

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 776**

51 Int. Cl.:

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2011 E 11711684 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013 EP 2552395**

54 Título: **Piridinas 2,4-disustituidas como ingredientes perfumantes**

30 Prioridad:

07.04.2010 EP 10159260

29.03.2010 US 318523 P

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

13.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DELORT, ESTELLE y
EIDMAN, KIRK, F.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 442 776 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

Piridinas 2,4-disustituidas como ingredientes perfumantes

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. De forma más particular, se refiere al uso como ingredientes perfumantes de algunas 2,4-dialquil-piridinas. 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 Algunas piridinas son conocidas por ser potencialmente útiles como ingrediente perfumante, pero solo se han descrito ejemplos raros de piridinas 2,4-disustituidas.

15 En particular algunas piridinas 2,4-disustituidas son divulgadas por Ishihare y col. (J.Agric.Food Chem., 1992, 40, 1647) como que presentan un olor de ozono (es decir, marino) o de tipo terroso. También se describen otras piridinas 2,4-disustituidas por Kaiser y col. (Progress in Essential oil research, 1986, 227) como que presentan un olor tipo a tabaco. Todas estas piridinas de la técnica anterior presentan sustituyentes que son grupos de cadena corta o ramificados cortos en la posición 2 del anillo piridínico, es decir, son compuestos químicamente diferentes de los de la presente invención.

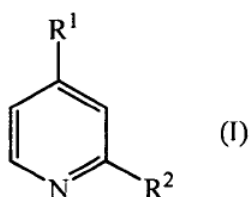
En cualquier caso, las propiedades de olor de estos compuestos de la técnica anterior son significativamente diferentes de los de la presente invención.

20 Otro ejemplo de piridinas de la técnica anterior son las 4-alkil-piridinas descritas en el documento EP 2100589 y que presentan un olor marino. De forma alternativa es también útil citar 2-pentil-piridina conocida para un uso como ingrediente de aroma en aplicaciones cárnicas y que presenta un olor vegetativo, aceitoso, fúngico (Perfumery & Flavorist, 2006, 47). Una vez más, el olor de los compuestos de la técnica anterior es bastante diferente del de la presente invención.

25 Al mejor saber y entender de los inventores solo pocas piridinas de la presente invención se han descrito ya en la técnica anterior. En particular 4-metil-2-pentil-piridina se cita en el documento WO 09/122318 como que presenta un aroma de tipo frutal, o de madera. 4-etil-2-butil-piridina se describe en Tetrahedron, 1990, 46, 2525 como intermedio químico. 4-metil-2-heptil-piridina se describe en Russian chemical bulletin, 2005, 54, 997 como intermedio químico. Sin embargo, estos documentos de la técnica anterior no indican o sugieren alguna propiedad olfativa de los compuestos de fórmula (I), o cualquier uso de dichos compuestos en el campo de la perfumería.

30 Descripción de la invención

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



en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en la que

R¹ representa un grupo alquilo C₁₋₃;

35 R² representa un grupo alquilo lineal C₄₋₉; y

dicho compuesto tiene entre 10 y 15 átomos de carbono;

se puede usar como ingrediente perfumante, por ejemplo para dotar de notas de olor de verde y/o de tipo pirazina.

De acuerdo con una realización particular de la invención, R¹ representa un grupo alquilo C₁₋₃ lineal, o incluso un grupo metilo o n-propilo.

40 De acuerdo con una realización particular de la invención, R² representa un grupo alquilo C₅₋₈ lineal. R² puede representar también un grupo alquilo C₅, C₆ o C₇ lineal.

De acuerdo con una cualquiera de las anteriores realizaciones de la invención, dichos compuestos (I) presentan un número primo de carbonos, por ejemplo, compuestos C₁₁, C₁₃ o C₁₅.

5 Como ejemplos específicos de los compuestos de la invención, uno puede citar, como ejemplo no limitante, 4-metil-2-pentil-piridina que posee un olor que presenta una nota verde, de judía verde, así como también una nota de pimentón especia y una nota de fondo pirazínico, verde. Este compuesto es muy interesante por su carácter de pimentón especia, verde natural, que representan un aspecto nuevo de notas verdes por lo general debido a su dulzor, menos agresivo y radical que las pirazinas o piridinas conocidas usadas en perfumería.

Adicionalmente, 4-metil-2-pentil-piridina se puede usar como sustituyente para extractos naturales de pimentón que son fuertemente irritantes y prohibidos en perfumería.

10 Cuando el olor de 4-metil-2-pentil-piridina se compara con el del ingrediente de aroma conocido 2-pentil-piridina, entonces el del compuesto de la presente invención se distingue por sí mismo por la falta de notas verdes ácidas, así como también las notas aceitosas, de disolvente y fúngicas tan características de 2-pentil-piridina. Adicionalmente, el olor de 2-pentil-piridina no posee todo el carácter olfativo de especia.

Como el otro ejemplo se puede citar 4-n-propil-2-pentil-piridina, que posee un olor caracterizado por una nota de guisante verde muy natural con un aspecto pulverulento violeta.

15 Como otros ejemplos específicos, pero no limitantes, de los compuestos de la invención se puede citar los siguientes en la tabla 1:

Tabla 1: compuestos de la invención y sus propiedades de olor

| Estructura del compuesto y nombre | Notas de olor |
|-----------------------------------|--|
| 4-i-propil-2-pentil-piridina | Verde, pirazina, olor justamente natural |
| 4-n-propil-2-heptil-piridina | Verde, pirazina, olor de judía |
| 4-n-propil-2-butil-piridina | Verde, olor de pirazina |
| 4-metil-2-hexil-piridina | Verde, pirazina, olor de judía |
| 4-etil-2-hexil-piridina | Verde, judía, pimentón especia, nota de pimentón, pirazina |
| 4-etil-2-pentil-piridina | Verde, olor de pirazina |

De acuerdo con una realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (I) son 4-metil-2-pentil-piridina o 4-n-propil-2-pentil-piridina o 4-etil-2-hexil-piridina.

20 Cuando el olor de los compuestos de la invención se compara con el de los compuestos de la técnica anterior, citados anteriormente, entonces los compuestos de la invención se distinguen por sí mismos por tener claramente un olor totalmente diferente, faltando el carácter marino o de tabaco de los compuestos de la técnica anterior, así como también faltando las notas carnosas y/o ácida de 2-pentil-piridina.

25 Como se citó anteriormente, la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) como ingrediente perfumante. En otras palabras, esto concierne a un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades del olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, tal procedimiento comprende la adición a dicha composición o artículo de una cantidad efectiva de al menos un compuesto de fórmula (I). Con "uso de un compuesto de fórmula (I)" se tiene que entender aquí también el uso de cualquier composición que contenga un compuesto (I) y que se puede usar de forma ventajosa en la industria de la perfumería.

30 Dichas composiciones, que de hecho se pueden usar de forma ventajosa como ingredientes de perfumería, 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;
- 35 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 en esta invención 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 ejemplos no limitantes, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente habitualmente usado en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de disolventes habitualmente usados en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se puede citar disolventes ejemplo no limitantes tales 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. 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 aquellas conocidas con el nombre comercial Isopar® (origen: Exxon Chemical) o glicoléteres y éterésteres de glicol tales como los conocidos con el nombre comercial Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

Como vehículo sólido se puede citar, como ejemplos no limitantes, gomas absorbentes o polímeros, o materiales de encapsulamiento. Ejemplos de tales materiales puede comprender materiales formadores de pared y materiales plastificantes, tales como mono, di- o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, poli(acetatos de vinilo), poli(alcohol vinílicos), proteínas o pectinas, o los materiales citados en textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloids : Stabilisatoren, Dickungs- und Gehermittel in Lebensmittel, tomo 2 de la serie de documentos Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburgo, 1996. La encapsulación es un proceso bien conocido por un especialista en la técnica y puede ser preformado, por ejemplo, usando técnicas como secado por pulverización, aglomeración o también extrusión; o consiste en una encapsulación con recubrimiento, incluyendo coacervación y técnicas de coacervación con complejo.

Por "base de perfumería" se entiende en este documento una composición que comprende al menos un co-ingredientes perfumante.

Dicho co-ingredientes perfumante no es de fórmula (I). Adicionalmente, por "co-ingredientes perfumante" se entiende en esta invención un compuesto que se usa en una preparación o una composición perfumante para dotar de un efecto hedónico. En otras palabras tal co-ingredientes se tiene que considerar como que es un 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 por tener necesariamente un olor.

La naturaleza y tipo de los co-ingredientes perfumantes presentes en la base no garantiza una descripción más detallada en esta invención, lo que en cualquier caso no sería exhaustivo, el especialista en la técnica será capaz de seleccionarlos 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 pertenecen a clases químicas tan variadas como alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenosos 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 cualquier caso listados 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 otras palabras de una naturaleza similar, así como también en la abundante bibliografía de patentes en el campo de perfumería. Se entiende también que dichos co-ingredientes puedan ser también compuestos conocidos por liberar de una forma controlada diversos tipos de compuestos perfumantes.

Por "adyuvante de perfumería" se entiende en esta invención un ingrediente capaz de dotar de beneficios añadidos adicionales tales como un color, una resistencia a la luz particular, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de adyuvante habitualmente usado en bases perfumantes no puede ser exhaustiva, pero se tiene que citar que dichos ingredientes con bien conocidos por un especialista en la técnica.

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 perfumante 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.

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

A efectos de claridad, se entiende también que cualquier mezcla que resulte directamente de una síntesis química, por ejemplo, un medio de reacción sin una adecuada purificación, en la que el compuesto de la invención estuviese involucrado como un producto de partida, intermedio o final no podría considerarse como una composición perfumante de acuerdo con la invención en tanto que dicha mezcla no proporciona el compuesto de la invención en una forma adecuada para perfumería. Por tanto, mezclas de reacción impurificadas están por lo general excluidas de la presente invención a menos que se especifique de otra forma.

Adicionalmente, el compuesto de la invención puede usarse 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 en el que dicho compuesto (I) se añade. En consecuencia, un producto de consumo perfumante que comprende.

i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de fórmula (I), como se define anteriormente; y

ii) una base de consumo en perfumería,

5 es también un objeto de la presente invención.

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

A efectos de claridad, se tiene que citar que con “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 efectos de claridad se tiene que citar que con “base de consumo de perfumería” se entiende en esta invención la formulación funcional, así como también agentes beneficiosos opcionalmente adicionales, que corresponden a un producto de consumo que es compatible con ingredientes perfumantes y se espera que libere un olor agradable a la superficie a la que se aplica (por ejemplo, piel, cabello, textiles, 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 beneficiosos 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 garantizan una descripción más detallada en esta invención, lo que en cualquier caso no sería exhaustivo, siendo capaz el especialista en la técnica 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 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 tejidos, un regenerador de tejidos, un agua de planchado, 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 una laca para cabello), una preparación cosmética (por ejemplo, una crema de día o un desodorante o antitranspirante), 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 de higiene); o un producto para el ambiente, tal como un ambientador o un ambientador en polvo “listo para uso”; o un producto para el hogar, tal como una toallita, un lavavajillas o detergente para superficies duras.

Algunas de las bases de producto de consumo anteriormente citadas 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 encapsulación o mediante unión química a otro producto químico que sea adecuado para liberar el ingrediente de la invención tras 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 en los diversos artículos o composiciones anteriormente citados varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores son dependientes 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 perfumantes, disolventes o aditivos habitualmente usados en la técnica.

Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumantes, concentraciones típicas son del orden de 0,001% a 15% en peso, o incluso más, de los compuestos de la invención en base al peso de la composición en la que estos se incorporan. Se pueden usar concentraciones inferiores a estas, tales como del orden de 0,01% a 3% en peso, cuando se incorporan estos compuestos en artículos perfumados, siendo el porcentaje relativo al peso del artículo.

Los compuestos de la invención se pueden preparar de acuerdo con un procedimiento que comprende una reacción entre la 2-cloro o bromo-4-alkil-piridina y un reactivo de Grignard de la cadena de 2-alkilo deseada, como se describen en los ejemplos de esta invención siguientes.

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 de espectros de RMN se registraron en CDCl_3 (si no se indica de otro modo) 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, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

Ejemplo 1

Síntesis de compuestos de fórmula (I)

a) preparación de 4-metil-2-pentil-piridina

Se cargó un reactor de 50 ml en argón con 2-bromo-4-metilpiridina y THF. Se enfrió la reacción hasta -78°C y se añadió catalizador de $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$ (siendo dppf 1,1'-di(difenilfosfina)-ferroceno), seguido de bromuro de pentilmagnesio 3,0 M. Se dejó calentar la reacción hasta 0°C hasta que se consumió el material de partida. Se interrumpió la reacción con 20 ml de solución de cloruro de amonio saturada y se extrajo con 20 ml de acetato de etilo. La capa de acetato de etilo se extrajo con 20 ml de ácido clorhídrico acuoso 1 M para extraer el producto de piridina de compuestos orgánicos neutros. La capa de ácido acuoso se neutralizó con NaOH 1 M y se extrajo con 20 ml de acetato de etilo. Se lavó la capa de acetato de etilo con salmuera y se secó en sulfato de sodio anhidro. La fase de producto se filtró con salmuera y se secó en sulfato de sodio anhidro. Se filtró la fase de producto y se concentró en el evaporador rotativo, para dar 850 mg de producto, un rendimiento del 44,9%.

RMN ^1H : 8,37 (d; 1H), 6,96 (s; 1 H), 6,91 (d; 1 H), 2,72 (dd; 2 H), 2,30 (s; 3 H), 1,72 (m; 2 H), 1,34 (m; 4 H), 0,89 (t; 3H)

RMN ^{13}C : 162,27; 148,91; 121,87; 38,28; 31,67; 29,67; 22,57; 20,98; 14.

15 b) preparación de 4-n-propil-2-butil-piridina

Se preparó 4-n-propil-piridina mediante alquilación de 4-picolina con amida sódica suspendida en amoniaco líquido y yoduro de etilo, como se describe en Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, cuarta edición, página 903. Se obtuvo en buen rendimiento (77%). Se obtuvo 2-ciano-4-n-propil-piridina a partir de 4-n-propil-piridina siguiendo el procedimiento descrito por Shuman y col. [An Improved Synthesis of Homoproline and Derivatives Robert T. Shuman, Paul L. Ornstein, Jonathan W. Paschal, and Paul D. Gesellchen, J. Org. Chem. 1990, 55, 738-741]. En una primera etapa se transformó 4-n-propil-piridina (1 eq.) en N-óxido de 4-n-propil-piridina en ácido acético glacial, peróxido de hidrógeno al 30% (1 eq.). Luego se transformó N-óxido de 4-n-propil-piridina en 2-ciano-4-n-propil-piridina con buen rendimiento (72%) con una modificación de la reacción de Reissert-Henze, descrita por Fife [Fife, W. K. J. Org. Chem. 1983, 48, 1375.] Se obtuvo 1-(4-propilpiridina-2-il)pentan-1-ona mediante tratamiento del cianuro de piridilo con un pequeño exceso del yoduro de butilmagnesio correspondiente, como se describe por parte de Teague y col. [Some Pyridylhydantoin P. C. eague; A. R. Ballentine, G. L. Rushton J. Am. Chem. Soc 1953, 75, 3429-3430]. Se separó la cetona de las mezclas de reacción por extracción con cloroformo, y se obtuvo en rendimiento relativamente bueno (60%). Se obtuvo 4-n-propil-2-butil-piridina en alto rendimiento (85%) mediante una reducción de Wolff-Kishner modificada, como se describe por parte de Huang-Minion [A Simple Modification of the Wolff-Kishner Reduction, Huang-Minion J. Am. Chem. Soc 1946, 68, 2487-2488].

RMN ^1H : 8,39 (d, J=5,2 Hz, 1H); 6,95 (s, 1H); 6,90 (dd, J=5,2, 1,6 Hz, 1H); 2,75 (m, 2H), 2,54 (m, 2H) 1,76-1,59 (m, 4H); 1,39 (m, 2H), 0,97-0,91 (m, 6H).

RMN ^{13}C : 13,7 (c), 14,0 (c), 22,6 (t), 23,5 (t), 32,2 (t), 37,3 (t), 38,1 (t), 121,2 (d), 122,9 (d), 149,0 (d), 151,6 (s), 162,3 (s).

35 c) preparación de 4-n-propil-2-pentil-piridina

Se obtuvo 4-n-propil-2-pentil-piridina con rendimientos similares y de igual manera a 4-n-propil-2-butil-piridina (véase anteriormente) excepto en que se obtuvo los intermedios 1-(4-propilpiridina-2-il)hexan-1-ona mediante tratamiento del cianuro de piridilo con un pequeño exceso de yoduro de pentilmagnesio.

40 RMN ^1H : 8,39 (d, J=5,2 Hz, 1H); 6,95 (s, 1H); 6,90 (dd, J=5,2, 1,6 Hz, 1H); 2,74 (m, 2H), 2,54 (m, 2H) 1,72 (mc, 2H), 1,65 (m, 2H); 1,40-1,30 (m, 4H), 0,94 (t, J=7,3 Hz, 3H), 0,89 (m, 3H).

RMN ^{13}C : 13,7 (c), 14,0 (c), 22,6 (t), 23,5 (t), 29,7 (t), 31,7 (t), 37,3 (t), 38,4 (t), 121,2 (d), 122,9 (d), 149,0 (d), 151,7 (s), 162,3 (s).

d) preparación de 4-n-propil-2-heptil-piridina

45 Se obtuvo 4-n-propil-2-heptil-piridina con rendimientos similares y de igual manera a 4-n-propil-2-butil-piridina excepto en que se obtuvo los intermedios 1-(4-propilpiridina-2-il)octan-1-ona mediante tratamiento del cianuro de piridilo con un pequeño exceso de yoduro de heptilmagnesio respectivamente.

RMN ^1H : 8,42 (d, J=5,2 Hz, 1H); 6,99 (s, 1H); 6,94 (dd, J=5,2, 1,6 Hz, 1H); 2,78 (mc, 2H), 2,58 (m, 2H) 1,75 (m, 2H), 1,69 (m, 2H); 1,44-1,36 (m, 8H), 0,98 (t, J=7,3 Hz, 3H), 0,91 (m, 3H).

50 RMN ^{13}C : 13,7 (c), 14,1 (c), 22,7 (t), 23,6 (t), 29,2 (t), 29,4 (t), 30,0 (t), 31,8 (t), 37,3 (t), 38,4 (t), 121,2 (d), 122,9 (d), 149,0 (d), 151,7 (s), 162,3 (s).

e) preparación de 4-i-propil-2-pentil-piridina

Se preparó 4-i-propil-2-pentil-piridina de acuerdo con el procedimiento descrito en [A convenient Synthesis of the Monoalkylpyridines; a New Prototropic Reaction of 3-Picoline H. C. Brown, W. A. Murphey J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 3308-12.]

5 RMN ¹H: 8,40 (d, J=5,2 Hz, 1H); 6,98 (s, 1H); 6,95 (dd, J=5,2, 1,6 Hz, 1H); 2,85 (m, 1H), 2,75 (m, 2H), 1,73 (m, 2H) 1,39-1,32 (m, 4H) ; 1,25 (d, J=6,9, 6H), 0,90 (m, 3H).

RMN ¹³C: 14,0 (c), 22,6 (t), 23,2 (c), 29,7 (t), 31,7 (t), 33,6 (d), 38,5 (t), 119,2 (d), 120,9 (d), 149,1 (d), 157,8 (s), 162,5 (s).

f) 4-metil-2-hexil-piridina

10 Este compuesto se obtuvo usando el mismo procedimiento experimental que para 4-metil-2-pentil-piridina (véase anteriormente), usando bromuro de hexilmagnesio en lugar de bromuro de pentilmagnesio. El producto se obtuvo con rendimiento similar y se purificó del mismo modo.

RMN ¹H: 8,3 (d), 6,95 (s), 6,9 (d), 2,7 (t), 2,3 (s), 1,7 (c), 1,3 (m), 0,8 (m)

RMN ¹³C: 162,31, 148,95, 147,14, 123,51, 121,86, 38,36, 31,74, 29,95, 29,15, 22,59, 20,97, 14,08

g) 4-etil-2-hexil-piridina

15 Este compuesto se obtuvo usando el mismo procedimiento experimental que para 4-metil-2-pentil-piridina (véase anteriormente), usando bromuro de hexilmagnesio en lugar de bromuro de pentilmagnesio y 2-cloro-4-etilpiridina en lugar de 2-bromo-4-metilpiridina. El producto se obtuvo con rendimiento similar y se purificó del mismo modo.

RMN ¹H: 8,4 (d), 6,96 (s), 6,93 (d), 2,7 (t), 2,6 (c), 1,7 (m), 1,3 (m), 1,2 (t), 0,89 (t)

RMN ¹³C: 162,40, 153,14, 149,06, 122,25, 120,59, 38,44, 31,74, 29,98, 29,17, 28,20, 22,59, 14,40, 14,08

20 h) 4-etil-2-pentil-piridina

Este compuesto se obtuvo usando el mismo procedimiento experimental que para 4-metil-2-pentil-piridina (véase anteriormente), usando 2-cloro-4-etilpiridina en lugar de 2-bromo-4-metilpiridina. El producto se obtuvo con rendimiento similar y se purificó del mismo modo.

RMN ¹H: 8,4 (d), 6,96 (s), 6,93 (d), 2,7 (t), 2,6 (c), 1,7 (m), 1,3 (m), 1,2 (t), 0,9 (t)

25 RMN ¹³C: 162,40, 153,14, 149,06, 122,25, 120,59, 38,41, 31,71 , 29,71 , 28,20, 22,57, 14,40, 14,04

Ejemplo 2

Preparación de una composición perfumante

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

| <u>Ingrediente</u> | <u>Partes en peso</u> |
|-----------------------------------|-----------------------|
| Acetato de cis-3-hexenol | 20 |
| Benzoato de bencilo | 820 |
| Butirato de cis-3-hexenol al 10%* | 60 |
| Cariofileno | 600 |
| Decalactona gamma | 40 |
| Octalactona gamma | 100 |
| Cis-3-hexenol | 30 |
| Sulfox al 1%* | 80 |
| | 1820 |

* en dipropilenglicol

1) cis-dihidrojasmonato de metilo; origen: Firmenisch SA, Ginebra, Suiza

La adición de 180 partes en peso de 4-metil-2-pentil-piridina al 10%* a la composición anteriormente descrita dotó a esta última de un aspecto de hojas de árbol de la higuera, verde, único, así como también una connotación de pimiento morrón especia.

- 5 La adición de la misma cantidad de 2-pentilpiridina proporcionó una nota verde muy ácida con notas carnosas, de setas, totalmente inaceptables.

Ejemplo 3

Preparación de una composición perfumante

Se preparó una composición perfumante, del tipo cítrico-herbáceo-madera, mediante mezcla de los siguientes ingredientes:

| <u>Ingrediente</u> | <u>Partes en peso</u> |
|---|-----------------------|
| Acetato de linalilo | 30 |
| Acetato de vetiverilo | 55 |
| Acetoacetato de etilo | 35 |
| Ambrettolide [®] | 90 |
| Brasilato de etileno ²⁾ | 900 |
| Aceite esencial de Bergamote | 400 |
| Camfor al 10%* | 30 |
| Cashmeran ^{® 3)} | 25 |
| Base de casis ⁴⁾ | 45 |
| Maltol al 1%* | 50 |
| Bencilcarbinilbutirato de dimetilo | 10 |
| Damascenona al 10%* | 40 |
| Etilamilcetona | 5 |
| Aceite esencial de eucaliptus al 10%* | 30 |
| Geraniol 70 | 70 |
| Heliopropanal ⁵⁾ | 60 |
| Hidroxicitronellal | 30 |
| Iso E Super ^{® 6)} | 900 |
| Jasmal ^{® 7)} | 45 |
| Linalool | 65 |
| Aceite esencial de musgo de roble al 10%* | 50 |
| Hedione ^{® 8)} | 870 |
| Octalactona gamma | 10 |
| Fenetilol | 45 |
| Cis-3-hexenol | 10 |

(continuación)

3900

* en dipropilenglicol

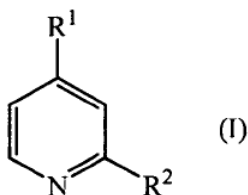
- 1) 16-hexadecanolida; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 - 2) 1,4-dioxa-5,17-cicloheptadecanediona
 - 3) 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4-indenona; origen: International Flavors & Fragrances, EEUU
 - 4) Base especialmente compuesta; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 - 5) 3-(1,3-benzodioxol-5-il)-2-metilpropanal; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 - 6) 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; origen: International Flavors & Fragrances, EEUU
 - 7) Mezcla de diacetato de 1,3-nonanedifilo y acetato de tetrahydro-3-pentil-4(2H)-piranilo; origen: International Flavors & Fragrances, EEUU
 - 8) Dihidrojasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
-

La adición de 100 partes en peso de 4-metil-2-pentil-piridina al 10%* a la composición anteriormente descrita dotó a esta última de una connotación verde muy agradable que presenta un aspecto de pimiento morrón-especia que exalta la nota herbácea de la composición original, reforzando así el carácter masculino del perfume.

- 5 La adición de la misma cantidad de 2-pentil-piridina dotó de una nota verde ácida con notas carnosas, de setas, totalmente inaceptables.

REIVINDICACIONES

1. Uso como ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula



en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en la que

- 5 R¹ representa un grupo alquilo C₁₋₃;
R² representa un grupo alquilo lineal C₄₋₉; y
dicho compuesto tiene entre 10 y 15 átomos de carbono.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** R¹ representa un grupo alquilo lineal C₁₋₃.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** R² representa un grupo alquilo lineal C₅₋₈.
- 10 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto (I) es un compuesto C₁₁, C₁₃ ó C₁₅.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto (I) es 4-metil-2-pentil-piridina o 4-n-propil-2-pentil-piridina o 4-etil-2-hexil-piridina.
6. Una composición perfumante que comprende
- 15 i) al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
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.
7. Un producto de consumo perfumante que comprende:
- 20 i) al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y
ii) una base de consumo en perfumería.
8. Un producto de consumo perfumante de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la base de consumo de perfumería es un perfume, un producto de cuidado de tejido, un producto de higiene corporal, un producto ambientador o un producto para el cuidado del hogar.
- 25 9. Un producto de consumo perfumante de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la base de consumo en perfumería es un perfume fino, una colonia, una loción para después del afeitado, un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un regenerador de tejido, un agua de planchado, un papel, un blanqueante, un champú, una preparación colorante, una laca para cabello, una crema de día, un desodorante o antitranspirante, un jabón perfumado, mouse, aceites o gel de ducha o baño, un producto de higiene, un ambientador, un ambientador
- 30 en polvo "listo para uso", una toallita, un detergente para vajillas o detergente para superficies duras.