



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 464 291

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)
A23L 1/226 (2006.01)
C07D 215/04 (2006.01)
C07D 221/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 22.06.2011 E 11728241 (8)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 02.04.2014 EP 2584916
- (54) Título: Compuestos orgánicos
- (30) Prioridad:

22.06.2010 WO PCT/CN2010/000914

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **02.06.2014**

73) Titular/es:

GIVAUDAN SA (100.0%) Chemin de la Parfumerie 5 1214 Vernier-Genève, CH

(72) Inventor/es:

GOEKE, ANDREAS y ZHOU, LI JUN

(74) Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

DESCRIPCIÓN

Compuestos orgánicos

10

15

20

25

30

40

50

5 La presente invención se refiere a ingredientes de fragancia y aroma que pueden ofrecer olores de herbáceos verdes.

Son conocidos ingredientes de fragancias y aromas que están en la familia de los herbáceos verdes. Entre algunos ejemplos de ingredientes herbáceos verdes comercialmente disponibles se incluyen cis-3-hexenol, gálbano, piracinas, perilla aldehído y ciertas piridinas descritas en el documento WO2004048336.

Sin embargo, las quinolinas, no serían consideradas como una clase de moléculas que proporcionarían odorizantes o aromatizantes que estarían dentro de la familia de los herbáceos verdes. Por ejemplo, la 2-isobutilquinolina tiene un aroma a menta, terroso, amaderado, mientras que la piralona tiene un aroma terroso, a cuero y amaderado, de tipo tabaco. Estos dos materiales son ambos quinolinas totalmente aromáticas.

Se han descrito en la literatura derivados de 5,6,7,8-tetrahidroquinolina. Ciertos derivados de 5,6,7,8-tetrahidroquinolina se han descrito en Monatshefte fuer Chemie 1984, 115, 1219; J. Chem. Soc.Perkin Tr. 1, 1980, 1933), sin embargo, sus perfiles de olor no fueron descritos.

Se han dado a conocer otros derivados de 5,6,7,8-tetrahidroquinolina (estructuras que se muestran a continuación), pero De forma similar, con respecto a cada uno de estos compuestos, no se ha realizado una descripción del olor.

Por otra parte, el documento DE2437901, sí describe el olor de una tetrahidroquinolina tri-sustituida. Más específicamente este documento describe que la 2,5-dimetil-8-isopropil-5,6,7,8-tetrahidroquinolina tiene un olor claramente especiado, ligeramente de tipo ámbar, es decir, bastante diferente de las características de un ingrediente herbáceo verde.

Sigue existiendo una necesidad de proporcionar nuevos ingredientes de aroma y de fragancia que se puedan añadir a la paleta de los perfumistas y productores de aromas por igual, que proporcionen aspectos de herbáceos verdes a los productos a los que se aplican.

35 Sorprendentemente, el presente solicitante ha encontrado que ciertos compuestos de 5,6,7,8-tetrahidroquinolina sustituidos en el carbono 8 que coinciden con la fórmula (I),muestran olores de herbáceos verdes deseables que los hacen adecuados para su utilización en aplicaciones de fragancia o aroma.

Fórmula (I)

en la que

45 n = 0,1, 2,3 y

R = sustituyentes alquilo, alquenilo y cicloalquilo C2-C6 lineales y ramificados, proporcionan perfiles de olor muy deseables en la dirección de los aromas frescos, hoja de tomate verde, ginseng y petitgrain, haciendo a estos materiales adecuados eminentemente en aplicaciones en la industria de perfumería y aromas.

El presente solicitante había investigado las propiedades hedónicas de otros compuestos de 5,6,7,8-tetrahidroquinolina sustituida. Específicamente, se encontró que aquellos materiales sustituidos en la posición 8 con un grupo metilo tienen olores químicos bastante desagradables que recuerdan al aroma de picolina, notas ásperas a menta que no eran muy deseables. De forma similar, se encontró que los derivados 8,8-disustituidos eran odorantes

ES 2 464 291 T3

muy débiles y no eran deseables por esa razón. Además, los materiales sustituidos en la posición 2 con un grupo metilo exhiben olores muy débiles y poco interesantes.

Por consiguiente, en un primer aspecto de la presente invención, se da a conocer la utilización de compuestos de fórmula (I) como ingredientes de aroma o de fragancia.

Tal como se ha discutido anteriormente, ciertos compuestos que están englobados por la fórmula (I) son conocidos, pero sus olores nunca se han descrito.

10 Por consiguiente, en otro aspecto adicional de la presente invención, se da a conocer un compuesto de fórmula (I)

Fórmula (I)

15 en la que:

20

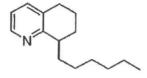
5

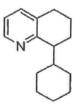
n = 0,1, 2,3, y

R = sustituyentes alquilo, alquenilo y cicloalquilo C2-C6 lineales y ramificados, con la condición de que los compuestos









estén excluidos del alcance de la fórmula (I).

25 Los compuestos preferentes de la fórmula (I) son:

8-sec-Butil-5,6,7,8-tetrahidroquinolina

8-(Pentan-2-il)-5,6,7,8-tetrahidroquinolina

8-(Pentan-3-il)-5,6,7,8-tetrahidroquinolina

7-sec-Butil-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

7-(Pentan-2-il)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

7-(Pentan-3-il)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

7-(3-Metilbut-2-enil)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

Los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar mediante alquilación de los materiales de partida disponibles comercialmente 5,6,7,8-tetrahidroquinolina,6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridinas) ó 6,7,8,9-tetrahidro-5H-ciclohepta[b]piridina, de acuerdo con el esquema 1.

Esquema 1

40

30

$$(N)^{n-BuLi, THF}$$
 $R-Br$
 R

Una descripción adicional de la ruta sintética en compuestos específicos de fórmula (I) se expone en los ejemplos de a continuación.

45

Debido a sus perfiles de olor deseables, los compuestos de fórmula (I) son adecuados para su utilización como ingredientes de fragancia en todo tipo de aplicaciones de perfumería. De forma similar, sus olores pueden añadir además aroma a bebidas alimenticias y productos para el cuidado oral, haciéndolos adecuados como ingredientes aromatizantes.

ES 2 464 291 T3

Por consiguiente, en otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un procedimiento para proporcionar, aumentar, mejorar o modificar las propiedades hedónicas de una composición de perfume o de un artículo perfumado, o de una composición de aroma o artículo aromatizado, que comprende añadir a dicha composición o artículo un compuesto de fórmula (I).

Debido a las propiedades sorprendentes de los compuestos de fórmula (I), la presente invención da a conocer en otro de sus aspectos una composición de fragancia o aroma o un artículo aromatizado o perfumado que comprende un compuesto de fórmula (I).

Dicha composición de fragancia o aroma puede comprender además materiales de soporte para los compuestos de fórmula (I); una base de perfumería o de aroma; y otros adyuvantes útiles en formulaciones de fragancia y aroma.

5

15

20

25

35

55

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "materiales de soporte", se refiere a materiales que son neutros o prácticamente neutros desde un punto de vista de fragancia o aroma, es decir, el material no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes o aromatizantes.

Tal como materiales de soporte se pueden mencionar, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema tensoactivo, o un disolvente utilizado de forma habitual en aplicaciones de perfumería o aromas. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de disolventes utilizados de forma habitual en la industria de perfumería o de aromas no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se pueden citar como ejemplos que no constituyen limitación de disolventes útiles en perfumería dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo.

Los materiales de soporte pueden incluir además gomas o polímeros absorbentes, o materiales de encapsulación. La encapsulación es un proceso bien conocido para una persona experta en la técnica, y se puede realizar, por ejemplo, usando técnicas tales como secado por pulverización, aglomeración o extrusión en húmedo, o por coacervación o técnicas de coacervación complejas.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "base de perfumería o de aroma" significa una composición que comprende, como mínimo, un co-ingrediente perfumante o aromatizante que es diferente de un compuesto de fórmula (I).

Además, los co-ingredientes se utilizan para proporcionar un efecto hedónico. Por ejemplo, un co-ingrediente de este tipo, si se ha de considerar como un co-ingrediente perfumante, debe ser reconocido por una persona experta en la técnica como capaz de proporcionar o modificar de una manera positiva o agradable el olor de una composición, y no sólo como que tiene un olor. De forma similar, si el co-ingrediente es un aromatizante, es reconocido por una persona experta en la técnica como capaz de crear, modificar o mejorar un acorde de aroma.

La naturaleza y el tipo de co-ingredientes perfumantes o aromatizantes presentes en la base no garantizan una descripción más detallada en la presente memoria descriptiva, que en cualquier caso no sería exhaustiva, la persona experta es capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y de acuerdo con la utilización o aplicación y el efecto organoléptico deseado previsto.

En términos generales, los co-ingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, hidrocarburos terpénicos, compuestos heterocíclicos nitrogenados o sulfurados y aceites esenciales, y dichos co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos co-ingredientes están, en cualquier caso, enumerados en textos de referencia tales como el libro de S. Arctander, Productos químicos de perfume y aroma ("Perfume and Flavor Chemicals"), 1969, Montclair, Nueva Jersey, EE.UU., o sus versiones más recientes, o en otras obras de naturaleza similar, así como en la abundante literatura de patentes en el campo de la perfumería. Además, se entiende que dichos co-ingredientes pueden ser además, compuestos conocidos para liberar de manera controlada varios tipos de compuestos perfumantes.

Entre los ejemplos específicos de co-ingredientes de aromase pueden incluir, sin que constituyan limitación, los aromas naturales, aromas artificiales, especias, condimentos, y similares. Entre los co-ingredientes aromatizantes de ejemplo se incluyen aceites de aroma sintéticos y productos aromáticos y/o aceites aromatizantes, oleorresinas, esencias, destilados, y extractos derivados de plantas, hojas, flores, frutas, etc., y una combinación que comprende, como mínimo, uno de los anteriores.

Entre los aceites aromatizantes a título de ejemplo se incluyen aceite de menta verde, aceite de canela, aceite de gaulteria (salicilato de metilo), aceite de menta piperita, aceite de menta japonesa, aceite de clavo, aceite de laurel, aceite de anís, aceite de eucalipto, aceite de tomillo, aceite de hoja de cedro, aceite de nuez moscada, pimienta de Jamaica, aceite de salvia, macis, aceite de almendras amargas y aceite de casia; entre los agentes aromatizantes útiles se incluyen aromas artificiales, naturales y sintéticos de frutas tales como vainilla y aceites cítricos entre los que se incluyen aceite esencial de limón, naranja, lima, pomelo, yuzu, Sudachi, y esencias de frutas tales como manzana, pera, melocotón, uva, arándano, fresa, frambuesa, cereza, ciruela, ciruela claudia, pasas, cola, guaraná,

neroli, piña, albaricoque, plátano, melón, albaricoque, ciruela japonesa, cereza, frambuesa, mora, frutas tropicales, mango, mangostán, granada, papaya, etc. Entre los aromas adicionales de ejemplo impartidos por un agente aromatizante se incluyen aroma de leche, aroma a mantequilla, aroma a queso, aroma de crema, y aroma de yogur; aroma de vainilla; aromas de té o café, tales como aroma de té verde, aroma de té oolong, aroma de té, aroma de cacao, aroma de chocolate, y aroma de café; aromas de menta, tales como aroma de menta, aroma de menta verde, y aroma de menta japonesa; aromas picantes, tales como aroma asafétida, aroma de ajowan, aroma a anís, aroma a angélica, aroma de hinojo, aroma a pimienta de Jamaica, aroma de canela, aroma de manzanilla, aroma de mostaza, aroma de cardamomo, aroma de alcaravea, una aroma de comino, aroma a clavo, aroma de pimienta, aroma de cilantro, aroma de sasafrás, aroma salado, aroma de Zanthoxyli Fructus, aroma de perilla, aroma de bayas de enebro, aroma de jengibre, aroma de anís estrellado, aroma de rábano picante, aroma tomillo, aroma de estragón, aroma de eneldo, aroma de pimiento, aroma de nuez moscada, aroma de albahaca, aroma de mejorana, aroma de romero, aroma de laurel y aroma de wasabi (rábano picante japonés); aroma de fruto seco tal como aroma de almendra, aroma de avellana, aroma de nuez de macadamia, aroma de cacahuete, aroma de nuez pecana, aroma de pistacho, y aroma de nuez: aromas alcohólicos, tales como aroma de vino, aroma de whisky, aroma de coñac, aroma de ron, aroma de ginebra, y aroma de licor; aromas florales; y aromas vegetales, tales como aroma de cebolla, aroma de ajo, aroma de repollo, aroma de zanahoria, aroma de apio, aroma de setas, y aroma de tomate.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

65

Entre los co-ingredientes de aroma se pueden utilizar aldehídos y ésteres tales como acetato de cinamilo, cinamaldehído, dietilacetal citral, acetato de dihidrocarvilo, formiato de eugenilo 49, p-metilamisol y demás. Entre otros ejemplos de aromatizantes de aldehído se incluyen acetaldehído (manzana), benzaldehído (cereza, almendra), aldehído anísico (regaliz, anís), aldehído cinámico (canela), citral, es decir, alfa-citral (limón, lima), neral, es decir, beta-citral (limón, lima), decanal (naranja, limón), etil vainillina (vainilla, crema), heliótropo, es decir, piperonal (vainilla, crema), vainilla (vainilla, crema), alfa-amilo cinamaldehído (aromas frutales especiados), butiraldehído (mantequilla, queso), valeraldehído (mantequilla, queso), citronelal (modificador, muchos tipos), decanal (cítricos), aldehído C-8 (frutas cítricas), aldehído C-9 (cítricos), aldehído C-12 (cítricos), 2-etilbutiraldehído (bayas), hexenal, es decir, trans-2 (bayas), tolilaldehído (cereza, almendra), ver atraldehído (vainilla), 2,6-dimetil-5-heptenal, es decir, melonal (melón), 2,6-dimetiloctanal (fruta verde), y 2-dodecenal (cítricos, mandarina), y similares. Generalmente se puede utilizar cualquier aditivo aromatizante o alimentario tal como los descritos en Productos químicos utilizados en el procesamiento de alimentos ("Chemicals Used in Food Processing"), publicación 1274, páginas 63-258, por la Academia Nacional de Ciencias. Esta publicación se incorpora a la presente descripción por referencia.

El término "adyuvante", tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, significa un ingrediente que afecta al comportamiento de una composición distinto de su eficiencia hedónica. Por ejemplo, un adyuvante puede ser un ingrediente que actúa como una ayuda para el procesamiento de una composición o artículo que contiene una composición, o puede mejorar la manipulación o el almacenamiento de dicha composición o artículo. Además, podría ser un ingrediente que proporciona beneficios adicionales tales como proporcionar color o textura a una composición o artículo. Además podría ser un ingrediente que proporciona resistencia a la luz o estabilidad química a los uno o más ingredientes contenidos en la composición o artículo. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de adyuvantes utilizados en composiciones de perfume y aromatizantes no puede ser exhaustiva, pero tiene que ser mencionado que dichos ingredientes son bien conocidos para una persona experta en la técnica. Entre los ejemplos de adyuvantes se incluyen disolventes y codisolventes; surfactantes y emulsionantes; modificadores de viscosidad y reología; agentes espesantes y gelificantes; materiales de conservación; pigmentos y materiales colorantes; extendedores, cargas y agentes de refuerzo; estabilizantes contra los efectos perjudiciales del calor y la luz, agentes de carga, acidulantes, agentes tampón y antioxidantes.

Además, los compuestos de fórmula (I) se pueden utilizar en todos los sectores de la perfumería moderna y la tecnología de aromas para proporcionar o modificar positivamente el olor de una composición o artículo en el que se añade dicho compuesto (I). Por consiguiente, un artículo perfumado o aromatizado que comprende, como mínimo, un compuesto de la fórmula constituye otro aspecto de la presente invención.

La naturaleza y el tipo de los constituyentes del artículo no justifican una descripción más detallada en la presente memoria descriptiva, que en cualquier caso no sería exhaustiva, la persona experta es capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y de acuerdo a la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

Entre los ejemplos de artículos adecuados se incluyen productos de consumo que pueden incluir detergentes sólidos o líquidos y suavizantes de tejidos, así como todos los demás artículos comunes en perfumería, es decir, perfumes, colonias o lociones para después del afeitado, jabones perfumados, sales de ducha o de baño, espumas, aceites o geles, productos de higiene o productos para el cuidado del cabello, tales como champús, productos para el cuidado corporal, desodorantes o antitranspirantes, ambientadores y, además, preparaciones cosméticas. Como detergentes existen aplicaciones previstas, tales como composiciones detergentes o productos de limpieza para el lavado o para la limpieza de distintas superficies, tal como los destinados a la industria textil, tratamiento de platos o de superficies duras, bien si están destinados a utilización doméstica o bien industrial. Otros artículos perfumados son refrescantes de tejidos, aguas de planchado, papeles, trapos o blanqueadores.

Además, los productos de consumo pueden incluir cualquier composición sólida o líquida que se consume con al menos un motivo de alimentación y placer, o la intención que se mantenga en la boca durante un periodo de tiempo

antes de ser desechado. Una lista general amplia incluye, sin que constituya limitación, los productos alimenticios de todo tipo, productos de confitería, productos de panadería, productos de pastelería, productos lácteos y bebidas y productos de cuidado oral.

- Algunas de las bases de productos de consumo mencionados anteriormente pueden representar un medio agresivo para los compuestos de la fórmula (I), de modo que puede ser necesario proteger este último de la descomposición prematura, por ejemplo, mediante encapsulación.
- Las proporciones en las que los compuestos de fórmula (I) se pueden incorporar en los diversos artículos o composiciones mencionados anteriormente varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo a perfumar y del efecto organoléptico deseado así como de la naturaleza de los coingredientes en una base dada cuando los compuestos según la presente invención se mezclan con co-ingredientes perfumantes o aromatizantes, disolventes o aditivos utilizados de forma habitual en la técnica.
- Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumantes, las concentraciones típicas están en el orden de 0,01% a 3% en peso, o incluso más, de los compuestos de fórmula (I) en base al peso de la composición en la que se incorporan. Concentraciones más bajas que éstas, tales como en el orden de 0,0001% a 0,5% en peso, se pueden utilizar cuando estos compuestos se incorporan en artículos perfumados.
- 20 En el caso de composiciones aromatizantes, las concentraciones típicas están en el orden de 0,01% a 3% en peso, o incluso más, de los compuestos de fórmula (I) en base al peso de la composición en la que se incorporan. Concentraciones más bajas que éstas, tales como en el orden de 0,0001% a 0,05% en peso, se pueden utilizar cuando estos compuestos se incorporan en artículos aromatizados.
- 25 Ahora, a continuación, se describen una serie de ejemplos que sirven para ilustrar la presente invención.

Ejemplo 1

30

35

40

45

50

8-sec-butil-5,6,7,8-tetrahidroquinolina (GR-50-0572)

Se añadió gota a gota una solución de BuLi (6,8 ml, 1,6 M en hexano) a una solución fría (-78°C) de 5,6,7,8-tetrahidroquinolina (1,33 g, 10 mmol) en THF (20 ml).La mezcla se agitó durante 10 min a -78°C. Se añadió gota a gota bromuro de sec-butilo (1,51 g, 11 mmol).La mezcla se dejó atemperar hasta temperatura ambiente durante 1 h, a continuación se detuvo la reacción cuidadosamente con agua y se extrajo con MTBE (3 x 50 ml).Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua y solución saturada de cloruro sódico, se secaron (MgSO₄) y se concentraron a vacío. El residuo marrón se destiló bulbo a bulbo para proporcionar 1,69 g (89%) del compuesto del título como un aceite incoloro. Este es un procedimiento sintético general y los otros compuestos ejemplificados se realizaron de acuerdo con este procedimiento, debidamente modificado para emplear el agente de alquilación haluro de alquilo apropiado con el fin de agregar el grupo alquilo correcto en la posición 8.

Olor: herbáceo verde, ginseng americano, jengibre, hojas de tomate, guisantes de jardín: 2 isómeros en una relación de 4:6.

RMN de 1 H(300 MHz, CDCl₃): 8,42-8,38 (m, 1H), 7,30-7,27 (m, 1H), 6,98-6,94 (m, 1H), 3,05-2,45 (m, 4H), 2,05-1,85 (m, 2H), 1,68-1,52 (m, 2H), 1,51-1,28 (m, 1H), 1,10-0,097 (m, 4H (isómero AB)), 0,78 (t, J = 7,2 Hz, 3/2H (isómero A), 0,59 (d, J = 6,7 Hz, 3/2H (Isómero B)) ppm. RMN de 13 C (75 MHz, CDCl₃): 160,1, 160,0 (s), 146,8, 146,6 (d), 136,2 (d), 133,4, 133,2 (s), 120,3, 120,2 (d), 46,4, 44,3 (d), 37,5, 27,1 (d), 29,7, 29,6, 27,7, 24,6, 23,6, 22,5, 22,0, 21,8 (4t), 17,4, 14,1 (c), 12,5, 12,3 (c) ppm. CG/EM (IE): isómero principal 189 (M $^{+}$, 14), 174 (74), 160 (23), 146 (25), 133 (100), 117 (23), 77 (6), 39 (4).

5

10

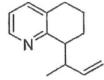
15

20

30

40

8-(But-3-en-2-il) 5,6,7,8-tetrahidroquinolina



Olor: herbáceo, metálico, verde y ginseng, afrutado.

Dos isómeros en una proporción de 8:2.

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃): 8,42-8,39 (m, 1H), 7,34-7,28 (m, 1H), 7,02-6,94 (m, 1H), 6,06-5,92 (m, 1H), 5,12-5,00 (m, 2H), 3,50-3,39 (m, 1H), 3,09-2,95 (m, 1H), 2,74-2,64 (m, 2H), 1,97-1,82 (m, 2H), 1,67-1,52 (m, 2H), 0,76 (t, J = 6,9 Hz, 3H) ppm. RMN de 13 C(75 MHz, CDCl₃) isómero principal: 158,9 (s), 146,8 (d), 143,6 (d), 136,4 (d), 133,4 (s), 120,6 (d), 113,1 (t), 45,1 (d), 39,3 (d), 29,6 (t), 23,3 (t), 21,9 (t), 13,0 (c) ppm.CG/EM (IE): 187 (M $^+$, 80), 172 (100), 158 (38), 144 (39), 132 (60), 117 (45), 103 (6), 91 (5), 77 (11), 65 (6), 51 (6), 39 (7).

Eiemplo 3

8-(But-2-enil) 5,6,7,8-tetrahidroquinolina

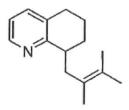
Olor: afrutado, terroso, azahar, verde y herbáceo.

25 Mezcla de isómeros (E, Z) en una relación de 9:1.

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃) isómero (E): 8,39 (d, J = 4,9 Hz, 1H), 7,30 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 6,98 (dd, J = 7,6, 4,9 Hz, 1H), 5,51-5,40 (m, 2H), 2,94-2,81 (m, 1H), 2,79-2,65 (m, 3H), 2,28-2,14 (m, 1H), 1,91-1,56 (m, 7H) ppm. RMN de 13 C (75 MHz, CDCl₃): 160,0 (s), 146,8 (d), 136,6 (d), 132,3 (s), 129,8 (d), 126,5 (d), 120,7 (d), 40,7 (d), 38,2 (t), 29,2 (t), 26,9 (t), 19,6 (t), 17,9 (c) ppm.CG/EM (IE): 187 (M † , 44), 172 (100), 158 (43), 144 (54), 132 (92), 117 (67), 103 (8), 91 (6), 77 (19), 65 (8), 51 (8), 39 (11).

Ejemplo 4

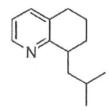
35 8-(2,3-Dimetilbut-2-enil) 5,6,7,8-tetrahidroquinolina



Olor: verde, floral, de tipo muguet, colonia con notas de petitgrain.

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃): 8,42-8,40 (m, 1H), 7,35-7,32 (m, 1H), 7,03-6,98 (m, 1H), 3,08-2,98 (m, 1H), 2,8-2,71 (m, 2H), 2,65-2,57 (m, 1H), 2,47-2,38 (m, 1H), 1,95-1,61 (m, 4H), 1,74, (s, 3H), 1,69 (s, 3H), 1,68 (s, 3H) ppm. CG/EM (IE):215 ($^{\text{M}^{+}}$, 38), 200 (38), 172 (39), 133 (100), 117 (25), 103 (4), 77 (7), 55 (10), 41 (9).

8-Isobutil-5, 6,7,8-tetrahidroquinolina



Olor: verde, herbácea, piracina, terroso y ginseng americano.

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): 8,32 (d, J = 4,5 Hz, 1H), 6,24 (d, J = 7,4 Hz, 1H), 6,92 (dd, J = 7,4, 4,5 Hz, 1H), 2,90-2,80 (m, 1H), 2,70-2,62 (m, 2H), 1,92-1,60 (m, 6H), 1,42-1,29 (m, 1H), 0,92 (d, J = 6,0 Hz, 3H), 0,87 (d, J = 6,0 Hz, 3H) ppm. RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 160,3 (s), 145,8 (d), 135,6 (d), 131,0 (s), 119,6 (d), 43,3 (t), 37,3 (d), 28.2 (t), 26,1 (t), 24.2 (d), 23,1 (c), 20,1 (c), 18,5 (t) ppm. CG/EM (IE): 189 (M⁺, 4), 174 (21), 160 (4), 146 (47), 133 (100), 118 (25), 103 (3), 91 (3), 77 (6), 65 (4), 39 (4).

15 Ejemplo 6

5

20

25

30

8-Isopropil-5,6,7,8-tetrahidroquinolina

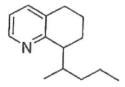


Olor: verde, hoja, fresco, alcanforado, toque de azahar y ginseng.

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃): 8,33 (d, J = 4,5 Hz, 1H), 7,23 (d, J-7,5 Hz, 1H), 6,91 (dd, J = 7,5, 4,5 Hz, 1H), 2,80-2,62 (m, 4H), 1,89-1,80 (m, 3H), 1,59-1,51 (m, 2H), 0,97 (d, J = 6,8 Hz, 3H), 0,58 (d, J = 6,8 Hz, 3H) ppm. 13 C-RMN (75 MHz, CDCl₃): 159,0 (s), 145,7 (d), 135,4 (d), 132,2 (s), 119,4 (d), 45,1 (d), 29,3 (d), 28,6 (t), 21,8 (t), 20,7 (t), 19,9 (c), 15,9 (c) ppm. CG/EM (IE):175 (M $^{+}$, 12), 160 (15), 147 (8),132 (100), 117 (23), 103 (4), 91 (4), 77 (8), 65 (5), 51 (5), 39 (6).

Ejemplo 7

8-(Pentan-2-il)-5,6,7,8-tetrahidroquinolina

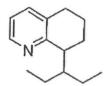


35 Olor: verde, hoja de tomate, herbáceo, ginseng americano y de tipo piracina

Dos isómeros en una proporción de (1:1).

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): 8,42-8,39 (m, 1H), 7,32-7,29 (m, 1H), 7,00-6,96 (m, 1H), 2,98-2,84 (m, 1H), 2,78-2,58 (m, 3H), 2,01-1,87 (m, 2H), 1,69-1,53 (m, 2H), 1,48-1,23 (m, 2H), 1,13-0,90 (m, 1H), 1,02, 0,59 (2t, J = 7,9 Hz, 3H), 0,95, 0,76 (2t, J = 7,0 Hz, 3H) ppm. RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 160,2, 160,0 (s), 146,8, 146,7 (d), 136,3 (d), 133,4, 133,2 (s), 120,3, 120,2 (d), 46,5, 44,6 (d), 37,5, 34,3 (t), 35,4, 35,1 (d), 29,7 (t), 23,6, 22,6 (t), 22,1, 21,9 (t), 21,0, 20,9 (t), 18,0, 14,3 (c), 14,5 (c) ppm. CG/EM (IE): 203 (M⁺, 7), 188 (70), 174 (25), 160 (18), 146 (8), 133 (100), 117 (21), 103 (2), 91 (2), 77 (4), 65 (2), 29 (2).

8-(Pentan-3-il)-5,6,7,8-tetrahidroquinolina



Olor: verde, herbáceo, ginseng y de tipo piracina, frutal, cítrico y terroso

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃): 8,41 (d, J = 4,1 Hz, 1H), 7,30 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 6,98 (dd, J = 7,6, 4,1 Hz, 1H), 3,11-3,01 (m, 1H), 2,75-2,65 (m, 2H), 2,38-2,28 (m, 1H), 2,00-1,88 (m, 2H), 1,66-1,49 (m, 3H), 1,36-1,21 (m, 1H), 1,13-0,92 (m, 2H), 1,00 (t, J = 7,5 Hz, 3H), 0,72 (t, J = 7,5 Hz, 3H) ppm. RMN de 13 C (75 MHz, CDCl₃): 60,6 (s), 146,7 (d), 136,2 (d), 133,5 (s), 120,2 (d), 44,2 (d), 42,5 (d), 29,8 (t), 24,2 (t), 23,4 (t), 23,3 (t), 22,1 (t), 12,8 (c), 12,3 (c) ppm. CG/EM (IE): 203 (M $^{+}$, 7), 188 (72), 174 (22), 160 (20), 146 (9), 133 (100), 117 (25), 103 (2), 77 (5), 65 (3), 39 (3).

15 Ejemplo 9

5

10

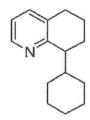
20

25

30

40

8-ciclohexil-5, 6,7,8-tetrahidroquinolina

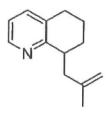


Olor: verde, herbáceo, de tipo judía verde, azahar, petitgrain

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃): 8,41 (d, J = 4,7 Hz, 1H), 7,31 (d, J = 7,5 Hz, 1H), 6,98 (dd, J = 7,5, 4,7 Hz, 1H), 2,86-2,80 (m, 1H), 2,73-2,65 (m, 2H), 2,39-2,30 (m, 1H), 1,95-1,87 (m, 2H), 1,78-1,59 (m, 6H), 1,44-0,96 (m, 6H) ppm. RMN de 13 C (75 MHz, CDCl₃): 159,9 (s), 146,7 (d), 136,3 (d), 133,2 (s), 120,3 (d), 45.9 (d), 41.4 (d), 31.6 (t), 29,5 (t), 27,7 (t), 27,0 (t), 26,8 (t), 26,7 (t), 24,1 (t), 21,6 (t) ppm. CG/EM (IE):215 (M $^{+}$, 8), 187 (6), 172 (11), 158 (5), 144 (6), 133 (100), 117 (12), 77 (4), 55 (4), 41 (4).

Ejemplo 10

8-(2-metalilo) 5,6,7,8-tetrahidroguinolina



35 Olor: afrutado, terroso, flor de azahar, verde y herbáceo

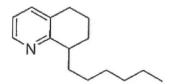
RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃): 8,40 (d, J = 4,7 Hz, 1H), 7,33 (d, J-7,5 Hz, 1H), 7,00 (dd, J = 7,5, 4,7 Hz, 1H), 4,81 (s, 1H), 4,73 (s, 1H), 3,9-3,1 (m, 1H), 2,84 (dd ancho, J = 13,6, 3,6 Hz, 1H), 2,68-2,72 (m, 2H), 2,18 (dd, J = 13,6, 11,5 Hz, 1H), 1,90-1,66 (m, 4H), 1,80 (s, 3H) ppm. RMN de 13 C (75 MHz, CDCl₃): 160,2 (s), 146,9 (d), 144,4 (s), 136,6 (d), 132,2 (s), 120,8 (d), 112,1 (t), 43,6 (t), 38,1 (d), 29,2 (t), 26,3 (t), 21,7 (c), 19,2 (t) ppm. CG/EM (IE): 187 (M † , 83), 186 (100), 172 (81), 159 (46), 144 (45), 130 (59), 117 (58), 103 (8), 91 (7), 77 (17), 65 (10), 51 (8), 39 (12).

5

15

35

8-hexil-5, 6,7,8-tetrahidroquinolina

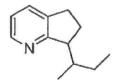


Olor: verde, hojas, afrutado y de tipo petitgrain, intenso.

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl3): 8,39 (d, J = 4,7 Hz, 1H), 7,31 (d, J = 7,5 Hz, 1H), 6,98 (dd, J = 7,5, 4,7 Hz, 1H), 2,89-2,78 (m, 1H), 2,77-2,69 (m, 2H), 2.5-1.25 (m, 14H), 0,88 (t, J ~ 6,8 Hz, 3H) ppm. RMN de 13 C (75 MHz, CDCl3): 160,9 (s), 146,8 (d), 136,5 (d), 132,0 (s), 120,6 (d), 40.7 (d), 35,3 (t), 31,9 (t), 29,5 (t), 29,2 (t), 27,4 (t), 27,3 (t), 22,6 (t), 19,7 (t), 14,0 (c) ppm. CG/EM (IE): 217 (M $^{+}$, 9), 188 (2), 160 (13), 146 (32), 133 (100), 118 (13), 103 (1), 77 (2), 39 (1).

Ejemplo 12

7-sec-butil-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina



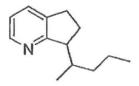
20 Olor: verde, hojas con nota de guisante, afrutado, ligeramente alcanforado.

2 isómeros en una proporción de 1:1

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃): 8,31 (s ancho, 1H), 7,40-7,37 (m, 1H), 6,95-6,91 (m, 1H), 3,26-3,09 (m, 1H), 2,87-2,74 (m, 2H), 2,19-1,75 (m, 3H), 1,47-0,98 (m, 2H), 0,90, 0,59 (2d, J = 6,8 Hz, 3H), 0,92, 0,78 (2t, J = 7,4 Hz, 3H) ppm.CG/EM (IE): 175 (M^{+} , 2), 160 (4), 146 (13), 30 (7), 119 (100), 91 (10), 77 (3), 65 (5), 39 (5).

Ejemplo 13

30 7-(Pentan-2-il)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

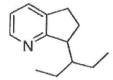


Olor, verde, herbáceo, aromático, floral (lirio del valle), débil en ginseng y de tipo piracina.

Mezcla de 2 isómeros en una proporción de 1:1.

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): 8,38 (s ancho), 7,47-7,45 (m, 1H), 7,03-6,99 (m, 1H), 3,31-3,24, 3,21-3,14 (2m, 1 H), 2,95-2,76 (m, 2H), 2,40-1,83 (m, 3H), 1,48-1,07 (m, 4H), 1,00, 0,65 (2d, J = 7,0 Hz, 3H), 0,94, 0,82 (2t, J = 7,0 Hz, 3H) ppm. RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 167,2, 167,0 (s), 147,5, 147,4 (d), 137,5, 137,4 (s), 131,8, 131,7 (d), 120,8 (d), 51,2, 49,6 (d), 37,9, 34,4 (t), 35.5, 34,4 (d), 29,4 (t), 25,1, 23,3 (t), 20,7, 20,6 (t), 17,8, 14,3 (c), 14,3 (c) ppm. CG/EM (IE):189 (M[†], 5), 174 (5), 160 (3), 146 (26), 119 (100), 91 (9), 77 (2), 65 (3), 39 (3).

7-(pentan-3-il)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina



Olor: verde, hoja de tomate, aromático, herbáceo, floral (lirio del valle), débil en ginseng y de tipo piracina.

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): 8,38 (d, J = 4,9 Hz, 1H), 7,44 (d, J = 7,1 Hz, 1H), 6,99 (dd, J = 7,1, 4,9 Hz, 1H), 3,42-3,36 (m, 1H), 2,94-2,76 (m, 2H), 2,17-2,5 (m, 1H), 1,99-1,81 (m, 2H), 1,68-1,54 (m, 1H), 1,37-1,23 (m, 1H), 1,15-1,6 (m, 2H), 1,00 (t, J = 7,5 Hz, 3H), 0,81 (t, J = 7,5 Hz, 3H) ppm. RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 167,6 (s), 147,5 (d), 137,5 (s), 131,7 (d), 120,8 (d), 47,5 (d), 43,7 (d), 29,4 (t), 24,5 (t), 24,1 (t), 22,6 (t), 12,4 (c), 12,1 (c) ppm. CG/EM (IE): 189 (M⁺, 2), 160 (23), 132 (4), 119 (100), 91 (4), 77 (1), 65 (2), 39 (2).

15 Ejemplo 15

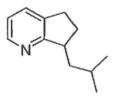
5

20

25

30

7-(2-metalilo)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

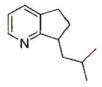


Olor: verde, flor de naranja (neroli), picante.

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃): 8,37 (d, J = 4,9 Hz, 1H), 7,47 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,02 (dd, J = 7,9, 4,9 Hz, 1H), 4,80 (s, 1H), 4,76 (s, 1H), 3,38-3,28 (m, 1H), 2,95-2,77 (m, 3H), 2,32-2,21 (m, 1H), 2,05 (dd, J = 14,0, 11,2 Hz, 1H), 1,83-1,71 (m, 1H), 1,80 (s, 3H) ppm. RMN de 13 C (75 MHz, CDCl3): 167,4 (s), 147.52 (d), 144,4 (s), 136,7 (s), 132,1 (d), 121,2 (d), 111,4 (t), 43,5 (d), 42.2 (t), 29,3 (t), 28,8 (t), 22,4 (c) ppm. CG/EM (IE):173 (M $^{+}$, 62), 172 (77), 158 (50), 144 (10), 132 (32), 118 (100), 91 (25), 77 (7), 65 (9), 51 (5), 39 (10).

Ejemplo 16

7-Isobutil-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina



35 Olor: verde, terroso, ginseng.

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃): 8,36 (d, J = 4,9 Hz, 1H), 7,47 (d, J = 7,3 Hz, 1H), 7,01 (dd, J = 4,9, 7,3 Hz, 1H), 3,23-3,13 (m, 1H), 2,96-2,77 (m, 2H), 2,40-2,29 (m, 1H), 1,98-1,64 (m, 3H), 1,38-1,29 (m, 1H), 0,9 (d, J = 6,4 Hz, 3H), 0,8 (d, J = 6,4 Hz, 3H) ppm. CG/EM (IE): 175 (M $^{+}$, 4), 160 (7), 132 (61), 118 (110), 107 (3), 91 (10), 77 (5), 65 (5), 39 (6).

5

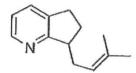
20

25

30

40

7-(3-Metilbut-2-enil)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

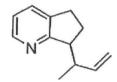


Olor: verde, hojas, floral, flor de naranja, petitgrain.

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): 8,37 (d, J = 4,9 Hz, 1H), 7,47 (d, J = 7,4 Hz, 1H), 7,02 (dd, J = 7,4, 4,9 Hz, 1H), 5.22-5,17 (m, 1H), 3.22-3.12 (m, 1H), 3,03-2,66 (m, 3H), 3,32-2,09 (m, 2H), 1,82-1,69 (m, 1H), 1,70 (s, 3H), 1,62 (s, 3H) ppm. CG/EM (IE):187 (M⁺, 18), 172 (37), 144 (7), 130 (8), 118 (100), 91 (12), 69 (6), 41 (11).

Ejemplo 18

7-(But-3-en-2-il)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina



Olor: verde, herbáceo, frutal, ginseng y de tipo piracina.

Dos isómeros en una proporción de 2:8.

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃) isómero principal: 8,39 (d, J = 4,2 Hz, 1H), 7,47 (d, J = 7,4 Hz, 1H), 7,02 (dd, J = 7,4,4,2 Hz, 1H), 5,92 (ddd, J = 17,4, 10,4, 6,6 Hz, 1H), 5,08 (d, J = 17,4 Hz, 1H), 5,02 (d, J = 10,4 Hz, 1H), 3,36-3,30 (m, 1H), 3,04-2,79 (m, 3H), 2,19-2,6 {m, 1H}, 1,97-1,85 (m, 1H), 0,86 (d, J = 6,8 Hz, 3H) ppm. RMN de 13 C (75 MHz, CDCl₃): 166,2 (s), 147,6 (d), 143,0 (d), 137,6 (s), 132,0 (d), 113,2 (t), 49,8 (d), 39,6 (d), 29,4 (t), 24,3 (t), 13,9 (c) ppm. CG/EM (IE): 173 (M $^{+}$, 24), 172 (24), 158 (53), 118 (100), 91 (20), 77 (5), 65 (7), 51 (4), 39 (7).

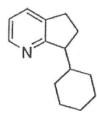
Ejemplo 19

7-pentil-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

35 Olor: verde, floral, piracina, de tipo jacinto, intenso.

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃): 8,36 (d, J = 4,5 Hz, 1H), 7,47 (d, J = 7,3 Hz, 1H), 7,01 (dd, J = 0,3 y, 4,5 Hz, 1H), 3.15-3.5 (m, 1H), 2,96-2,77 (m, 2H), 2,39-2,27 (m, 1H), 2,14-1,98 (m, 1H), 1,79-1,67 (m, 1H), 1,50-1,29 (m, 7H), 0,89 (t, J = 6,9 Hz, 3H) ppm. RMN de 13 C (75 MHz, CDCl₃): 168,0 (s), 147,4 (d), 136,8 (s), 132,0 (d), 121,0 (d), 45,5 (d), 33,8 (t), 32,0 (t), 30,0 (t), 29,1 (t), 27,2 (t), 22,6 (t), 14,1 (c) ppm. CG/EM (IE):189 (M $^{+}$, 7), 132 (45), 119 (100), 91 (8), 77 (3), 65 (3), 39 (3).

7-Ciclohexil-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina



Olor: verde, herbáceo, judías verdes, de tipo petitgrain.

RMN de 1 H (300 MHz, CDCl₃): 8,28 (d, J = 4,9 Hz, 1H), 7,34 (d, J = 7,5 Hz, 1H), 6,89 (dd, J = 7,5, 4,9 Hz, 1H), 3,03-2,97 (m, 1H), 2,83-2,65 (m, 2H), 2,09-1,79 (m, 3H), 1,73-1,55 (m, 4H), 1,30-0,91 (m, 6H) ppm. RMN de 13 C (75 MHz, CDCl₃): 166,9 (s), 147,4 (d), 137,3 (s), 131,7 (d), 120,8 (d), 50,9 (d), 40,8 (d), 31,7 (t), 29,5 (t), 27,9 (t), 26,7 (t), 26,6 (t), 26,4 (t), 25,1 (t) ppm. CG/EM (IE): 200 (M $^{-1}$, 1), 158 (3), 130 (3), 119 (100), 91 (6), 77 (2), 55 (4), 41 (4).

Ejemplo 21

15

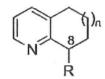
5

Una aplicación de perfume picante orgánico, de jengibre en la que 8-sec-butil-5,6,7,8-tetrahidroquinolina realza el carácter cítrico, da frescura y crea un aspecto verde natural.

Acetato de bencilo	25,00
Acetato de bornilo	8,00
Acetato de feniletilo	2,00
Alcohol fenoxietílico	45,00
Alcohol feniletílico	82,00
Aldehído ciclamen	20,00
Ambrofix	3,00
Esencia de bergamota	200,00
Esencia de bergamota de Italia	100,00
Citral lemarome	5,00
Esencia de limón de Italia Orpur	100,00
Citronelol extra	52,00
Cosmona	4,00
Cumarina	15,50
Gamma-decalactona	5,00
Dipropilen glicol	27,00
Etil linalol	50,00
Eucaliptol	2,00
Eugenol puro	5,00
Galaxólido	100,00
Extracto de jengibre púrpura Orpur	70,00
Raíz de jengibre fresco cortado	1,50
Hediona	200,00
Heliotropina	5,00
Isorealdeína 70	20,00
Cis-jasmona	1,00
Miel Blanc2/20	4,00
Opalal	50,00
Esencia de naranja de Brasil	20,00
Peche puro al 10% en DPG	5,00
Rajanol súper	8,00
Terpineol puro	10,00
8-sec-Butil-5, 6,7,8-tetrahidroquinolina	5,00
Total	1,250,00
	,,

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un compuesto de fórmula (I)



Fórmula (I)

en la que n = 0,1, 2,3 y

5

10

R = sustituyentes alquilo, alquenilo y cicloalquilo C2-C6 lineales y ramificados como ingrediente de aroma o de fragancia.

2. Utilización, según la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula (I) se selecciona entre el grupo que comprende

8-Sec-butil-5,6,7,8-tetrahidroquinolina

8-(Pentan-2-il) 5,6,7,8-tetrahidroquinolina

8-(Pentan-3-il)-5,6,7,8-tetrahidroquinolina

20 7-sec-Butil-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

7-(Pentan-2-il)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

7-(Pentan-3-il)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

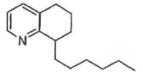
7-(3-Metilbut-2-enil)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

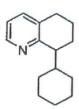
25 3. Composición de fragancia o de aroma o un artículo aromatizado o perfumado que comprende un compuesto de fórmula (I).

4. Procedimiento para proporcionar, aumentar, mejorar o modificar las propiedades hedónicas de una composición perfumante o de un artículo perfumado, o de una composición de aroma o artículo aromatizado, que comprende añadir a dicha composición o artículo un compuesto de fórmula (I).

5. Compuesto de fórmula (I) con la condición de que dicho compuesto no es







35

40

30

6. Compuesto, según la reivindicación 5, seleccionado del grupo que comprende

8-sec-Butil-5,6,7,8-tetrahidroquinolina

8-(Pentan-2-il)-5,6,7,8-tetrahidroquinolina

8-(Pentan-3-il) 5,6,7,8-tetrahidroquinolina

7-sec-Butil-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

7-(Pentan-2-il)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

7-(Pentan-3-il)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina

7-(3-Metilbut-2-enil)-6,7-dihidro-5H-ciclopenta[b]piridina