



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 989**

51 Int. Cl.:
C07D 327/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07766747 .5**

96 Fecha de presentación : **14.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2041109**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

54 Título: **Derivado de oxatiano como ingrediente perfumante.**

30 Prioridad: **04.07.2006 PCT/IB2006/052235**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.04.2011

73 Titular/es: **FIRMENICH S.A.**
1, route des Jeunes
1211 Genève 8, CH

72 Inventor/es: **Lelandais, Patrick**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 356 989 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

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se refiere a 2-(3-metilbutil)-4-propil-1,3-oxatiano, que es un ingrediente perfumante útil. La presente invención se refiere también al uso de dichos compuestos en la industria de la perfumería, así como a las composiciones o artículos que contienen dicho compuesto.

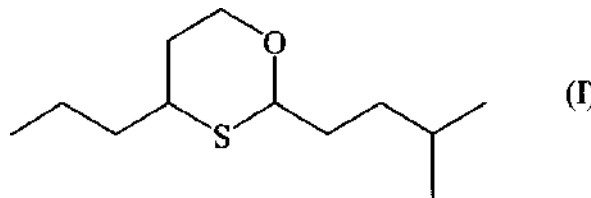
Técnica anterior

Hasta donde los inventores han podido saber, el compuesto de la invención es nuevo.

10 La técnica anterior más cercana está representada por el compuesto 2-pentil-4-propil-1,3-oxatiano, descrito en el documento US 4220561, es decir, un isómero estructural del compuesto de la invención. Sin embargo, este compuesto de la técnica anterior posee un olor totalmente diferente de el de la presente invención y, de esta manera, no sugiere las propiedades organolépticas de los compuestos de fórmula (I), o cualquier uso de dicho compuesto en el campo de la perfumería.

Descripción de la invención

15 Los inventores han descubierto ahora, sorprendentemente, que un compuesto de fórmula



en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos;

puede usarse como ingrediente perfumante, por ejemplo para conferir notas de olor de tipo casis sulfuroso.

20 En particular, el olor de 2-(3-metilbutil)-4-propil-1,3-oxatiano tiene notas de tipo frutal, herbáceo. La nota frutal es la que da al compuesto de la invención su carácter, y dicha nota es de tipo casis, pomelo, y se caracteriza por una connotación sulfurosa muy limpia, que no tiene una connotación aliécea/cebolla/transpiración como otros ingredientes de estructura similar.

25 Cuando las propiedades organolépticas del compuesto de la invención se compran con las del compuesto de la técnica anterior de 2-metil-4-propil-1,3-oxatiano (documento US 4220561), entonces el olor del compuesto (I) se distingue por la ausencia de una connotación aliécea/transpiración, que es característica del compuesto de la técnica anterior.

30 Cuando las propiedades organolépticas del compuesto de la invención se comparan con las del compuesto de la técnica anterior de 2-pentil-4-propil-1,3-oxatiano (documento US 4220561), entonces el olor del compuesto (I) se distingue por la ausencia de una connotación de hojas de violeta, que es característica del compuesto de la técnica anterior.

De hecho, el olor del compuesto de la invención es sorprendentemente mucho más parecido al de 2-metil-4-propil-1,3-oxatiano en lugar que al de 2-pentil-4-propil-1,3-oxatiano, a pesar de que estructuralmente es el opuesto.

35 Como se ha mencionado anteriormente, la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) como ingrediente perfumante. En otras palabras, se refiere a un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades de olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, procedimiento que comprende añadir a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de al menos un compuesto de fórmula (I). En particular, dicho procedimiento consiste en conferir notas de olor como se ha mencionado anteriormente para el compuesto de la invención.

40 Por "uso de un compuesto de fórmula (I)" debe entenderse aquí también el uso de cualquier composición que contiene el compuesto (I) y que puede emplearse, ventajosamente, en la industria de la perfumería como ingredientes activos.

Dichas composiciones, que de hecho se emplean ventajosamente como ingrediente perfumante, son también un objeto de la presente invención.

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

i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de la invención como se ha definido anteriormente;

5 ii) al menos un ingrediente seleccionado entre el grupo constituido por un soporte de perfume y una base de perfume; y

iii) opcionalmente, un adyuvante perfumante.

Por "soporte de perfume" se entiende aquí un material que es prácticamente neutro desde el punto de vista del perfume, es decir, que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes. Dicho soporte puede ser un líquido.

10 Como soporte líquido pueden citarse, como ejemplos no limitantes, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente usado habitualmente en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de los disolventes usados habitualmente en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se pueden citar, como ejemplo no limitante, disolventes tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los que se usan más habitualmente.

15 Como soporte sólido puede citarse, como ejemplos no limitantes, gomas o polímeros absorbentes, o incluso materiales de encapsulación. Los ejemplos de dichos materiales pueden comprender materiales de formación de pared y plastificantes, tales como mono, di- o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, proteínas o pectinas, o incluso los materiales citados en textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloids: Stabilisatoren, Dick-ungs- und Gehermittel in Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996. La encapsulación es un procedimiento bien conocido por un especialista en la técnica, y puede realizarse, por ejemplo, usando técnicas tales como secado por pulverización, aglomeración o incluso extrusión; o consisten en una encapsulación por revestimiento, incluyendo coacervación y técnicas de coacervación de complejos.

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

20 Dicho co-ingrediente perfumante no es de fórmula (I). Además, por "co-ingrediente perfumante" se entiende aquí un compuesto, que se usa en una preparación o composición de perfume para conferir un efecto hedónico. En otras palabras, dicho co-ingrediente, para poder considerarlo como un perfumante, debe ser reconocido por un especialista en la técnica como capaz de conferir o modificar de una manera positiva o agradable el olor de una composición, y no sólo que tenga un olor.

25 La naturaleza y tipo de los co-ingredientes perfumantes presentes en la base no justifica una descripción más detallada aquí, que en cualquier caso no sería exhaustiva, pudiendo seleccionarlos el especialista en base a su conocimiento general y de acuerdo con el uso o aplicación pretendidos y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes pertenece a clases químicas tan variadas como alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, hidrocarburos de terpeno, compuestos heterocíclicos nitrogenosos o sulfurados y aceites esenciales, y dichos co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos co-ingredientes se enumeran, en cualquier caso, en textos de referencia tales como el libro de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, EE.UU., o sus versiones más recientes o, en otras obras de naturaleza similar, así como en la abundante bibliografía de patentes en el campo de la perfumería. Debe entenderse también que dichos co-ingredientes pueden ser también compuestos que se sabe que liberan de una manera controlada diversos tipos de compuestos perfumantes.

35 Para las composiciones que comprenden tanto un soporte de perfume como una base de perfume, otros soportes de perfume adecuados, distintos de aquellos especificados previamente, pueden ser también etanol, mezclas agua/etanol, limoneno u otros terpenos, iso-parafinas, tales como aquellas conocidas con la marca comercial Isopar® (origen: Exxon Chemical) o glicol éteres y glicol éter ésteres, tales como aquellos conocidos con la marca comercial Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

40 En general, por "adyuvante de perfume" se entiende aquí un ingrediente capaz de conferir un beneficio añadido adicional, tal como un color, una resistencia a la luz particular, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo del adyuvante usado habitualmente en bases de perfume no puede ser exhaustiva, aunque tiene que mencionarse que dichos ingredientes los conoce bien un especialista en la técnica.

Una composición de la invención constituida por al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un

soporte de perfume representa una realización particular de la invención, así como una composición perfumante que comprende al menos un compuesto de fórmula (I), al menos un soporte de perfume, al menos una base de perfume y, opcionalmente, al menos un adyuvante perfumante.

5 Es útil mencionar aquí que la posibilidad de tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de un compuesto de fórmula (I) es importante, puesto que posibilita que el perfumista prepare, en consecuencia, perfumes que poseen la tonalidad de olor de los diversos compuestos de la invención, creando de esta manera nuevas herramientas para su trabajo.

10 Preferiblemente, cualquier mezcla resultante directamente de una síntesis química, por ejemplo sin una purificación adecuada, en la que el compuesto de la invención estaría implicado como producto de partida, intermedio o final, no podría considerarse como una composición perfumante de acuerdo con la invención.

Adicionalmente, el compuesto de la invención también puede usarse ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna para afectar positivamente o modificar el olor de un producto de consumo en el que se añade dicho compuesto (I). En consecuencia, un artículo perfumado que comprende:

15 i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de fórmula (I), como se ha definido anteriormente, o una composición perfumante de la invención; y

ii) una base de producto de consumo;

es también un objeto de la presente invención.

20 Por claridad, tiene que mencionarse que, por "base de producto de consumo" se entiende aquí un producto de consumo, que es compatible con los ingredientes perfumantes. En otras palabras, un artículo perfumado de acuerdo con la invención comprende la formulación funcional, así como opcionalmente agentes beneficiosos adicionales, correspondientes a un producto de consumo, por ejemplo un detergente o un ambientador, y una cantidad olfativamente eficaz de al menos un compuesto de la invención.

25 La naturaleza y tipo de los constituyentes del producto de consumo no justifica una descripción más detallada aquí, que en cualquier caso no sería exhaustiva, pudiendo seleccionarlos el especialista en base a su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

30 Los ejemplos de bases de producto de consumo adecuadas incluyen detergentes sólidos o líquidos y ablandadores de tejido, así como todos los demás artículos habituales en perfumería, en concreto perfumes, colonias o lociones para después del afeitado, jabones perfumados, sales de ducha o baño, espumas, aceites o geles, productos para la higiene o productos para el cuidado del cabello, tales como champús, productos para el cuidado corporal, desodorantes o antitranspirantes, ambientadores y también preparaciones cosméticas. Como detergentes se pretenden aplicaciones tales como composiciones de detergente o productos de limpieza para lavado o para limpiar diversas superficies, por ejemplo destinadas para el tratamiento de artículos textiles, platos o superficies duras, estén destinados para uso doméstico o industrial. Otros artículos perfumados son refrigeradores de tejidos, aguas de planchado, papeles, toallitas o blanqueantes.

35 Algunas de las bases de producto de consumo mencionadas anteriormente pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de manera que puede ser necesario proteger este último de la descomposición prematura, por ejemplo por encapsulación.

40 Las proporciones en las que pueden incorporarse los compuestos de acuerdo con la invención en los diversos artículos o composiciones mencionados anteriormente varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo a perfumar y del efecto organoléptico deseado, así como de la naturaleza de los co-ingredientes en una base dada, cuando los compuestos de acuerdo con la invención se mezclan con los co-ingredientes perfumantes, disolventes o aditivos usados habitualmente en la técnica.

45 Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden del 0,01% al 3% en peso, o incluso mayores, de los compuestos de la invención, basado en el peso de la composición en la que se incorporan. Preferiblemente, se usan concentraciones del orden del 0,12% al 2,5%, o incluso del 0,15% al 2,5%. El compuesto de la invención puede usarse, por lo tanto, en una concentración relativamente alta, lo que es una ventaja debido a un uso mucho más sencillo.

50 Pueden usarse concentraciones menores que estas, tales como del orden del 0,01% al 1% en peso, cuando estos compuestos se incorporan en los artículos perfumados, siendo el porcentaje relativo al peso del artículo.

Ejemplos

5 La invención se describirá ahora con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados (°C); los datos espectrales de RMN se registraron en CDCl₃ (si no se indica de otra manera) con una máquina a 360 o 400 MHz para ¹H y ¹³C, los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto a TMS como patrón, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

Ejemplo 1Síntesis de compuestos de fórmula (I) usando el derivado de aldol de α-damascona como material de partida

10 A una solución de 3-mercapto-1-hexanol (10,0 g) y Amberlyst® 15 (5,0 g) en diclorometano (90 ml), se le añadió durante 10 minutos 4-metilpentanal (7,6 g) (obtenido de acuerdo con J. Woon Yang et al., Angew. Chem. Int. Edición, 43, 2004, 6660-6662), seguido de tamices moleculares 4 A (2 g). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta que no se observó más conversión (CG).

15 Después, los sólidos se filtraron. Los disolventes se retiraron por destilación y se obtuvo el 2-(3-metilbutil)-4-propil-1,3-oxatiano deseado, después de la destilación al vacío con una columna corta Vigreux, con un rendimiento del 87% (14,0 g, cis/trans = 80/20):

¹H RMN (isómero principal): 0,87-0,98 (m, 9 H, solapamiento con el isómero trans), 1,2-2,3 (m, 11 H, solapamiento con el isómero trans), 3,02 (m, 1 H), 3,53 (m, 1 H), 4,18 (m, 1 H), 4,67 (t, J = 6 Hz, 1 H)

¹³C RMN (isómero principal): 13,9 (c), 19,3 (t), 22,5 (c), 27,9 (d), 33,7 (t), 34,1 (t), 34,5 (t), 38,5 (t), 42,2 (d), 70,0 (t), 83,8 (d)

20 Ejemplo 2Preparación de una composición perfumante

Una composición perfumante de tipo cassis se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

| Ingrediente | Partes en peso |
|--|----------------|
| Citronelol | 60 |
| Corps Praline | 10 |
| Dipropilenglicol | 200 |
| Musgo cristalino al 10%* | 50 |
| Hedione ^{®1)} | 250 |
| Neobutenone ^{®2)} al 10%* | 25 |
| Octalinol | 25 |
| Óxido de rosa | 25 |
| Pinenos | 250 |
| (Z)-3-Hexen-1-ol | 5 |
| Rhubofix ^{®3)} | 25 |
| 2,2,5-Trimetil-5-pentil-1-ciclopentanona | 25 |
| 2,4-Dimetil-3-ciclohexen-1-carbaldehído | 25 |
| | 975 |

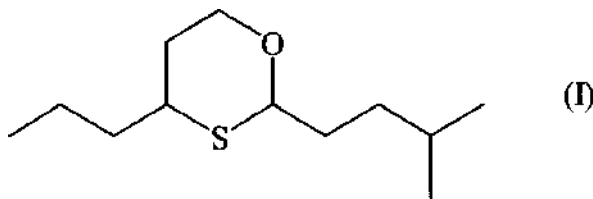
| Ingrediente | Partes en peso |
|--|----------------|
| * en dipropilenglicol | |
| 1) Dihidrojasmonato de metilo; | |
| origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza | |
| 2) 1-(5,5-Dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona; | |
| origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza | |
| 3) 3',4-Dimetil-triciclo[6.2.1.0(2,7)]undec-4-eno-9-espiro-2'-oxirano; origen: | |
| Firmenich SA, Ginebra, Suiza | |

5 La adición de 25 partes en peso de 2-(3-metilbutil)-4-propil-1,3-oxatiano a la composición descrita anteriormente ensalzó el carácter afrutado-casis de esta última, y aumentó el aspecto jugoso. La nota sulfurosa conferida por el compuesto de la invención era muy limpia, y estaba totalmente desprovista de cualquier connotación aliácea o "fruta exótica". La adición de 25 partes en peso de un 2-metil-4-propil-1,3-oxatiano al 50% (en citrato de etilo) a la composición descrita anteriormente modificó sustancialmente las propiedades olfativas de esta última. La nota frutal se reforzó, aunque más en la dirección "fruta exótica", que hacia casis, y la nota sulfurosa era claramente aliácea y desagradable.

10 La adición de 25 partes en peso de 2-pentil-4-propil-1,3-oxatiano a la composición descrita anteriormente confirió un efecto olfativo totalmente diferente, y confirió una nota grasa, de pepino verde, así como un carácter de hojas de violeta. La fragancia obtenida de esta manera perdió el carácter afrutado-casis, haciéndose grasa y desagradable.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula



en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos.

- 5 2. Uso como ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula (I), como se ha definido en la reivindicación 1.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el compuesto se usa para conferir una nota frutal.
- 10 4. Una composición perfumante que comprende:
- i) como ingrediente perfumante, un compuesto de fórmula (I) como se ha definido en la reivindicación 1;
 - ii) al menos un ingrediente seleccionado entre el grupo que consiste en un soporte de perfume y una base de perfume; y
 - iii) opcionalmente, al menos un adyuvante perfumante.
- 15 5. Un artículo perfumado que comprende:
- i) como ingrediente perfumante, un compuesto de fórmula (I), como se ha definido en la reivindicación 1; y
 - ii) una base de producto de consumo.
- 20 6. Un artículo perfumado de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la base de producto de consumo es un detergente sólido o líquido, un ablandador de tejidos, un perfume, una colonia o una loción para después del afeitado, un jabón perfumado, un sal de ducha o baño, espuma, aceite o gel, un producto para la higiene, un producto para el cuidado del cabello, un champú, un producto para el cuidado corporal, un desodorantes, o anti-transpirante, un ambientador, una preparación cosmética, un refrigerador de tejidos, un agua de planchado, un papel, una toallita o un blanqueante.