFF, aldehído p-etil-2,2-dimetil-hidrocinámico

2) Nombre comercial de IFF, 2-metil-3-(3,4-metilenodioxifenil)-propanal

3) Nombre comercial de Kao, dihidrojazmonato de metilo

Las evaluaciones de las composiciones de fragancia con notas florales (muguet) del ejemplo 24 y ejemplo comparativo 16 se realizaron de la misma manera que en la evaluación del olor mencionada anteriormente. En comparación con la composición de fragancia con notas florales (muguet) del ejemplo comparativo 16, en la composición de fragancia con notas florales (muguet) del ejemplo 24, se potencia la frescura de una sensación de muguet, dando como resultado una fragancia más fresca. En la composición de fragancia con notas florales (muguet) del ejemplo 24, al mismo tiempo, se aumenta la expansividad de toda la fragancia, dando como resultado una fragancia de tipo muguet adicional. En la composición de fragancia con notas florales (muguet) del ejemplo 24, el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) enfatizó sustancialmente el componente que forma la nota de muguet.

Ejemplo 25 y ejemplo comparativo 17 (suavizante líquido)

Se añadieron cada una de las composiciones de fragancia con notas florales (muguet) obtenidas en el ejemplo 24 y ejemplo comparativo 16 a un suavizante líquido sin fragancia que tiene una composición indicada en la tabla 15 de tal manera que estuvieran contenidas en una cantidad del 0,5% en masa, y de este modo se prepararon los suavizantes líquidos del ejemplo 25 y ejemplo comparativo 17, respectivamente.

[Tabla 15]

Tabla 15

Suavizante líquido sin fragancia	Cantidad combinada (% en masa)
Base de suavizante catiónica cuaternaria ¹⁾	5,6
Formaldehído al 40%	0,1
Agua de intercambio iónico	El resto
pH	3,5

1) Nombre comercial de Kao: Tetranyl L1/90S

Las evaluaciones de los suavizantes líquidos del ejemplo 25 y ejemplo comparativo 17 se realizaron de la siguiente manera. Un experto que tenía una experiencia de combinar olores y evaluar fragancias de al menos cinco años pero menos de diez años, así como dos expertos que tenían una experiencia de al menos 25 años, determinaron la nota de fragancia del olor en la boca de la botella.

En comparación con el suavizante líquido del ejemplo comparativo 17, en el suavizante líquido del ejemplo 25, se potencia la frescura de una sensación de muguet, dando como resultado una fragancia más fresca. En el suavizante líquido del ejemplo 25, al mismo tiempo, se aumenta la expansividad de toda la fragancia, dando como resultado una fragancia a muguet adicional. En el suavizante líquido del ejemplo 25, el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) enfatizó sustancialmente el componente que forma la nota de muguet.

Ejemplo 26 y ejemplo comparativo 18 (composición de fragancia con notas cítricas (bergamota, limón))

Usando el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) obtenido en el ejemplo 3, se preparó una composición de fragancia con notas cítricas (bergamota, limón) de tal manera que tuviera una composición indicada en la tabla 16 (ejemplo 26). Además, para comparación, se preparó una composición de fragancia con notas cítricas (bergamota, limón) sin usar el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) (ejemplo comparativo 18).

[Tabla 16]

Composición de fragancia con notas cítricas (bergamota, limón)	(Unidad: partes en masa)	
	Ej. 26	Ej. comp. 18
Alcanfor	20	20
Aceite de gálibano	1	1
Hexyl CinnamicAldehydel ¹⁾	150	150
Iso E Super ²⁾	50	50

Aceite de limón, California	50	50
Aceite de lima	30	30
Linalol	50	50
MDJ ³⁾	150	150
Metilnaftilcetona	30	30
Nerolin Bromelia ⁴⁾	50	50
Aceite de pachuli	3	3
Aceite de renoli, Paraguay	10	10
Acetato de p-terc-butilciclohexilo	150	150
Aceite de romero	10	10
Acetato de terpinilo	50	50
4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3)	5	0
Dipropilenglicol	191	196
Total	1000	1000

1) Nombre comercial de Kao, 2-n-hexil-3-fenil-2-propenal

2) Nombre comercial de IFF, 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etan-1-ona

3) Nombre comercial de Kao, dihidrojazmonato de metilo

4) Nombre comercial de Symrise, β -naftol etil éter

- 5
- 10 Las evaluaciones de las composiciones de fragancia con notas cítricas (bergamota, limón) del ejemplo 26 y ejemplo comparativo 18 se realizaron de la misma manera que en la evaluación del olor mencionada anteriormente. En comparación con la composición de fragancia con notas cítricas (bergamota, limón) del ejemplo comparativo 18, en la composición de fragancia con notas cítricas (bergamota, limón) del ejemplo 26, se potencian olores a lima y a gálbano, dando como resultado no solo una mejora en una sensación de renoli sino también una fragancia fresca.
- 15 En la composición de fragancia con notas cítricas (bergamota, limón) del ejemplo 26, también se aumentan la difusibilidad e intensidad de la fragancia. En comparación con la composición de fragancia con notas cítricas (bergamota, limón) del ejemplo comparativo 18, en la composición de fragancia con notas cítricas (bergamota, limón) del ejemplo 26, se disimula muy bien un olor químico no deseable y de este modo se potencia una nota cítrica deseable. En la composición de fragancia con notas cítricas (bergamota, limón) del ejemplo 26, el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) enfatizó sustancialmente el componente que forma la nota cítrica.
- 20

Ejemplo 27 y ejemplo comparativo 19 (suavizante líquido concentrado)

- 25 Se añadieron cada una de las composiciones de fragancia con notas cítricas (bergamota, limón) obtenidas en el ejemplo 26 y ejemplo comparativo 18 a un suavizante líquido concentrado sin fragancia que tiene una composición indicada en la tabla 17 de tal manera que estuvieran contenidas en una cantidad del 1,0% en masa, y de este modo se prepararon los suavizantes líquidos concentrados del ejemplo 27 y ejemplo comparativo 19, respectivamente.

[Tabla 17]

30

Tabla 17

Suavizante líquido concentrado sin fragancia	Cantidad combinada (% en masa)
Base de suavizante catiónica cuaternaria ¹⁾	16,6
Cloruro de magnesio hexahidratado al 20%	0,2
Conservante ²⁾	0,1
Agua de intercambio iónico	El resto
pH	3,5

1) Nombre comercial de Kao: Tetranilo L1/90S

- 35 2) Nombre comercial de Lonza: Lonzaserve SG

- 40 Las evaluaciones de los suavizantes líquidos concentrados del ejemplo 27 y ejemplo comparativo 19 se realizaron de la siguiente manera. Un experto que tenía una experiencia de combinar olores y evaluar fragancias de al menos cinco años pero menos de diez años, así como dos expertos que tenían una experiencia de al menos 25 años, determinaron la nota de fragancia del olor en la boca de la botella.

En comparación con el suavizante líquido concentrado del ejemplo comparativo 19, en el suavizante líquido concentrado del ejemplo 27, se potencian olores a lima y a gálbano, dando como resultado no solo una mejora en una sensación de renoli sino también una fragancia fresca. En el suavizante líquido concentrado del ejemplo 27,

también se aumentan la difusibilidad e intensidad de la fragancia. En comparación con la composición de fragancia del ejemplo comparativo 19, en el suavizante líquido concentrado del ejemplo 27, se disimula muy bien un olor químico no deseable y de este modo se potencia una nota cítrica deseable. En el suavizante líquido concentrado del ejemplo 27, el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) enfatizó sustancialmente el componente que forma la nota cítrica.

5

Ejemplo 28 y ejemplo comparativo 20 (composición de fragancia con notas de madera-ámbar)

Usando el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) obtenido en el ejemplo 3, se preparó una composición de fragancia con notas de madera-ámbar de tal manera que tuviera una composición indicada en la tabla 18 (Ejemplo 28). Además, para comparación, se preparó una composición de fragancia con notas de madera-ámbar sin usar el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) (Ejemplo comparativo 20).

10

[Tabla 18]

15

Composición de fragancia con notas de madera-ámbar	Ej. 28	Ej. comp. 20
Amber Core1)	250	250
Ambrotech2)	50	50
Resina de olíbano	15	15
Disolución de dipropilenglicol al 50%		
Aceite de pachuli	10	10
Sandalmysore Core3)	100	100
4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3)	10	0
Dipropilenglicol	565	575
Total	1000	1000

1) Nombre comercial de Kao, 1-(2-terc-butilciclohexiloxi)-2-butanol

20

2) Nombre comercial de Kao, dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametilnafto[2,1-b]furano

3) Nombre comercial de Kao, 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol

25

Las evaluaciones de las composiciones de fragancia con notas de madera-ámbar del ejemplo 28 y ejemplo comparativo 20 se realizaron de la misma manera que en la evaluación del olor mencionada anteriormente. En comparación con la composición de fragancia con notas de madera-ámbar del ejemplo comparativo 20, la composición de fragancia con notas de madera-ámbar del ejemplo 28 se proporcionó con olores con nota de sándalo y nota de pachuli y tenía una sensación de madera potenciada y también una propiedad de larga duración mejorada. Incluso después de 24 horas, la composición de fragancia con notas de madera-ámbar del ejemplo 28 era muy fresca. En la composición de fragancia con notas de madera-ámbar del ejemplo 28, el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) enfatizó el componente que forma la nota de madera.

30

Ejemplo 29 y ejemplo comparativo 21 (perfume)

35

Se añadieron cada una de las composiciones de fragancia con notas de madera-ámbar obtenidas en el ejemplo 28 y ejemplo comparativo 20 a etanol de tal manera que estuvieran contenidas en una cantidad del 10% en masa, y de este modo se prepararon los perfumes del ejemplo 29 y ejemplo comparativo 21, respectivamente.

40

Las evaluaciones de los perfumes del ejemplo 29 y ejemplo comparativo 21 se realizaron de la siguiente manera. Dos expertos que tenían una experiencia de combinar olores y evaluar fragancias de al menos cinco años pero menos de diez años, así como dos expertos que tenían una experiencia de al menos 25 años, determinaron la nota de fragancia mediante el método de tira olfativa. Se sumergieron aproximadamente 5 mm del extremo de cada tira olfativa (papel de prueba de fragancia con una anchura de 6 mm y una longitud de 150 mm) en una muestra y de este modo se realizó la evaluación.

45

En comparación con el perfume del ejemplo comparativo 21, el perfume del ejemplo 29 se proporcionó con olores con notas de sándalo y notas de pachuli y tenía una sensación de madera potenciada y también una propiedad de larga duración mejorada. Incluso después de 24 horas, el perfume del ejemplo 29 era muy fresco. En el perfume del ejemplo 29, el 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) enfatizó el componente que forma la de madera.

50

Aplicabilidad industrial

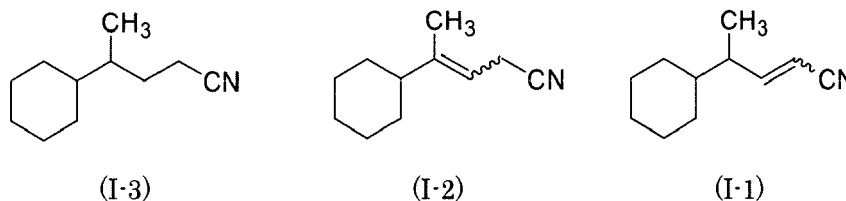
55

Debido a que el compuesto de nitrilo de la presente invención tiene una nota a especias que es útil como una fragancia, particularmente un olor a comino, puede usarse como un material de fragancia. Además, es estable en un vehículo acuoso. Además, el compuesto de nitrilo de la presente invención puede enfatizar olores a especias, a vegetación, florales, a madera y cítricos combinándose con otras fragancias. Además, puede suprimir olores oleoso,

químico y metálico no deseados. Por tanto, una composición de fragancia que contiene el compuesto de nitrilo de la presente invención puede usarse como un componente de fragancia para productos cosméticos, composiciones limpiadoras, composiciones suavizantes, etc.

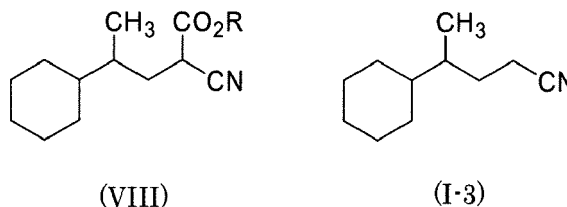
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de nitrilo representado por la fórmula (I-3), fórmula (I-2) o fórmula (I-1),



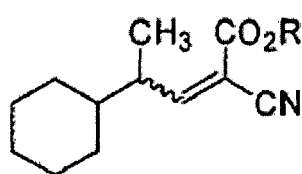
en la que el enlace representado por una línea ondulada en la fórmula (I-1) y fórmula (I-2) indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans.

2. Una composición de fragancia que comprende un compuesto de nitrilo según la reivindicación 1.
3. Una composición de fragancia según la reivindicación 2, que comprende una mezcla de 4-ciclohexil-2-pentenitrilo representado por la fórmula (I-1) y
- 4-ciclohexil-3-pentenitrilo representado por la fórmula (I-2).
4. La composición de fragancia según la reivindicación 2 ó 3, que comprende además al menos una seleccionada de fragancias que tienen un olor a especias, un olor a vegetación, un olor floral, un olor a madera, y un olor cítrico.
5. La composición de fragancia según la reivindicación 2 ó 3, que comprende además una fragancia además del compuesto de nitrilo, en la que la fragancia contenida además del compuesto de nitrilo comprende al menos una seleccionada de hidrocarburos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, acetales, éteres, ésteres, carbonatos, lactonas, oximas, nitrilos, bases de Schiff, aceites esenciales naturales, y extractos naturales.
6. Un uso de la composición de fragancia según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 como un componente de fragancia para una composición limpiadora.
7. Un uso de la composición de fragancia según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 como un componente de fragancia para una composición suavizante.
8. Un uso de la composición de fragancia según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 como un componente de fragancia para un producto cosmético.
9. Un uso del compuesto de nitrilo según la reivindicación 1 como un componente de fragancia para una composición de fragancia, una composición limpiadora, una composición suavizante, o un producto cosmético.
10. Un método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) que comprende la desalcoxicarbonilación de pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo representado por la fórmula (VIII) para obtener 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3),

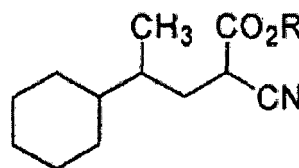


en la que R indica un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono sustituidos con alcoxilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

11. El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según la reivindicación 10, que incluye además una etapa de hidrogenación de penta-2-enoato de 2-ciano-4-ciclohexilo representado por la fórmula (VII) para obtener pentanoato de 2-ciano-4-ciclohexilo representado por la fórmula (VIII),



(VII)



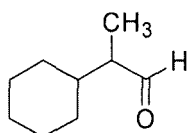
(VIII)

en la que el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans,

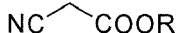
5 R indica un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono sustituido con alcoxilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

10 12. El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según la reivindicación 11, en el que la hidrogenación se lleva a cabo mediante un procedimiento de hidrogenación catalítica usando un catalizador de hidrogenación o un procedimiento de reducción de hidruros usando un agente reductor.

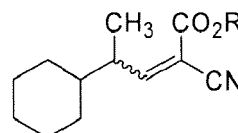
15 13. El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según la reivindicación 11 ó 12, que incluye además una etapa de condensación de 2-ciclohexilpropanal representado por la fórmula (II) con un compuesto representado por la fórmula (VI) para obtener penta-2-enoato de 2-ciano-4-ciclohexilo representado por la fórmula (VII),



(II)



(VI)



(VII)

20 en la que el enlace representado por una línea ondulada indica una forma cis, una forma trans, o una mezcla de una forma cis y una forma trans,

25 R indica un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono sustituido con alcoxilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

14. El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según la reivindicación 13, en el que la condensación se lleva a cabo en presencia de un activador.

30 15. El método de producción de 4-ciclohexilpentanonitrilo (I-3) según la reivindicación 13 ó 14, en el que la condensación se lleva a cabo mientras se elimina el agua producida como un subproducto de la reacción.