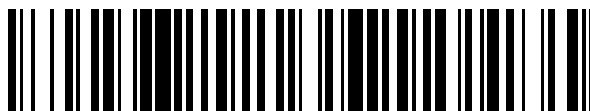


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 676**

51 Int. Cl.:

C07C 69/24 (2006.01)

C07C 69/533 (2006.01)

C07C 69/608 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2010 E 10776166 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2496548**

54 Título: **Ésteres como ingredientes perfumantes**

30 Prioridad:

04.11.2009 EP 09174999

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

04.12.2013

73 Titular/es:

**FIRMENICH S.A. (100.0%)
1, route des Jeunes P.O. Box 239
1211 Geneva 8, CH**

72 Inventor/es:

**FANKHAUSER, PETER y
MADDALENA, UMBERTO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 432 676 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

Ésteres como ingredientes perfumantes

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo técnico de perfumería. De forma más particular se refiere a algunos ésteres de ciclopropilmetanol o ciclobutilmetanol y a sus derivados sustituidos con metilo como se definen en esta invención a continuación. La presente invención se refiere al uso de dichos compuestos en la industria de la perfumería, así como también a las composiciones o artículos que contienen dichos compuestos.

Técnica anterior

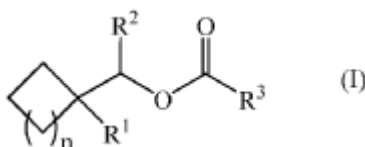
10 A mejor saber y entender de los inventores solamente tres compuestos de fórmula (I) están descritos en la técnica anterior. Dichos compuestos son 2,4-hexadienoato de ciclopropilmetilo, citado en Eur.J.Med.Chem., 1983, 18, 441 como un compuesto químico en un estudio de actividad antifúngica, y hexanoato de ciclopropilmetilo y octanoato de ciclopropilmetilo, citados en J.Agric.Food Chem., 1976, 24, 1023 como un compuesto químico en un estudio de actividad miticida.

15 Sin embargo, estos documentos de la técnica anterior no describen ni sugieren propiedad organoléptica alguna de los compuestos de fórmula (I), o algún uso de dichos compuestos en el campo de perfumería.

20 Se pueden citar también algunos análogos de los compuestos de la presente invención que se describen como que presentan propiedades perfumantes interesantes. Estos compuestos se describen en Chemistry and Biodiversity, 2006, página 544. Estos documentos describen tres ésteres de derivados de ciclopropilmetanol (es decir compuestos 9a ([benzoato de 2-etilciclopropil]metilo), 10a (acetato de [2-etilciclopropil]metilo) y 11a ([butirato de 2-etilciclopropil]metilo)) que presentan todos una estructura química diferente y olores muy diferentes (citados de forma específica sin notas verdes). Dicho documento de la técnica anterior no describe o sugiere o anticipa propiedad organoléptica alguna de los compuestos de fórmula (I), o cualquier uso de dichos compuestos en el campo de la perfumería.

Descripción de la invención

25 Los inventores han descubierto ahora de forma sorprendente que un compuesto de fórmula



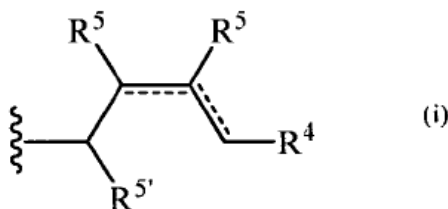
en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de una mezcla de los mismos, y en la que n es 0 ó 1 ;

R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y

30 R³ representa:

a) un grupo C₅-C₈ de fórmula



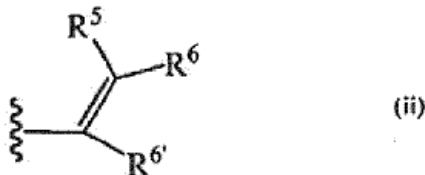
en la que una línea a trazos representa un enlace simple o doble carbono-carbono y el otro un enlace simple carbono-carbono;

35 R⁴ representa un grupo alquilo C₁₋₄ o alqueniilo;

R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y

cada R^5 , tomado por separado, representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, o dos R^5 , tomados conjuntamente, representan un grupo CH_2 (en cuyo caso claramente ambas líneas a trazos representan un enlace simple); o R^4 y un R^5 , tomados conjuntamente, representan un grupo hidrocarburo C_{3-4} ; o

b) un grupo C_5-C_8 de fórmula



5 en la que R^6 representa un grupo alquilo C_{3-4} o alquenilo, $R^{6'}$ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo, y R^5 se define como anteriormente;

se puede usar como ingrediente perfumante, por ejemplo para dotar de un olor caracterizado por una combinación de una nota verde con caracteres o aspectos frutales y/o aliáceos.

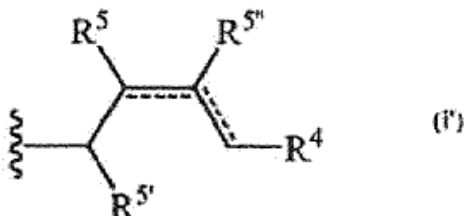
10 A título de claridad, con la expresión "en la que una línea a trazos representa un enlace simple o doble carbono-carbono y la otra un enlace simple carbono-carbono", o similar, se entiende el significado normalmente entendido por una persona especialista en la técnica, es decir, que todo el enlace (línea continua y a trazos) entre los átomos de carbono unidos por dicha línea a trazos, por ejemplo, carbono 2 y 3, es un enlace simple o doble carbono-carbono.

15 De acuerdo con una realización determinada de la invención, $R^{6'}$ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo. De forma alternativa, $R^{6'}$ representa un átomo de hidrógeno.

De acuerdo con una cualquiera de las anteriores realizaciones de la invención, R^1 y R^2 representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. De forma alternativa, R^1 y R^2 representan cada uno un átomo de hidrógeno.

20 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) son aquellos en los que R^3 representa:

aⁱ) un grupo C_5-C_7 de fórmula



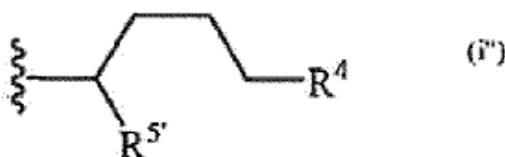
en la que una línea a trazos representa un enlace doble carbono-carbono y el otro un enlace simple carbono-carbono;

25 R^4 representa un grupo alquilo C_{1-3} o alquenilo, preferiblemente alquilo;

R^5 y $R^{5'}$ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y

$R^{5''}$, tomado solo, representa un átomo de hidrógeno o tomado conjuntamente con R^5 representa un grupo CH_2 (en tal caso claramente ambas líneas a trazos representan un enlace simple);

aⁱⁱ) un grupo C_5-C_7 de fórmula

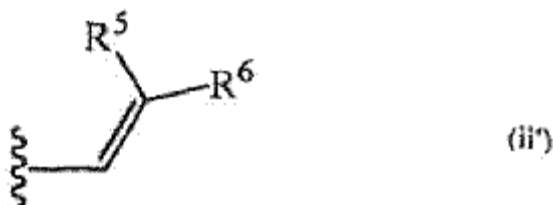


30 R^4 representa un grupo alquilo C_{1-3} o alquenilo, preferiblemente alquilo;

$R^{5'}$ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

aⁱⁱⁱ) un grupo C₆-C₈ de fórmula CH₂(CH₂)_mR⁷, en la que m representa 0 ó 1 y R⁷ representa un grupo alquilo C₅₋₆ cíclico o alquenilo; o

bⁱ) un grupo C₅-C₇ de fórmula

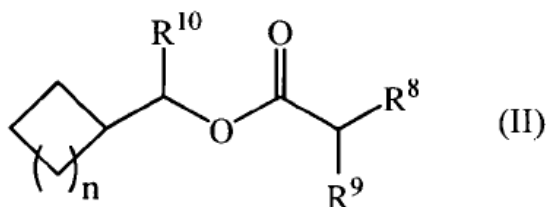


5 en la que R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R⁶ representa un grupo alquilo C₃ o alquenilo.

De acuerdo con una realización particular, dichos compuestos de la invención son aquellos en los que R³ representa un grupo como se define en a), dichos compuestos presentan una nota verde con un carácter frutal.

De acuerdo con una realización particular de la invención, dichos compuestos (I) son aquellos de fórmula (I) en la que R³ representa un grupo como se define en aⁱ) o bⁱ).

10 De acuerdo con una realización particular de la invención, dichos compuestos (I) son aquellos de fórmula



en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de una mezcla de los mismos, y en la que n es 0 ó 1;

R¹⁰ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

R⁸ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y

15 R⁹ representa un alquilo C₄₋₆ lineal, alquenilo o alcadienilo o un grupo 2-R¹¹-cicloprop-1-ilo, R¹¹ representa un grupo metilo, etilo o propilo.

De acuerdo con una realización particular de la invención, dichos compuestos (II) son aquellos en los que R¹⁰ representa un átomo de hidrógeno.

De acuerdo con una realización particular de la invención, dichos compuestos (II) son aquellos en los que n es 0.

20 De acuerdo con una cualquiera de las anteriores realizaciones de dichos compuestos (II), dichos compuestos son aquellos en los que R⁹ representa un grupo alquilo C₄₋₅ lineal o alquenilo o un grupo 2-R¹¹-cicloprop-1-ilo, R¹¹ representa un grupo metilo o etilo.

De forma alternativa, R⁹ representa un grupo alquenilo C₄ o C₅ lineal. Dichos compuestos de fórmula (II) se pueden usar como ingredientes perfumantes, por ejemplo, para dotar de un olor caracterizado por una combinación de una nota verde con aspectos frutales y aliáceos.

De acuerdo con una cualquiera de las anteriores realizaciones de la invención, dichos compuestos (I) o (II) son compuestos C₁₀-C₁₃. De forma alternativa dichos compuestos de la invención son compuestos C₁₀ o C₁₁.

30 Como se citó anteriormente, los compuestos de fórmula (I) poseen olores muy interesantes que permiten distinguirlos de otros ingredientes perfumantes de la técnica anterior estructuralmente relacionados. Particularmente los compuestos (I) se distinguen entre sí porque se les asocia una nota verde fuerte con un carácter frutal peculiar, por ejemplo, pera, y frecuentemente presentan también un aspecto aliáceo agradable. Dichos compuestos de la invención se distinguen, por tanto, por la falta de uno o por no poseer una nota significativa de madera, cítricos o almendra.

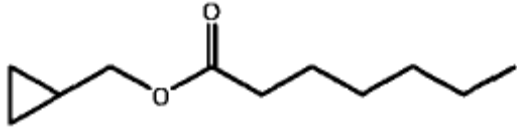
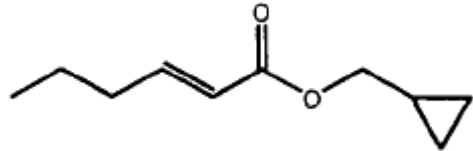
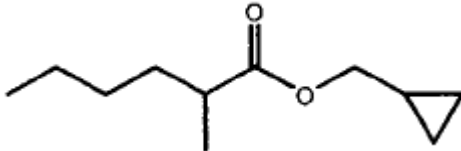
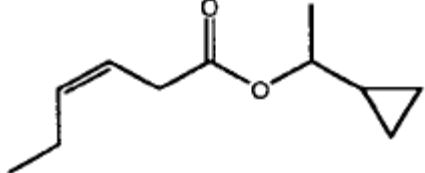
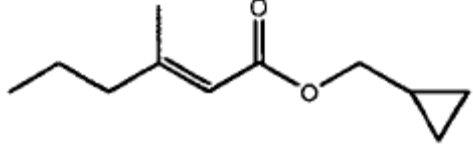
35 Como ejemplos específicos de los compuestos de la invención, se puede citar, como ejemplos no limitantes, (3Z)-3-hexenoato de ciclopropilmetilo que posee una nota verde agradable y muy fuerte que presenta un claro carácter frutal de pera, así como también aspectos frondosos y aliáceos. Este compuesto se distingue de otras notas verdes

genéricas, tal como los ésteres de cis-3-hexenol, porque presenta un olor mucho más fuerte y potente así como también su peculiar carácter frutal de pera y su único y natural aspecto aliáceo que recuerda al ajo de oso.

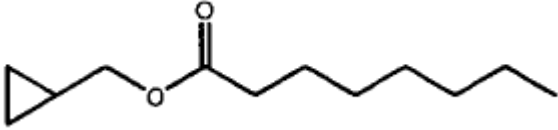
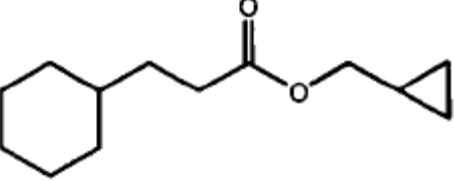
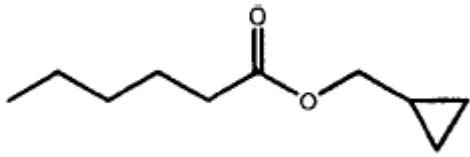
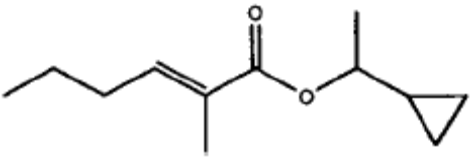
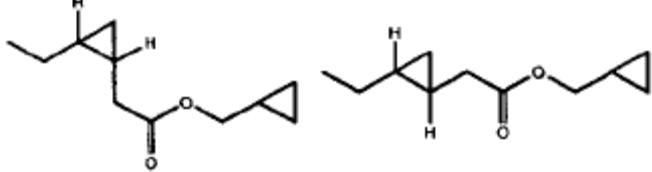
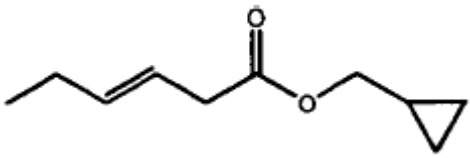
5 Como otro ejemplo se puede citar hex-4-enoato de (E)-ciclopropilmetilo, que posee un olor similar al citado anteriormente pero se distingue porque presenta una nota de hexanal así como también por ser menos potente que su análogo (3Z)-3-hexenoato de ciclopropilmetilo.

Como otros ejemplos específicos de los compuestos de la invención, pero no limitantes, se pueden citar los siguientes de la tabla 1.

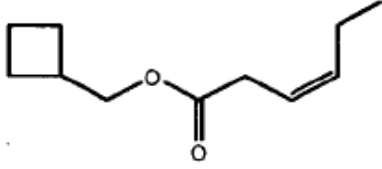

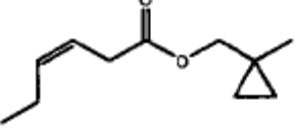
Tabla 1: compuestos de la invención y sus propiedades olfativas

Estructura del compuesto y nombre	Notas de olor
 <p>Heptanoato de ciclopropilmetilo</p>	Verde, frutal
 <p>Hex-2-enoato de (E)-ciclopropilmetilo</p>	Verde, ajo, pimienta, ligeramente frutal
 <p>2-Metilhexanoato de ciclopropilmetilo</p>	Verde, frutal y cicopideno de Ylang
 <p>3-Hexanoato de (Z)-1-ciclopropiletilo</p>	Verde, frutal-pera, aliáceo
 <p>3-Metilhex-2-enoato de (E)-ciclopropilmetilo</p>	Verde, pera, ligeramente aliáceo, violeta

(continuación)

 <p>Octanoato de ciclopropilmetilo</p>	Verde con aspecto frutal
 <p>3-Ciclohexilpropanoato de ciclopropilmetilo</p>	Verde, frutal-manzana, dulce
 <p>Hexanoato de ciclopropilmetilo</p>	Verde, frutal dulce, ligeramente aliáceo, cebolla
 <p>2-Metilhex-2-enoato de (E)-1-ciclopropiletilo</p>	Verde con aspecto frutal
 <p>2-(2-Etilciclopropil)acetato de ciclopropilmetilo</p>	Verde, frutal
 <p>(3E)-3-Hexenoato de ciclopropilmetilo</p>	Verde, pera, cebolla

(continuación)

 <p>Hex-3-enoato de (Z)-ciclobutilmetilo</p>	Verde, pera, ligeramente aliáceo
 <p>Mezcla de 3-metilhept-2-enoato de (Z)-ciclopropilmetilo y 3-metilhept-2-enoato de (E)-ciclopropilmetilo</p>	Verde, pera
 <p>Hex-3-enoato de (Z)-(1-metilciclopropil)metilo</p>	Verde, pera, pino, aliáceo

De acuerdo con una realización particular de la invención, el compuesto de fórmula (I) es (3Z)-3-hexenoato de ciclopropilmetilo, hex-4-enoato de (E)-ciclopropilmetil o hex-3-enoato de (Z)-ciclobutilmetilo, hex-2-enoato de (E)-ciclopropilmetilo, 2-metilhexanoato de ciclopropilmetilo, 3-hexenoato de (Z)-l-ciclopropilmetilo, 3-ciclohexilpropanoato de ciclopropilmetilo, hexanoato de ciclopropilmetilo, 2-metilhex-2-enoato de (E)-l-ciclopropilmetilo, (3E)-3-hexenoato de ciclopropilmetilo, hex-3-enoato de (Z)-ciclobutilmetilo, hex-3-enoato de (Z)-(l-metilciclopropil)metilo, 3-metilhept-2-enoato de (Z)-ciclopropilmetil o 3-metilhept-2-enoato de (E)-ciclopropilmetilo.

De acuerdo con una realización particular de la invención, el compuesto de fórmula (I) es (3Z)-3-hexenoato de ciclopropilmetilo, o hex-4-enoato de (E)-ciclopropilmetilo o hex-3-enoato de (Z)-ciclobutilmetilo.

Como se citó 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, tal procedimiento comprende añadir a dicha composición o artículo una cantidad efectiva de al menos un compuesto de fórmula (I). Con "uso de un compuesto de fórmula (I)" se tiene que entender aquí por tanto el uso de cualquier composición que contiene el compuesto de fórmula (I) y que se pueda usar de forma ventajosa en industria de perfumería como ingrediente activo.

Dichas composiciones que, de hecho, se pueden usar de forma ventajosa como ingrediente perfumante, son también un objeto de la presente invención.

Por 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 definió anteriormente;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo constituido por un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y;
- iii) de forma opcional, al menos un adyuvante de perfumería.

Por "vehículo de perfumería" se entiende aquí un material que es prácticamente neutro desde un punto de vista de perfumería, es decir, que no altera de forma significativa las propiedades organolépticas de ingredientes perfumantes. Dicho vehículo puede ser un líquido o un sólido.

Como vehículo líquido se puede citar, como ejemplo no limitante, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente habitualmente usado en perfumería. No puede darse una descripción

detallada exhaustiva de la naturaleza y tipo de disolventes habitualmente usados en perfumería. Sin embargo se puede citar como disolventes ejemplo no limitantes aquellos como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los más habitualmente usados.

5 Como vehículo sólido se puede citar, como ejemplos no limitantes, gomas absorbentes o polímeros, o materiales de encapsulamiento. Ejemplos de tales materiales pueden comprender materiales que forman pared y plastificantes, tales como mono-, di- o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, poli(acetatos de vinilo), polivinilalcoholes, proteínas o pectinas, o aún los materiales citados en textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloids : Stabilisatoren, Dickungs- und Gehermittel in Lebensmittel, tomo 2 de
10 Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, editorial Behr GmbH & Co., Hamburgo, 1996. El encapsulamiento es un procedimiento bien conocido por un especialista en la técnica, y puede ser llevado a cabo, por ejemplo, usando técnicas tales como secado por pulverización, aglomeración o extrusión por chorro; o consiste en un encapsulamiento con recubrimiento, incluyendo coacervación y técnicas de coacervación de complejo.

Por "base de perfumería" los inventores quieren significar una composición que comprende al menos un co-
15 ingrediente perfumante.

15 Dicho co-ingrediente perfumante no es de fórmula (I). Adicionalmente con "co-ingrediente perfumante" se entiende aquí un compuesto, que se usa en preparación o composición de perfume para dotar de un efecto hedónico. En otras palabras tal co-ingrediente se tiene que considerar que es uno perfumante, debe ser reconocido por un especialista en la técnica como que es capaz de dotar o modificar de un modo positivo o agradable el olor de una composición, y no presentar en sí un olor.

20 La naturaleza y tipo de los co-ingredientes perfumantes presentes en la base no garantiza aquí una descripción más detallada, que en cualquier caso no sería exhaustiva, el especialista en la técnica será capaz de seleccionarlos en base a su conocimiento general y de acuerdo con el uso o aplicación pretendida y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como
25 alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenados o sulfurosos y aceites esenciales, y dichos co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos co-ingredientes se encuentran en algún caso enumerados en textos de referencia tales como el libro de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, Nueva Jersey, EEUU, o sus versiones más recientes, o en otros trabajos de naturaleza similar, así como también en la abundante bibliografía de patentes en el campo de perfumería. Se entiende también que dichos co-ingredientes pueden ser también
30 compuestos conocidos por liberar de una forma controlada diversos tipos de compuestos perfumantes.

Para las composiciones que comprenden tanto un vehículo de perfumería como una base de perfumería, otros vehículos de perfumería adecuados, distintos de los especificados previamente, pueden ser también etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como las conocidas con el nombre comercial Isopar®
35 (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres de glicoléter tales como los conocidos con el nombre comercial Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

Con "adyuvante de perfumería" los inventores quieren significar un ingrediente capaz de dotar de beneficios adicionales tales como un color, una resistencia particularmente ligera, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de adyuvante usado habitualmente en bases perfumantes no puede ser exhaustiva, pero tiene que indicarse que tales ingredientes son bien conocidos por un especialista en la técnica.

40 Una composición de la invención que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un vehículo de perfumería representa una realización particular de la invención así como también una composición de perfumería que comprende al menos un compuesto de fórmula (I), al menos un vehículo de perfumería, al menos una base de perfumería, y de forma opcional al menos un adyuvante de perfumería.

45 Es de utilidad citar aquí que la posibilidad de tener, en las composiciones citadas anteriormente, más de un compuesto de fórmula (I) es importante ya que permite al formulador de perfume preparar acordes, perfumes, que poseen la tonalidad de olor de diversos compuestos de la invención, generando de este modo nuevas herramientas para su trabajo.

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

Adicionalmente el compuesto de la invención se puede usar también de forma ventajosa en todos los campos de la perfumería moderna, es decir, perfumería fina o funcional, para dotar o modificar de forma positiva el olor de un producto de consumo al que se añade dicho compuesto (I). En consecuencia es también un objeto de la presente invención un producto de consumo perfumante que comprende:

- 55 i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de fórmula (I), como se definió anteriormente; y
ii) una base de consumo de perfumería;

El compuesto de la invención se puede añadir como tal o como parte de una composición perfumante de la invención.

A título de claridad, se tiene que citar que, por “producto de consumo perfumante” se entiende un producto de consumo que se espera que libere al menos un efecto perfumante, en otras palabras es un producto de consumo perfumado. A título de claridad, se tiene que citar que, por “base de consumo de perfumería” se entiende aquí la formulación funcional, así como también agentes ventajosos opcionalmente adicionales, que corresponden a un producto de consumo que es compatible con ingredientes perfumantes y se espera que liberen un olor agradable a la superficie que se aplica (por ejemplo, piel, cabello, tejidos, o superficies del hogar). En otras palabras, un producto de consumo perfumante de acuerdo con la invención comprende la formulación funcional, así como también agentes ventajosos opcionalmente adicionales, que corresponden al producto de consumo deseado, por ejemplo, un detergente o un ambientador, y una cantidad olfativamente efectiva de al menos un compuesto de la invención.

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

Ejemplos no limitantes de bases de consumo de perfumería adecuadas pueden ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia o una loción para después del afeitado; un producto de cuidado de tejidos, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejido, un ambientador de tejido, un agua de planchar, un papel, o un blanqueante; un producto de higiene corporal, tal como un producto de cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación colorante o un pulverizador para cabello), una preparación cosmética (por ejemplo, una crema de día o un desodorante o un anti-transpirante), o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo, un jabón perfumado, mouse, aceite o gel de ducha o baño, o un producto para la higiene); un producto para el ambiente, tal como un ambientador o un ambientador en polvo “listo para uso”; o un producto para la higiene del hogar, tal como un limpiador, un detergente lavavajillas o detergente para superficies duras.

Algunas de las bases de producto de consumo citadas anteriormente pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de modo que puede ser necesario proteger este último de la descomposición prematura, por ejemplo, mediante encapsulamiento o mediante unión química a otro producto químico que sea adecuado para liberar el ingrediente de la invención después de un estímulo externo adecuado, tal como un enzima, luz, calor o un cambio de pH.

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

Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumantes, concentraciones típicas se encuentran en el orden de 0,01% a 3% en peso, o incluso más, de los compuestos de la invención basados en el peso de la composición en la que estos se incorporan. Se pueden usar concentraciones inferiores a estas, tales como del orden de 0,001% a 2% en peso, cuando estos compuestos se incorporan a artículos perfumados, siendo el porcentaje relativo al peso del artículo.

Los compuestos de la invención se pueden preparar de acuerdo con un procedimiento que implica una transesterificación de un éster apropiado del ácido R^3COOH , por ejemplo, un éster metílico o etílico de R^3COOH , con un alcohol apropiado, tal como ciclopropilmetanol. De forma alternativa, los compuestos (I) se pueden obtener mediante una esterificación directa de un ácido R^3COOH con un alcohol apropiado. Se proporcionan Ejemplos típicos en esta invención a continuación en la sección Ejemplos.

Ejemplos

La invención se describirá ahora con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado usual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados ($^{\circ}C$); los datos espectrales de RMN se registran en $CDCl_3$ (si no se indica de otra forma) con un equipo a 360 ó 400 MHz para 1H y ^{13}C , los desplazamientos químicos δ se indican en ppm respecto a TMS como patrón, estando expresadas las constantes de acoplamiento J en Hz.

Ejemplo 1

Síntesis de compuestos de fórmula (I)

Procedimientos generales para la obtención de los compuestos de la invención

Preparación de éster – procedimiento A

Se cargaron el ácido carboxílico (69 mmol), el alcohol cicloalifático (62 mmol), ácido p-toluenosulfónico hidratado (0,16 g; 0,84 mmol) y n-heptano (30 g) en un matraz de fondo redondo de 100 ml y se calentó a reflujo. Se eliminó el agua formada con la reacción usando una trampa Dean Stark. Se controló el progreso de reacción mediante CG. Después de unas horas, habiendo alcanzado la conversión completa, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, se diluyó con MTBE (30 ml) y se lavó de forma repetida con carbonato de sodio acuoso. Mediante Secado sobre sulfato de sodio anhidro, filtración y eliminación del disolvente se obtuvo el éster bruto en rendimiento cuantitativo.

La destilación a través de una columna Vigreux de 15 cm o destilación ultrarrápida (bulbo a bulbo) a presión reducida dio el éster puro.

10 *Preparación del éster – Procedimiento B*

Se cargaron el carboxilato de metilo (116 mmol), el alcohol cicloalifático (234 mmol), óxido de dioctilestaño (1,0 g; 2,8 mmol) y n-heptano (20 g) en un matraz de fondo redondo de 100 ml y se calentó a reflujo. Se eliminó el metanol formado con la reacción usando una trampa Dean Stark. Se controló el progreso de la reacción mediante CG. Después de 24 horas se separó el disolvente por destilación dando el éster bruto en rendimiento cuantitativo. La destilación a través de una columna Vigreux de 15 cm a presión reducida dio el éster puro.

Preparación del éster – Procedimiento C

Se cargaron el carboxilato de alquilo (364 mmol), el alcohol cicloalifático (277 mmol) y óxido de dioctilestaño (1,0 g; 2,8 mmol) en el matraz de destilación de una columna Spaltrrohr(R) de Fischer de 35 cm y se calentó hasta 120-130° C. Se aplicó vacío para destilar de forma continua el alcohol formado por transesterificación. Se ajustaron la relación de reflujo y la velocidad de destilación con el fin de destilar el alcohol que contiene solo una mínima cantidad del alcohol cicloalifático de mayor punto de ebullición. Se controló el progreso de la reacción mediante CG. Cuando la velocidad de reacción se ralentizó se añadió otra proporción de alcohol cicloalifático (97 mmol), para aumentar más la conversión del carboxilato de alquilo de partida. Finalmente se destiló el éster deseado a presión reducida usando el mismo aparato.

25 *Hidrogenación – procedimiento general*

Se cargaron el éster insaturado (35 mmol), paladio sobre carbón (5% Pd/C, 0,3 g) y acetato de etilo (30 ml) en un autoclave agitado de 100 ml y se hidrogenó (400 kPa (4 bar) de hidrógeno) a 25° C durante 24 horas. La filtración en Celite y eliminación del disolvente seguido de destilación ultrarrápida (bulbo a bulbo) a vacío dio el éster saturado deseado.

30 *Ciclopropanación - procedimiento general*

Se añadió a un matraz de fondo redondo de 1000 ml secado en una estufa secada cloruro de metileno (500 ml) en una atmósfera de argón. Se añadió dietilzinc (100 ml, 1 M en hexanos; 100 mmol), y se introdujo luego diiodometano (57,0 g, 213 mmol) por goteo durante 1,5 horas. Después de agitar durante 30 minutos (se formó un precipitado blanco) se añadió el éster insaturado (36 mmol) por goteo durante 20 minutos y se agitó la reacción durante la noche a temperatura ambiente. Se vertió la mezcla de reacción en una solución de carbonato de potasio acuosa al 20% (500 ml) y luego se filtró a través de un lecho de Celite en un embudo sinterizado. Se separó la capa orgánica y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La filtración del agente desecante, concentración y destilación ultrarrápida dieron el material ciclopropanado bruto. Este producto, que contiene aún algo de éster de partida se sometió a un segundo procedimiento de ciclopropanación. La destilación a través de una columna Vigreux de 15 cm a presión reducida dio el éster ciclopropanado bruto.

Usando el procedimiento general anterior se prepararon los siguientes compuestos:

Hex-3-enoato de (Z)-diclopropilmetilo

Preparado a partir de hex-3-enoato de (Z)-metilo y ciclopropanometanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster B descrito anteriormente. De forma alternativa se preparó a partir de hex-3-enoato de (Z)-n-butilo y ciclopropanometanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster C.

P.e.: 103° C/1,3 kPa (13 mbar)

RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,8 (d), 13,9 (c), 20,8 (t), 32,9 (t), 69,4 (t), 120,4 (d), 135,0 (d), 172,2 (s);

RMN ¹H: 0,26-0,30 (m, 2H); 0,54-0,59 (m, 2H); 0,99 (t, J= 7,4, 3H); 1,07-1,18 (m, 1H); 2,03-2,10 (m, 2H); 3,11 (d, J= 6,30, 2H); 3,92 (d, J= 7,4, 2H); 5,50-5,60 (m, 2H).

50 **Hex-3-enoato de (E)-ciclopropilmetilo**

Preparado a partir de hex-3-enoato de (E)-metilo y ciclopropanometanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster B descrito anteriormente.

P.e.: 71° C/0,45 kPa (4,5 mbar)

RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,8 (d), 13,5 (c), 25,5 (t), 38,1 (t), 69,3 (t), 120,7 (d), 136,2 (d), 172,4 (s);

RMN ¹H: 0,26-0,30 (m, 2H); 0,54-0,59 (m, 2H); 0,99 (t, J= 7,2, 3H); 1,07-1,18 (m, 1H); 2,02-2,09 (m, 2H); 3,04 (d, J= 6,30, 2H); 3,91 (d, J= 7,4, 2H); 5,50-5,65 (m, 2H).

5 Hex-2-enoato de (E)-ciclopropilmetilo

Preparado a partir de hex-2-enoato de (E)-metilo y ciclopropanometanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster B descrito anteriormente.

P.e.: 61° C/0,1 kPa (1 mbar)

RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,9 (d), 13,7 (c), 21,3 (t), 34,2 (t), 69,0 (t), 121,4 (d), 149,3 (d), 166,9 (s);

10 RMN ¹H: 0,27-0,31 (m, 2H); 0,55-0,60 (m, 2H); 0,94 (t, J= 7,5, 3H); 1,10-1,20 (m, 1H); 1,45-1,54 (m, 2H); 2,16-2,21 (m, 2H); 3,96 (d, J= 7,2, 2H); 5,85 (d, J= 15,2; H); 6,94-7,02 (m, 1H).

3-Metilhex-2-enoato de ciclopropilmetilo

15 Preparado a partir de 3-metilhex-2-enoato de metilo y ciclopropanometanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster B descrito anteriormente. Se separaron los isómeros Z y E mediante destilación a vacío usando una columna Spaltrrohr(R) de Fischer de 35 cm.

Isómero Z.

P.e.: 60° C/0,25 kPa (2,5 mbar)

RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,9 (d), 14,1 (c), 21,5 (t), 25,2 (c), 35,3 (t), 68,3 (t), 116,3 (d), 160,5 (s), 166,5 (s);

20 RMN ¹H: 0,25-0,30 (m, 2H); 0,53-0,58 (m, 2H); 0,95 (t, J= 7,5, 3H); 1,09-1,19 (m, 1H); 1,46-1,56 (m, 2H); 1,88 (s, 3H); 2,61 (t, 2H); 3,91 (d, J= 7,2, 2H); 5,70 (s, 1H).

Isómero E.

P.e.: 75° C/0,25 kPa (2,5 mbar)

RMN ¹³C: 3,3 (t), 9,9 (d), 13,7 (c), 18,7 (c), 20,6 (t), 43,0 (t), 68,3 (t), 115,6 (d), 160,1 (s), 167,0 (s);

25 RMN ¹H: 0,26-0,30 (m, 2H); 0,54-0,59 (m, 2H); 0,92 (t, J= 7,5, 3H); 1,09-1,19 (m, 1H); 1,47-1,56 (m, 2H); 2,12 (t, 2H); 2,15 (s, 3H); 3,92 (d, J= 7,2 Hz, 2H); 5,7 (s, 1H).

3-Hexenoato de (Z)-I-ciclopropiletilo

Preparado a partir de (3Z)-3-hexenoato de metilo y ciclopropilmetilcarbinol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster B descrito anteriormente.

P.e.: 68° C/0,38 kPa (3,8 mbar)

30 RMN ¹³C: 2,5 (t), 3,5 (t), 13,9 (c), 16,4 (d), 19,8 (c), 20,8 (t), 33,3 (t), 75,3 (d), 120,6 (d), 135,0 (d), 171,6 (s);

RMN ¹H: 0,20-0,26 (m, 1H); 0,35-0,40 (m, 1H); 0,45-0,56 (m, 2H); 0,94-1,03 (m, 1H); 0,98 (t, J= 7,5, 3H); 1,29 (d, J= 6,4, 3H); 2,03-2,11 (m, 2H); 3,07 (d, J= 6,7, 2H); 4,31-4,38 (m, 1H); 5,50-5,61 (m, 2H).

Hexanoato de ciclopropilmetilo

35 Preparado a partir de ácido hexanoico y ciclopropanometanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster A descrito anteriormente.

P.e.: 65° C/0,6 kPa (6 mbar)

RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,9 (d), 13,9 (c), 22,4 (t), 24,8 (t), 31,4 (t), 34,4 (t), 69,0 (t), 174,0 (s);

RMN ¹H: 0,25-0,29 (m, 2H); 0,53-0,58 (m, 2H); 0,90 (t, J= 7,1, 3H); 1,07-1,17 (m, 1H); 1,28-1,36 (m, 4H); 1,61-1,68 (m, 2H); 2,31 (t, J= 7,7, 2H); 3,90 (d, J= 7,3, 2H).

40 Hex-4-enoato de (E)-ciclopropilmetilo

Preparado a partir de hex-4-enoato de (E)-metilo y ciclopropanometanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster B descrito anteriormente.

P.e.: 60-65 ° C/0,2 kPa (2 mbar)

RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,8 (d), 17,9 (c), 28,0 (t), 34,4 (t), 69,1 (t), 126,1 (d), 129,3 (d), 173,4 (s);

RMN ¹H: 0,25-0,29 (m, 2H); 0,53-0,58 (m, 2H); 1,07-1,17 (m, 1H); 1,64 (d, J=6,0Hz, 3H); 2,28-2,40 (m, 4H); 3,90 (d, J= 7,3, 2H); 5,39-5,53 (m, 2H).

5 Heptanoato de ciclopropilmetilo

Preparado a partir de heptanoato de alilo y ciclopropanometanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster C descrito anteriormente.

P.e.: 71° C/0,2 kPa (2 mbar)

RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,9 (d), 14,0 (c), 22,5 (t), 25,0 (t), 28,9 (t), 31,5 (t), 34,4 (t), 69,0 (t), 174,0 (s);

10 RMN ¹H: 0,25-0,29 (m, 2H); 0,53-0,58 (m, 2H); 0,89 (t, J= 7,1, 3H); 1,07-1,17 (m, 1H); 1,25-1,37 (m, 6H), 1,60-1,67 (m, 2H); 2,31 (t, J= 7,6, 2H); 3,90 (d, J= 7,3, 2H).

3-Ciclohexilpropanoato de ciclopropilmetilo

Preparado a partir de 3-ciclohexilpropanoato de alilo y ciclopropanometanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster C descrito anteriormente.

15 P.e.: 66° C/0,01 kPa (0,1 mbar)

RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,9 (d), 26,3 (t), 26,6 (t), 32,0 (t), 32,4 (t), 33,0 (t), 37,3 (d), 69,0 (t), 174,3 (s);

RMN ¹H: 0,25-0,29 (m, 2H); 0,53-0,58 (m, 2H); 0,84-0,95 (m, 2H); 1,07-1,30 (m, 5H); 1,51-1,57 (m, 2H); 1,62-1,73 (m, 5H); 2,33 (t, J= 7,9, 2H); 3,90 (d, J= 7,3, 2H).

Octanoato de ciclopropilmetilo

20 Preparado a partir de octanoato de alilo y ciclopropanometanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster C descrito anteriormente.

P.e.: 76° C/0,01 kPa (0,1 mbar)

RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,9 (d), 14,1 (c), 22,6 (t), 25,1 (t), 29,0 (t), 29,2 (t), 31,7 (t), 34,4 (t), 69,0 (t), 174,0 (s);

25 RMN ¹H: 0,25-0,29 (m, 2H); 0,53-0,58 (m, 2H); 0,88 (t, J= 7,0, 3H); 1,07-1,17 (m, 1H); 1,25-1,37 (m, 8H); 1,60-1,67 (m, 2H); 2,31 (t, J= 7,5, 2H); 3,90 (d, J= 7,3, 2H).

2-Metilhexanoato de ciclopropilmetilo

Preparado a partir de ácido 2-metilhexanoico y ciclopropanometanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster A descrito anteriormente.

P.e.: 65° C/0,1 kPa (1 mbar)

30 RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,9 (d), 14,0 (c), 17,2 (c), 22,6 (t), 29,5 (t), 33,6 (t), 39,6 (d), 68,8 (t), 177,1 (s);

RMN ¹H: 0,25-0,29 (m, 2H); 0,53-0,58 (m, 2H); 0,89(t, J= 7,0, 3H); 1,07-1,17 (m, 1H); 1,15 (d, J=7,0, 3H) ; 1,24-1,35 (m, 4H); 1,38-1,47 (m, 1H); 1,62-1,71 (m, 1H); 2,40-2,49 (m, 1H); 3,91 (d, J= 7,2, 2H).

2-Metil-2-hexenoato de (E)-I-ciclopropilmetilo

35 Preparado a partir de (E)-2-metil-2-hexenoato de etilo y ciclopropilmetilcarbinol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster C descrito anteriormente.

P.e.: 72° C/0,2 kPa (2 mbar)

RMN ¹³C: 2,4 (t), 3,5 (t), 12,4 (c), 14,0 (c), 16,4 (d), 19,9 (c), 21,9 (t), 30,8 (t), 74,8 (d), 128,3 (s), 141,9 (d), 167,9 (s);

RMN ¹H: 0,22-0,28 (m, 1H); 0,37-0,43 (m, 1H); 0,46-0,56 (m, 2H); 0,95 (t, J=7,5, 3H); 0,98-1,06 (m, 1H); 1,32 (d, J=6,3, 3H); 1,44-1,53 (m, 2H); 1,83 (s, 3H); 2,12- 2,18 (m, 2H); 4,38-4,45 (m, 1H); 6,75 (t, J= 7,0, 1H).

40 2-(2-Etilciclopropil)acetato de ciclopropilmetilo

Preparado a partir de 3-hexenoato de ciclopropilmetilo (mezcla Z/E 70/30) de acuerdo con el procedimiento de ciclopropanación descrito anteriormente.

P.e.: 55° C/0,05 kPa (0,5 mbar)

RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,9 (d), 10,6 (t), 11,7 (d), 14,2 (c), 17,4 (d), 22,1 (t), 33,9 (t), 69,0 (t), 173,8 (s);

RMN ¹H: 0,26-0,30 (m, 2H); 0,54-0,58 (m, 2H); 0,69-0,83 (m, 2H); 0,98 (t, J= 7,3, 3H); 1,07-1,41 (m, 5H); 2,16-2,41 (m, 2H); 3,93 (d, J= 7,2, 2H).

5 Hex-3-enoato de (Z)-ciclobutilmetilo

Preparado a partir de (Z) hex-3-enoato de metilo y ciclobutanometanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster B descrito anteriormente.

P.e.: 81° C/0,3 kPa (3 mbar)

RMN ¹³C: 13,9 (c), 18,4 (t), 20,8 (t), 24,8 (t), 33,0 (t), 34,2 (d), 68,4 (t), 120,4 (d), 135,0 (d), 172,2 (s);

10 RMN ¹H: 0,98 (t, J= 7,5, 3H); 1,72-2,10 (m, 8H); 2,56-2,67 (m, 1H); 3,08 (d, J= 6,3, 2H); 4,06 (d, J= 6,7, 2H); 5,49-5,60 (m, 2H).

Mezcla de 3-metilhept-2-enoato de (Z)-ciclopropilmetilo y 3-metilhept-2-enoato de (E)-ciclopropilmetilo

Preparado a partir de 3-metil-2-heptenoato de etilo y ciclopropilmetilcarbinol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster B descrito anteriormente.

15 Purificado por destilación bulbo a bulbo a 110° C/0,1 kPa (1 mbar)

Isómero principal (E; 80%):

RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,9 (d), 13,9 (c), 18,8 (c), 22,3 (t), 29,6 (t), 40,7 (t), 68,3 (t), 115,5 (d), 160,4 (s), 167,0 (s);

RMN ¹H: 0,26-0,30 (m, 2H); 0,54-0,58 (m, 2H); 0,91 (t, J= 7,2, 3H); 1,10-1,18 (m, 1H); 1,29-1,36 (m, 2H); 1,43-1,50 (m, 2H); 2,14 (t, J= 7,9, 2H); 2,16 (s, 3H); 3,92 (d, J= 7,2, 2H); 5,7 (s, 1H).

20 Isómero minoritario (Z; 18%):

RMN ¹³C: 3,2 (t), 9,9 (d), 14,0 (c), 25,2 (t), 30,4 (t), 33,2 (t), 40,7 (t), 68,3 (t), 116,0 (d), 160,8 (s), 166,5 (s);

RMN ¹H: 0,26-0,30 (m, 2H); 0,54-0,58 (m, 2H); 0,92 (t, J= 7,2, 3H); 1,10-1,18 (m, 1H); 1,29-1,36 (m, 2H); 1,43-1,50 (m, 2H); 1,88 (s, 3H); 2,63 (t, J= 7,8, 2H); 2,16 (s, 3H); 3,91 (d, J= 7,2, 2H); 5,7 (s, 1H).

Hex-3-enoato de (Z)-(l-metilciclopropil)metilo

25 Preparado a partir de (Z) hex-3-enoato de metilo y (l-metilciclopropil)metanol de acuerdo con el procedimiento de preparación de éster B descrito anteriormente.

Purificado por destilación bulbo a bulbo a 85° C/0,1 kPa (1 mbar)

RMN ¹³C: 11,3 (t), 13,9 (c), 15,2 (s), 20,8 (t), 20,9 (c), 32,9 (t), 72,3 (t), 120,4 (d), 135,0 (d), 172,2 (s);

30 RMN ¹H: 0,35-0,37 (m, 2H); 0,46-0,49 (m, 2H); 0,99 (t, J=7,6, 3H); 1,12 (s, 3H); 2,04- 2,11 (m, 2H); 3,11 (d, J=5,9, 2H); 3,89 (s, 2H); 5,50-5,62 (m, 2H).

Ejemplo 2

Preparación de una composición perfumante

Se preparó una composición perfumante de gel de ducha del tipo gourmet, frutal, de almizcle, mezclando los siguientes ingredientes:

35

Ingrediente	Partes en peso
Acetato de bencilo	350
Aldehído anísico	290
Aldehído hexilcinámico	450
2-Metil-pentanoato de etilo ¹⁾ al 10%*	50
Undecalactona gamma	150
Ciclohexilpropionato de alilo	10
Cis-2-pentil-1-ciclopentanol ¹⁾	20
(1'R,E)-2-Etil-4-(2',2',3'-trimetil-3'-ciclopenten-1'-il)-2-buten-1-ol ¹⁾	50
Etilpralina	35
Etilvanilina	60
1,3-Benzodioxol-5-carbaldehído ¹⁾	100
Helvetolida ²⁾	500
Melonal ³⁾	5
Composición Lilly of the valley ¹⁾	20
Hediona ⁴⁾	50
Octanolida-1,4	270
Aceite esencial de naranja	100
Salicilato de hexilo	380
Vertofix Coeur ⁵⁾	90
	2980

* en dipropilenglicol

1) Origen: Firmenich SA, Génova, Suiza

2) Propanoato de (1S, 1'R)-2-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxi]-2-metilpropilo; origen: Firmenich SA, Génova, Suiza

3) 2,6-Dimetil-5-heptanal; origen: Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza

4) Dihidrojasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Génova, Suiza

5) Metilcedrilcetona; origen: International Flavors & Fragrances, EEUU

5 La adición de 20 partes en peso de (3Z)-3-hexenoato de ciclopropilmetilo a la composición descrita anteriormente dota claramente a esta última de una espléndida tonalidad fresca que recuerda a un zumo de pera verde. Este efecto no tuvo lugar con la adición de otros derivados de cis-3-hexenol que son ingredientes conocidos que dan notas verdes.

Ejemplo 3

Preparación de una composición perfumante

Se preparó una composición perfumante del tipo tilo mezclando los siguientes ingredientes:

ES 2 432 676 T3

Ingrediente	Partes en peso
Acetato de bencilo	55
Acetato de dodecilo	270
Alcohol hidratopílico	205
Aldehído anísico	20
Aldehído cumínico	2
Dihidroeuugenol	20
1,3-Benzodioxol-5-carbaldehído ¹⁾	15
Hivernal® ²⁾	10
Isoeuugenol	5
Mayol® ³⁾	275
Metilacetofenona	5
(1'R)-2[2-(4'-metil-3'-ciclohexen-1'-il)propil]ciclopentanona ⁴⁾	3
Neobutenona® Alpha ⁴⁾ al 10%*	5
Carbonato de metilactina	5
Nonadienal 1%*	5
Fenetilol	30
Salicilato de metilo	5
Terpineol	20
Undecavertol® ⁵⁾	5
Ionona Alpha	20
Violettyne® ⁶⁾ al 10% **	15
	995

* en dipropilenglicol

** en miristato de isopropilo

1) Origen: Firmenich SA, Génova, Suiza

2) 3-(3,3-Dimetil-5-indanil)propanal; origen: Firmenich SA, Génova, Suiza

3) cis-7-P-mentanol; origen: Firmenich SA, Génova, Suiza

4) l-(5,5-Dimetil-l-ciclohexen-l-il)-4-penten-l-ona; origen: Firmenich SA, Génova, Suiza

5) 4-metil-3-decen-5-ol; origen: Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza

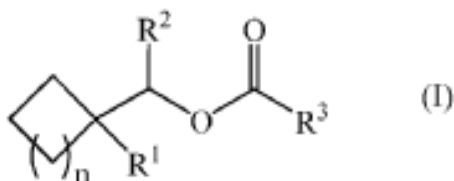
6) l,3-undecadien-5-ino; origen: Firmenich SA, Geneva, Suiza

5 La adición de 5 partes en peso de (3Z)-3-hexenoato de ciclopropilmetilo a la composición de tilo anteriormente descrita dota a esta última de una connotación mucho más natural y remarcada que refuerza los aspectos de hoja violeta (proporcionados por carbonato de metilactina, nonadienal, undecavertol y violetina), así mismo también confiere una connotación de pera verde agradable.

Cuando en lugar del compuesto de la invención se añadía un derivado de cis-3-hexenol, conocido por dotar de notas verdes, el efecto total era mucho menos potente y creciente y por tanto estaba falto por completo de connotación de pera verde.

REIVINDICACIONES

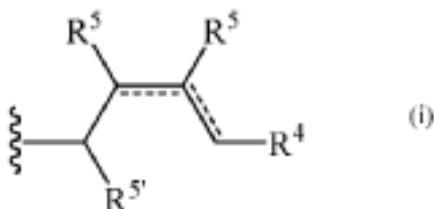
1. Un compuesto de fórmula



en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de una mezcla de los mismos, y en la que n es 0 ó 1;

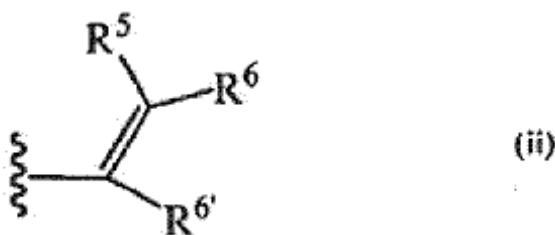
- 5 R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;
 R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y
 R³ representa:

a) un grupo C₅-C₈ de fórmula



- 10 en la que una línea a trazos representa un enlace simple o doble carbono-carbono y el otro un enlace simple carbono-carbono;
 R⁴ representa un grupo alquilo C₁₋₄ o alqueniilo;
 R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y
 cada R⁵, tomado por separado, representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, o dos R⁵, tomados conjuntamente representan un grupo CH₂; o R⁴ y un R⁵, tomados conjuntamente, representan un grupo hidrocarburo C₃₋₄; o
- 15

b) un grupo C₅-C₈ de fórmula

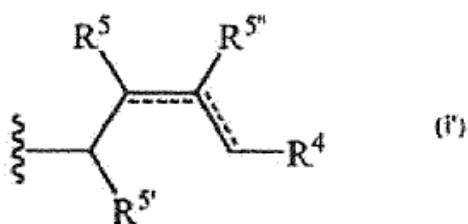


- 20 en la que R⁶ representa un grupo alquilo C₃₋₄ o alqueniilo, R^{6'} representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo, y R⁵ se define como anteriormente;
 a condición de que queden excluidos 2,4-hexadienoato de ciclopropilmetilo, hexanoato de ciclopropilmetilo y octanoato de ciclopropilmetilo.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** R⁶ representa un átomo de hidrógeno.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** R³ representa:

- 25 a) un grupo C₅-C₇ de fórmula



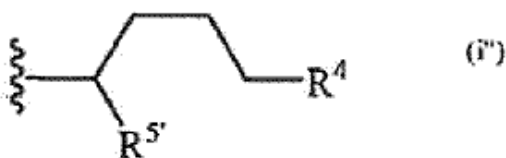
en la que una línea a trazos representa un enlace doble carbono-carbono y el otro un enlace simple carbono-carbono;

R^4 representa un grupo alquilo C_{1-3} o alqueniilo, preferiblemente alquilo;

5 R^5 y $R^{5'}$ representa cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y

$R^{5''}$, tomado solo, representa un átomo de hidrógeno o tomado conjuntamente con R^5 representa un grupo CH_2 ;

aⁱⁱ) un grupo C_5-C_7 de fórmula

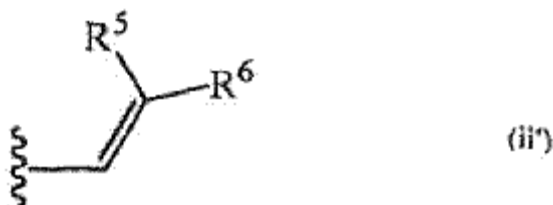


R^4 representa un grupo alquilo C_{1-3} o alqueniilo, preferiblemente alquilo;

10 R^5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

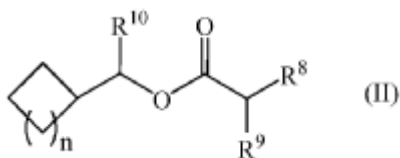
aⁱⁱⁱ) un grupo C_6-C_8 de fórmula $CH_2(CH_2)_mR^7$, en la que m representa 0 ó 1 y R^7 representa un grupo alquilo C_{5-6} cíclico o alqueniilo; o

bⁱ) un grupo C_5-C_7 de fórmula



15 en la que R^5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R^6 representa un grupo alquilo C_3 o alqueniilo.

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto es de fórmula



en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de una mezcla de los mismos, y en la que n es 0 ó 1;

R^{10} representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

20 R^8 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y

R^9 representa un grupo alquilo C_{4-6} lineal, alqueniilo o alcadieniilo o un grupo 2- R^{11} -ciclopropililo, R^{11} representa un grupo metilo, etilo o propilo.

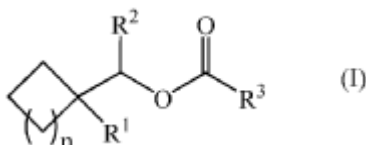
5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto es (3Z)-3-hexenoato de ciclopropilmetilo, hex-4-enoato de (E)-ciclopropilmetil o hex-3-enoato de (Z)-ciclobutilmetilo, hex-2-enoato de (E)-ciclopropilmetilo, 2-metilhexanoato de ciclopropilmetilo, 3-hexenoato de (Z)-l-ciclopropilmetilo, 3-ciclohexilpropanoato de ciclopropilmetilo, hexanoato de ciclopropilmetilo, 2-metilhex-2-enoato de (E)-l-ciclopropilmetilo,

25

(3E)-3-hexenoato de ciclopropilmetilo, hex-3-enoato de (Z)-ciclobutilmetilo, 3-metilhept-2-enoato de (Z)-ciclopropilmetil o 3-metilhept-2-enoato de (E)-ciclopropilmetilo.

6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto es (3Z)-3-hexenoato de ciclopropilmetilo, o hex-4-enoato de (E)-ciclopropilmetilo o hex-3-enoato de (Z)-ciclobutilmetilo.

- 5 7. Uso como ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula



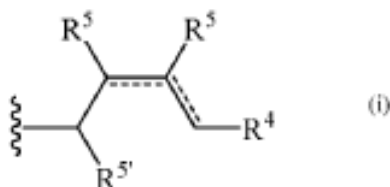
en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de una mezcla de los mismos, y en la que n es 0 ó 1;

R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y

- 10 R³ representa:

a) un grupo C₅-C₈ de fórmula



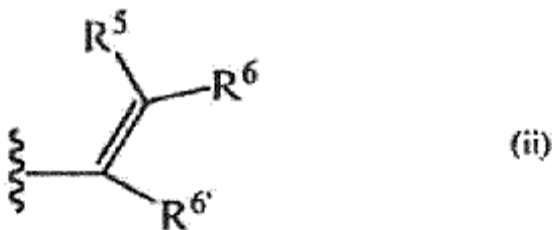
en la que una línea a trazos representa un enlace simple o doble carbono-carbono y la otra un enlace simple carbono-carbono,

- 15 R⁴ representa un grupo alquilo C₁₋₄ o alquenilo;

R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y

cada R⁵, tomado por separado, representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, o dos R⁵, tomados conjuntamente, representan un grupo CH₂; o R⁴ y un R⁵, tomados conjuntamente, representan un grupo hidrocarburo C₃₋₄; o

- 20 b) un grupo C₅-C₈ de fórmula



en la que R⁶ representa un grupo alquilo C₃₋₄ o alquenilo, R⁶ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo, y R⁵ se define como anteriormente.

- 25 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** dicho compuesto es (3Z)-3-hexenoato de ciclopropilmetilo, hex-4-enoato de (E)-ciclopropilmetil o hex-3-enoato de (Z)-ciclobutilmetilo, hex-2-enoato de (E)-ciclopropilmetilo, 2-metilhexanoato de ciclopropilmetilo, 3-hexenoato de (Z)-l-ciclopropilmetilo, 3-ciclohexilpropanoato de ciclopropilmetilo, hexanoato de ciclopropilmetilo, 2-metilhex-2-enoato de (E)-l-ciclopropilmetilo, (3E)-3-hexenoato de ciclopropilmetilo, hex-3-enoato de (Z)-ciclobutilmetilo, hex-3-enoato de (2)-(1-metilciclopropil)metilo, 3-metilhept-2-enoato de (Z)-ciclopropilmetil o 3-metilhept-2-enoato de (E)-ciclopropilmetilo.

- 30 9. Un ingrediente perfumante en la forma de una composición que comprende

i) al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en la reivindicación 7;

ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y

iii) de forma opcional al menos un adyuvante de perfumería.

10. Un producto de consumo perfumante:

5 i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en la reivindicación 7; y

ii) una base de consumo de perfumería.

11. Un producto de consumo perfumante de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la base de consumo de perfumería es un perfume, un producto de limpieza textil, un producto de higiene corporal, un producto ambientador o un producto de higiene del hogar.

10 12. Un producto de consumo perfumante de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la base de consumo de perfumería es un perfume fino, una colonia, una loción para después del afeitado, un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un ambientador para tejidos, un agua de planchar, un papel, un blanqueante, un champú, una preparación colorante, un pulverizador para cabello, una crema de día, un desodorante o anti-transpirante, un jabón perfumado, mouse, aceite o gel de ducha o baño, un producto para la higiene, un ambientador, un ambientador en polvo "listo para uso", un limpiador, un detergente lavavajillas o detergente para superficies duras.

15