

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 412 381**

51 Int. Cl.:

**C07C 33/025** (2006.01)

**C07C 43/15** (2006.01)

**C07C 69/007** (2006.01)

**C11B 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2007 E 07250559 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1837326**

54 Título: **Compuestos organolépticos y su uso en composiciones de perfume**

30 Prioridad:

**15.03.2006 US 376385**

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

**11.07.2013**

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES,  
INC. (100.0%)**

**521 WEST 57TH STREET  
NEW YORK NEW YORK 10019, US**

72 Inventor/es:

**NARULA, ANUBHAV y  
ARRUDA, EDWARD MARK**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 412 381 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**

Compuestos organolépticos y su uso en composiciones de perfume

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a entidades químicas y la incorporación y uso de entidades químicas como materiales de fragancia.

**10 Antecedentes de la invención**

Hay una necesidad en curso en la industria de las fragancias para proporcionar nuevas sustancias químicas para dar a los perfumistas y otras personas la capacidad de crear nuevas fragancias para perfumes, colonias y productos de cuidado personal. Los expertos en la materia apreciarán cómo las diferencias en la estructura química de la molécula pueden producir diferencias significativas en el olor, notas y características de una molécula. Estas variaciones y la necesidad en curso para descubrir y usar las nuevas sustancias químicas en el desarrollo de nuevas fragancias permiten a los perfumistas aplicar los nuevos compuestos en la creación de nuevas fragancias.

El documento US 4 125 484 describe varios alcoholes terciarios. Los compuestos de ejemplo se describen como poseedores de notas de fragancia de madera.

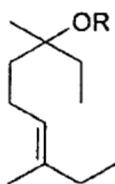
El documento US 3 966 648 describe 2-alkil-oct-5-en-2-oles y sus ésteres en composiciones de fragancia. Los compuestos de ejemplo se describen como que poseen aromas verdes, de hierba, dulces, florales y de lavanda y aromas verdes, de hoja, terrosos, de ozono e invernadero.

El documento GB 786.349 describe varios alcoholes insaturados que poseen propiedades de olor.

**Compendio de la invención**

La presente invención proporciona sustancias químicas, y el uso de las sustancias químicas para aumentar la fragancia de perfumes, aguas de colonia, colonias, productos de cuidado personal, y similares. Además, la presente invención se dirige al uso de las sustancias químicas novedosas para aumentar la fragancia en perfumes, aguas de colonia, colonias, productos de cuidado personal, y similares.

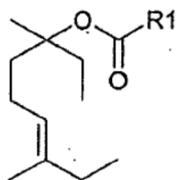
En el presente documento se describen compuestos representados por la fórmula I mostrada a continuación:



Fórmula I

40 en donde R representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado y/o cíclico que consiste en menos de 15, preferiblemente menos de 10, lo más preferiblemente menos de 4 átomos de carbono y que contiene enlaces sencillos y/o dobles y puede contener al menos un átomo de oxígeno.

45 En otra forma de realización, la presente descripción se refiere a los compuestos representados por la fórmula general II, mostrada a continuación:



Fórmula II

50 en donde R<sup>1</sup> representa un hidrógeno, o representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado y/o cíclico que consiste en menos de 15, preferiblemente menos de 10, lo más preferiblemente menos de 4 átomos de carbono y que contiene enlaces sencillos y/o dobles.

Una forma de realización de la invención se dirige a un método para mejorar, aumentar o modificar una composición de perfume incorporando una cantidad olfativa aceptable de los compuestos de la presente invención.

Estas y otras formas de realización de la presente invención serán aparentes al leer la siguiente especificación.

5

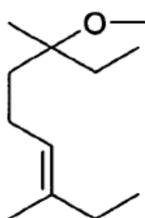
### Descripción detallada de la invención

En la fórmula I anterior, R representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado y/o cíclico que consiste en menos de 15, preferiblemente menos de 10, lo más preferiblemente menos de 4 átomos de carbono y que contiene enlaces sencillos y/o dobles. En la fórmula II anterior, R<sup>1</sup> representa un hidrógeno, o representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado y/o cíclico que consiste en menos de 15, preferiblemente menos de 10, lo más preferiblemente menos de 4 átomos de carbono y que contiene enlaces sencillos y/o dobles. Los grupos hidrocarbonados lineales adecuados incluyen, etilo; propilo, butilo, pentilo y hexilo. Los grupos hidrocarbonados ramificados adecuados incluyen isopropilo, sec-butilo, tert-butilo, y 2-etil-propilo. Los grupos hidrocarbonados que contienen dobles enlaces adecuados incluyen eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, penta-1,3-dieno, y hepta-1,3,5-trieno. Los hidrocarburos cíclicos incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo y fenilo.

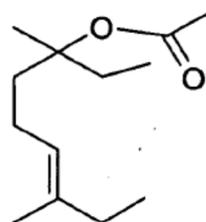
15

Los compuestos novedosos de la invención están representados por las siguientes estructuras:

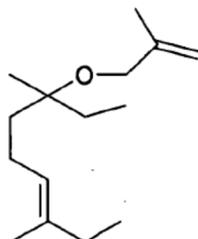
20



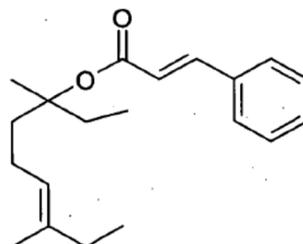
Estructura II



Estructura III



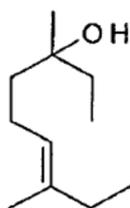
Estructura IV



Estructura V

25

En otra forma de realización de la invención se proporciona un método de mejorar, aumentar o modificar una fragancia mediante la adición de una cantidad olfativa aceptable de un compuesto de las estructuras I-V.



Estructura I

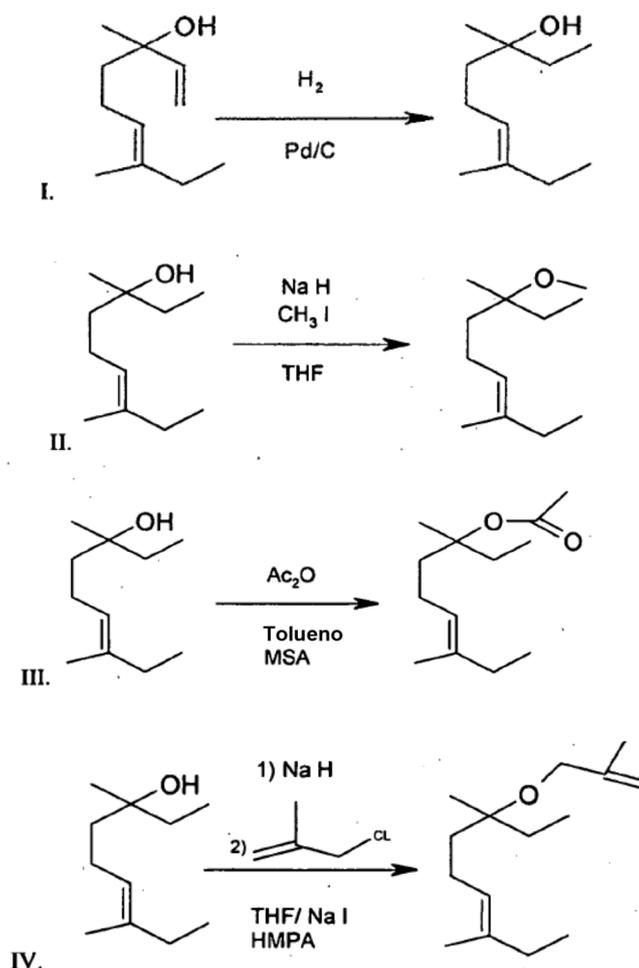
30

Los expertos en la materia apreciarán que el compuesto de estructura I es 1,2-dihidro-etil linalool; la estructura II es 7-metoxi-3,7-dimetil-3-noneno; la estructura III es acetato de 3,7-dimetil-6-nonen-3-ol; la estructura IV es 3,7-dimetil-7-[(2-metil-2-propenil)oxi]-3-noneno; y la estructura V es el éster 1-etil-1,5-dimetil-hep-4-enílico del ácido 3-fenil-acrílico.

35

Los compuestos se pueden preparar a partir de los correspondientes compuestos a través de una reacción de hidrogenación catalizada de la siguiente secuencia:

40



5

Los materiales de partida para la reacción anterior están comercialmente disponibles de Kuraray Chemical Company. Los expertos en la materia apreciarán los siguientes reactivos de catálisis abreviados como Pd/C es paladio sobre carbono activo, Ac<sub>2</sub>O es anhídrido acético, MSA es ácido metanosulfónico, NaH es hidruro de sodio, CH<sub>3</sub>I es yoduro de metilo, THF es tetrahidrofurano y HMPA es triamida hexametilfosfórica.

10

Los expertos en la materia reconocerán que algunos de los compuestos de la presente invención tienen un número de centros quirales, lo que proporciona de esta manera, numerosos isómeros de los compuestos reivindicados. En el presente documento se pretende que los compuestos descritos en el presente documento incluyan mezclas isoméricas de tales compuestos, así como esos isómeros que se pueden separar usando técnicas que conoce el experto en la materia. Las técnicas adecuadas incluyen cromatografía tal como cromatografía líquida de alta resolución, denominada HPLC, y particularmente cromatografía en gel y microextracción en fase sólida, denominada SPME.

15

20

Se ha descubierto que la fragancia del compuesto de estructura I es fresca floral, de lirio de los valles, cítrica, limpia, de coriandro y bergamota. La estructura II tiene notas de fragancia fuerte de linalool, especiada, de orégano, verde, guayaba, madera, cítrica dihidromircenol, lima y herbal. La estructura III tiene notas de fragancia suave, más moderada, verde, cítrica dihidromircenol, lima, herbal y madera. La estructura IV tiene notas de fragancia fuerte, más limpia, de linalool, guayaba menos verde, frutal, cítrica dihidromircenol, lima y herbal. La estructura V tiene notas de fragancia fuerte, dulce balsámica, floral y de especias.

25

El uso de los compuestos de la presente invención es ampliamente aplicable en productos de perfumería actuales, incluyendo la preparación de perfumes y colonias, el perfumado de productos de cuidado personal tales como jabones, geles de ducha y productos para el cuidado del cabello así como ambientadores y preparaciones cosméticas. La presente invención también se puede usar para perfumar agentes de limpieza, tales como, pero no limitado a, detergentes, materiales de lavavajillas, composiciones de fregado y limpiacristales.

30

En estas preparaciones, los compuestos de la presente invención se pueden usar solos o en combinación con otras composiciones perfumantes, solventes y adyuvantes. Los expertos en la materia conocen la naturaleza y variedad de los otros ingredientes que también se pueden emplear.

5 Se pueden emplear muchos tipos de fragancias en la presente invención, la única limitación es la compatibilidad con los otros componentes que se emplean. Las fragancias adecuadas incluyen, pero no están limitadas a frutos tales como almendra, manzana, cereza, uva, pera, piña, naranja, fresa, frambuesa; almizcle, aromas de flores, tal como de tipo lavanda, de tipo rosa, de tipo iris y de tipo clavel. Otros aromas agradables incluyen aromas herbales y de bosque derivados de pino, picea y otros olores del bosque. Las fragancias también pueden derivar de varios aceites, tales como aceites esenciales, o de materiales vegetales tales como hierbabuena, menta y similares.

10 Se proporciona una lista de fragancias adecuadas en la patente en EE UU No. 4.534.891. Otra fuente de fragancias adecuadas se encuentra en Perfumes, Cosmetics and Soaps, Segunda Edición, editado por W. A. Poucher, 1959. Entre las fragancias proporcionadas en este tratado están acacia, casia, chypre, ciclamen, helecho, gardenia, espino, heliotropo, madre selva, jacinto, jazmín, lila, lirio, magnolia, mimosa, narciso, heno recién cortado, flores de azahar, orquídea, reseda, guisante de olor, trébol, nardo, vainilla, violeta y alhelí.

15 Se entiende que cantidad olfativa eficaz significa la cantidad de compuesto en composiciones de perfume a la que el componente individual contribuirá con sus características olfativas particulares, pero el efecto olfativo de la composición de perfume será la suma de los efectos de cada uno de los ingredientes de los perfumes o las fragancias. Por tanto, los compuestos de la invención se pueden usar para alterar las características de aroma de la composición de perfume, o modificando la reacción olfativa contribuida por otro ingrediente en la composición. La cantidad variará dependiendo de muchos factores incluyendo otros ingredientes, sus cantidades relativas y el efecto que se desea.

20 El nivel del compuesto de la invención empleado en el artículo perfumado varía desde el 0,005 hasta el 10 por ciento en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 8 y lo más preferiblemente desde el 1 hasta el 7 por ciento en peso. Además de los compuestos, se pueden usar otros agentes junto con la fragancia. También se pueden emplear materiales bien conocidos tales como tensioactivos, emulsionantes y polímeros para encapsular la fragancia sin separarse del ámbito de la presente invención.

25 Otro método de describir el nivel de los compuestos de la invención en la composición perfumada, es decir, los compuestos como un porcentaje en peso de los materiales añadidos para dar la fragancia deseada. Los compuestos de la invención pueden variar ampliamente desde el 0,005 hasta el 70 por ciento en peso de la composición perfumada, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 50 y lo más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 25 por ciento en peso. Los expertos en la materia serán capaces de emplear el nivel deseado de los compuestos de la invención para proporcionar la fragancia e intensidad deseadas.

30 Las siguientes se proporcionan como formas de realización específicas de la presente invención. Otras modificaciones de esta invención serán fácilmente aparentes para los expertos en la materia. Se entiende que tales modificaciones están dentro del ámbito de esta invención. Como se usa en el presente documento todos los porcentajes son porcentajes en peso a menos que se indique de otra manera, se entiende que ppm significa partes por millón y se entiende que g es gramos. Se entiende que IFF como se usa en los ejemplos significa International Flavors & Fragrances Inc., Nueva York, NY, EE UU.

### Ejemplo A

#### 45 Preparación de 3,7-dimetil-6-nonen-3-ol (estructura I)

Se cargaron 1000 g de etil-linalool (disponible de Kuraray Chemical Company) y Pd/C en un autoclave y la presión del depósito se subió a 1720 psi y después la presión del autoclave se mantuvo a 100 psi y a continuación después de dos horas se tomaron muestras de la reacción. La mezcla se enfrió, se dejó asentar y se dejó que las fases se separaran.

La RMN del 3,7-dimetil-6-nonen-3-ol es como sigue: 0,9 ppm (s, 3H); 1,0 ppm (s, 3H); 1,2 ppm (s, 3H); 1,4 ppm (m, 4H); 1,6 ppm (m, 2H); 1,7 ppm (s, 2H); 2,0 ppm (m, 3H).

55 Se describió que el compuesto tenía notas de fragancia fresca, floral, de lirio de los valles, cítrica, limpia, de coriandro y bergamota.

### Ejemplo B

#### 60 Preparación de 7-metoxi-3,7-dimetil-3-noneno (estructura II)

A un matraz de 2 L con múltiples cuellos de fondo redondeado seco equipado con un agitador de aire, condensador de entrada de nitrógeno y un embudo de adición, 400 ml de THF y 44 g de NaH, 21,2 g y se calentó a 35-40°C. Se añadieron 170 g de dihidrolinalool g a la mezcla gota a gota durante 2 horas. La mezcla se envejeció durante 8 horas y se añadieron 9 g de HMPA (disponible de Aldrich Chemical Company) a la mezcla y se agitó. Se añadieron gota a gota 144 g de yoduro de metilo, a la mezcla de reacción y se envejeció adicionalmente durante dos horas y

después se tomaron muestras a cada hora hasta que se alcanzó la máxima conversión. La mezcla se enfrió y se añadieron 800 ml de una solución de HCl al 5% y después se dejó asentar y se separó la fase orgánica. La fase acuosa se extrajo con 3 x 100 ml de tolueno y después se secó sobre MgSO<sub>4</sub>.

- 5 La RMN del 7-metoxi-3,7-dimetil-3-noneno es como sigue: 0,9 ppm (m, 3H); 1,3 ppm (s, 6H); 1,4-1,5 ppm (m, 2H); 2,0 ppm (m, 2H); 2,1 ppm (s, 3H); 4,5 ppm (s, 2H); 4,9 ppm (s, 1H); 5 ppm (s, 1H).

Se describió que el compuesto tenía notas de fragancia fuertes, a linalool, orégano especiado, guayaba verde, madera, cítrico dihidromircenol, lima y herbal.

10

### Ejemplo C

#### Preparación de acetato de 3,7-dimetil-6-nonen-3-ol (estructura III)

- 15 A un matraz de 2 L con múltiples cuellos de fondo redondeado seco equipado con un agitador de aire, condensador de entrada de nitrógeno y un embudo de adición, se añadieron 400 ml de tolueno, 0,48 g de MSA y 85 g de dihidroetil-linalool y se agitó a temperatura ambiente. Se añadieron gota a gota 102 g de anhídrido acético y se mantuvo a 30°C. A continuación se recogieron muestras de la mezcla a cada hora hasta la máxima conversión y después se añadió agua lentamente hasta que el anhídrido acético se descompuso. Los contenidos se lavaron con  
20 agua fría, NaOH al 5% después con salmuera y el crudo se concentró para dar el producto.

La RMN del acetato de 3,7-dimetil-6-nonen-3-ol es como sigue: 0,9 ppm (s, 3H); 1,0 ppm (s, 3H); 1,4 ppm (d, 3H); 1,6 ppm (m, 3H); 1,8 ppm (m, 2H); 1,9 ppm (m, 1H); 2,0 ppm (m, 2H).

- 25 Se describió que el compuesto tenía notas de fragancia suave, más moderada, verde, de cítrico dihidromircenol, lima, herbal y madera.

### Ejemplo D

- 30 **Preparación de 3,7-dimetil-7-[(2-metil-2-propenil)oxi]-3-noneno (estructura IV)**

- A un matraz de 2 L con múltiples cuellos de fondo redondeado seco equipado con un agitador de aire, condensador de entrada de nitrógeno y un embudo de adición, se añadieron 200 ml de THF, 50g de hidruro de sodio y 300 ml de THF y se agitó. A continuación la mezcla se calentó a reflujo. Se añadieron gota a gota 170 g de dihidroetil-linalool  
35 durante un periodo de 1 hora y después la mezcla se envejeció durante ocho horas. Se añadieron 5 g de NaI y 9 g de hexametilfosforamida (HMPA) a la mezcla y se siguió calentando. Se añadieron a la mezcla gota a gota 110 g de cloruro de metalilo. Después del tratamiento final habitual, el producto se aisló.

- 40 La RMN del 3,7-dimetil-7-[(2-metil-2-propenil)oxi]-3-noneno es como sigue: 0,9 ppm (s, 3H); 1,0 ppm (s, 3H); 1,1 ppm (s, 3H); 2,0 ppm (m, 4H); 3,7 ppm (s, 2H); 4,8 ppm (s, 1H); 5,0 ppm (s, 2H); 5,1(m, 1H).

Se describió que el compuesto tenía notas de fragancia fuerte, más limpia, de linalool, guayaba menos verde, frutal, cítrico dihidromircenol, lima y herbal.

- 45 **Ejemplo E**

#### Demostración de la fórmula de fragancia con etil-dihidrolinalool

DESCRIPCIÓN	PARTES
BACDANOL BHT.....	1,00
ETIL-DIHIDROLINALOOL.....	10,00
ALD AA TRIPLAL BHT 10% DEP.....	0,50
ALD C-11 ULENIC UB BHA 10% DEP.....	0,20
MENTOL CRIST USP NAT.....	0,50
CICLOGALBANIFF BHT 10% DEP.....	0,50
SALICILATO DE MET.....	0,10
ACETATO DE BENCILO.....	5,00
SALICILATO DE BENCILO.....	4,00
ALCOHOOL CIN.....	2,00
GALAXOLIDE 50 PCT DEP.....	6,00
HELIOTROPINA (PIPERONAL) (USDEA).....	5,00
ALC FEN ET BLANCO EXTRA.....	10,00
ACEITE DE SÁNDALO INDIA RECT LMR.....	2,00
SANTALIFF BHT.....	5,00
VERTOFIX COEUR.....	2,00
ACALEA BHT/BHA.....	2,00

# ES 2 412 381 T3

HIDROXICIT EXTRA.....	3,00
LILIAL .....	4,00
LYRAL BHT.....	7,00
VAINILLINA EX LIGNINA.....	2,00
DIPROPILENGLICOL.....	26,20
ISO E SUPER BHT.....	2,00

---

TOTAL: 100,00

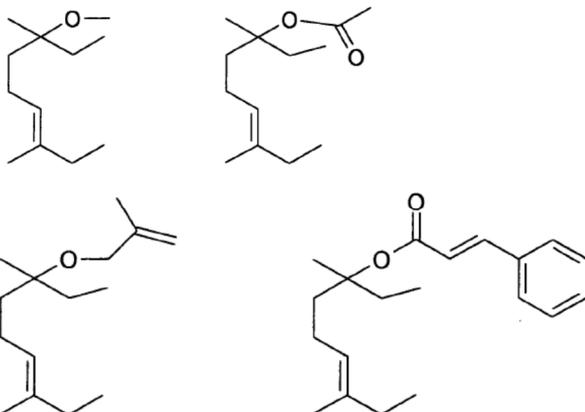
El etil-dihidrolinalool proporcionó una nota más floral y más difusiva a la formulación de fragancia.

5

**REIVINDICACIONES**

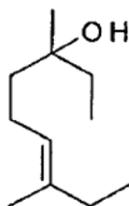
1. Un compuesto que tiene una de las siguientes estructuras:

5



2. Un método de mejorar, aumentar o modificar una formulación de fragancia mediante la adición de una cantidad olfativa aceptable de un compuesto de la reivindicación 1 o de un compuesto de la estructura I

10



Estructura I

15

3. El método de la reivindicación 2 en donde la fragancia se incorpora en un producto seleccionado de perfumes, colonias, aguas de colonia, productos cosméticos, productos para el cuidado personal, productos para el cuidado de telas, productos de limpieza y ambientadores.

20

4. El método de la reivindicación 3 en donde el producto de limpieza se selecciona del grupo que consiste en detergentes, composiciones para lavavajillas, compuestos de fregado y limpiacristales.

25

5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 en donde la cantidad incorporada en una fragancia es desde el 0,005 hasta el 10 por ciento en peso.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 en donde la cantidad incorporada en una fragancia es desde el 0,5 hasta el 8 por ciento en peso.

7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 en donde la cantidad incorporada en una fragancia es desde el 1 hasta el 7 por ciento en peso.

30

8. Un producto de fragancia que contiene un compuesto de la reivindicación 1.

9. El producto de fragancia de la reivindicación 8 en donde el producto de fragancia comprende una formulación de fragancia que contiene una cantidad olfativa eficaz de un compuesto de la reivindicación 1.