(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 525 923**

(51) Int. Cl.:

C07C 49/557 (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: **23.01.2012** **E 12700506 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014** **EP 2675781**

(54) Título: **Ingrediente perfumante de la familia galbanum**

(30) Prioridad:

17.02.2011 EP 11154754

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.01.2015

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BIRKBECK, ANTHONY A.

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 923 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

Ingrediente perfumante de la familia galbanum

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se refiere a 1-(5-etil-5-metil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona y a su uso como ingrediente perfumante. Por otra parte, la presente invención comprende el compuesto de la invención como parte de una composición perfumante o de un producto de consumo perfumante.

Técnica anterior

El aceite de gálbano es un ingrediente perfumante natural muy apreciado por los perfumistas por su carácter verde. Sin embargo, su uso está limitado por un alto coste. La industria de la perfumería ha estado buscando y aún busca sustitutos sintéticos que tengan un olor tan cercano como sea posible y que sean tan sustantivos como sea posible. Por el término “sustantivo” se entiende la fuerza y el rendimiento olfativo de una nota de olor durante un período de tiempo definido.

Aunque, hasta donde sabemos, el compuesto de la invención es novedoso, en aras de la presente invención, son de interés dos documentos de la técnica anterior:

- el documento US 4147672 divulga ingredientes perfumantes que tienen notas verdes, herbales y frutales y reminiscencias del aceite de gálbano y define una fórmula general muy amplia que incluye el presente compuesto. Sin embargo, los compuestos preferidos divulgados en el presente documento son todos los compuestos gem-dimetilo, 3,4-dimetilo o 3,3,4-trimetilo y además no se menciona nada acerca de la sustantividad.

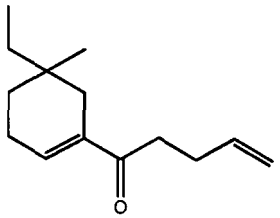
El mejor producto correspondiente a dicha patente se comercializa con la marca comercial Neobutenone® alfa (1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona; vendido por Firmenich S.A.) y se describe como que tiene un olor verde-metálico, frutal (piña tropical) y floral (jacinto) evocador de gálbano.

- el documento EP 913383 divulga ingredientes perfumantes que tienen un olor verde fresco, metálico, a verde-gálbano y a piña tropical, evocador de aceite de gálbano. Dicho documento especifica claramente que la sustitución del grupo gem-dimetilo de Neobutenone® alfa con un anillo espiro “mejora notablemente la sustantividad del producto sin cambiar la percepción y el tipo de olor”.

El mejor producto correspondiente a dicha patente se comercializa con la marca comercial Spirogalbanone® (1-espiro(4,5)-7/6-decen-7-il-4-penten-1-ona; vendido por Givaudan S.A.) y se describe como que tiene una nota potente, de gálbano verde sustantiva combinada con facetas frutales (piña tropical).

Descripción de la invención

Los autores de la presente invención han descubierto ahora sorprendentemente que un compuesto de fórmula



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

puede utilizarse como ingrediente perfumante, por ejemplo para impartir notas de olor del tipo de gálbano.

Por motivos de claridad, por la expresión “cualquiera de sus enantiómeros”, se entiende el significado normal entendido por una persona experta en la técnica, por ejemplo que el compuesto de la invención puede ser un enantiómero puro o racemato.

El aspecto particularmente sorprendente de la presente invención es que el compuesto (I) posee propiedades organolépticas sorprendentes en el sentido de que combina un perfil de olor mejorado con una sustantividad mejorada a pesar de tener una estructura claramente descrita como desfavorable para tales propiedades.

Se ha encontrado sorprendentemente, que 1-(5-etil-5-metil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona tiene un olor superior y una sustantividad superior en comparación con los ingredientes de la técnica anterior citados anteriormente.

El olor del compuesto de la invención se describe como una nota verde compleja, de gálbano metálico con un

aspecto terroso elegante, pirazínico que recuerda al aspecto terroso del higo.

El carácter olfativo total del compuesto de la invención, cuando se compara con el de Neobutenone® alfa o Spirogalbanone®, aparece claramente que es el olor más cercano con respecto al aceite de gálbano.

En particular, 1-(5-etil-5-metil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona se distingue en sí misma de Neobutenone® alfa por tener una nota verde más compleja, más terrosa, pesada, mientras que Neobutenone® alfa posee una nota verde significativamente más herbal y fresca. 1-(5-etil-5-metil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona se distingue en sí misma de Spirogalbanone® por carecer del carácter de glucolato típico, dulce verde de piña tropical de la última, así como por carecer del aspecto graso de Spirogalbanone®.

En otras palabras, 1-(5-etil-5-metil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona se caracteriza por un carácter muy cercano a gálbano, del tipo pirazina terroso, mientras que Neobutenone® alfa se desvía de dicho carácter de gálbano por tener una nota más fresca y ácida y Spirogalbanone® se desvía de dicho carácter de gálbano por tener una nota frutal, dulce.

Además y aún más sorprendentemente, 1-(5-etil-5-metil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona no solo posee un carácter específico que la distingue de en si misma de los productos de la técnica anterior, sino que también posee una sustantividad mejorada significativamente, como se muestra en los ejemplos. De hecho, un grupo de expertos de diez perfumistas, utilizando procedimientos estándares, calificaron el compuesto de la invención como que tiene una sustantividad muy por encima de la de su análogo más cercano Neobutenone® alfa y significativamente mayor que la de Spirogalbanone®.

La presente invención satisface la necesidad anteriormente mencionada de la industria de la perfumería proporcionando un compuesto nuevo que muestra una semejanza a gálbano mejorada y una sustantividad mejorada teniendo mientras una estructura claramente descrita en la técnica anterior como desfavorable para tal fin.

Como se mencionó 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, aumentar, mejorar o modificar las propiedades de olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, procedimiento que comprende añadir a la composición o artículo una cantidad eficaz de por lo menos un compuesto de fórmula (I). Por “uso de un compuesto de fórmula (I)” tiene que ser entendido aquí también el uso de cualquier composición que contenga un compuesto (I) y que pueda emplearse ventajosamente en la industria de perfumería.

Dichas composiciones, que de hecho se pueden emplear ventajosamente como ingredientes perfumantes, son también un objeto de la presente invención.

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

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

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

iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

Por “vehículo de perfumería” los autores de la presente invención quieren decir aquí un material que es prácticamente neutro desde un punto de vista de perfumería, es decir, que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes. Dicho vehículo puede ser un líquido o un sólido.

Como vehículo líquido cabe citar, como ejemplos no limitantes, un sistema emulsionante, en este caso, un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente usado comúnmente en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de disolventes comúnmente utilizados en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, uno puede citar como ejemplo no limitante disolventes tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los más comúnmente utilizados. Para las composiciones que comprenden tanto un vehículo de perfumería como una base de perfumería, otros vehículos de perfumería apropiados que los especificados anteriormente, pueden ser también etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como las conocidas por la marca comercial Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres de éteres de glicol tales como los conocidos por la marca comercial Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

Como vehículo sólido cabe citar, como ejemplos no limitantes, gomas absorbentes o polímeros absorbentes, o aún materiales encapsulantes. Ejemplos de tales materiales pueden comprender materiales de formación de paredes y materiales de plastificación, tales como mono, di-o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, proteínas o pectinas, o aún los materiales citados en textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloids: Stabilisatoren, Dickungs-und Gehermittel en Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualitat, Behr VerlagGmbH & Co., Hamburgo, 1996. La encapsulación es un procedimiento bien conocido por una persona experimentada en la técnica

y se puede realizar, por ejemplo, usando técnicas tales como secado por pulverización, aglomeración o incluso extrusión; o consiste en una encapsulación de revestimiento, incluyendo coacervación y técnicas de coacervación complejas.

Por “base de perfumería” los autores de la presente invención quieren decir aquí una composición que comprende por lo menos un coingrediente perfumante.

Dicho coingrediente perfumante no es de fórmula (I). Además, por “co-ingrediente perfumante” se entiende aquí un compuesto, que se utiliza en una preparación perfumante o en una composición para impartir un efecto hedónico. En otras palabras un co-ingrediente tal, para considerarse que es un co-ingrediente perfumante, debe reconocerse por una persona experimentada en la técnica como capaz de impartir o modificar de una manera positiva o agradable el olor de una composición y no solo como que tiene un olor.

La naturaleza y el tipo de los co-ingredientes perfumantes presentes en la base no justifican una descripción más detallada aquí, que en cualquier caso no sería exhaustiva, siendo la persona experta capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y de acuerdo con el uso o aplicación deseado y con 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 nitrogenados o sulfurosos y aceites esenciales y dichos coingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos co-ingredientes se enumeran en cualquier caso en textos de referencia tales como el libro S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, Nueva Jersey, EE.UU., o sus versiones más recientes, o en otros trabajos de naturaleza similar, así como en la bibliografía de patentes abundante en el campo de la perfumería. También se entiende que dichos co-ingredientes pueden ser también compuestos conocidos por liberar de una manera controlada diversos tipos de compuestos perfumantes.

Por “adyuvante de perfumería” los autores de la presente invención quieren decir aquí un ingrediente capaz de impartir un beneficio añadido adicional tal como un color, una resistencia a la luz particular, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de adyuvante comúnmente usado en bases perfumantes no puede ser exhaustiva, pero tiene que mencionarse que dichos ingredientes son bien conocidos para una persona experimentada en la técnica.

Una composición de la invención que consiste en al menos un compuesto de fórmula (I) y por lo menos un vehículo de perfumería representa una realización particular de la invención así como una composición perfumante que comprende por lo menos un compuesto de fórmula (I), por lo menos un vehículo de perfumería, por lo menos una base de perfumería y opcionalmente por lo menos un adyuvante de perfumería.

Es útil mencionar aquí que la posibilidad de tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de un compuesto de fórmula (I) es importante ya que permite al perfumista preparar combinaciones, perfumes, que poseen la tonalidad de olor de varios compuestos de la invención, creando así nuevas herramientas para su trabajo.

En aras de la claridad, también se entiende que cualquier mezcla resultante directamente de una síntesis química, por ejemplo, un medio de reacción sin una purificación apropiada, en la que el compuesto de la invención estaría involucrado como un producto de partida, intermedio o final no podría ser considerada como una composición perfumante de acuerdo con la invención en la medida en que dicha mezcla no proporciona el compuesto de la invención en una forma apropiada para perfumería.

Además, el compuesto de la invención también se puede utilizar ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, en este caso, perfumería fina o funcional, para impartir positivamente o modificar positivamente el olor de un producto de consumo en el que se añade el compuesto (I). Por lo tanto, un producto de consumo perfumante que comprende:

i) como ingrediente perfumante, por lo menos un compuesto de fórmula (I), según se define anteriormente y

ii) una base de consumo de perfumería;

es también un objeto de la presente invención.

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

En aras de la claridad, debe mencionarse que, por “producto de consumo perfumante” se quiere decir un producto de consumo que se espera que distribuya por lo menos un efecto perfumante, en otras palabras, es un producto de consumo perfumado. En aras de la claridad, debe mencionarse que, por “base de consumo de perfumería” los autores de la presente invención quieren decir aquí la formulación funcional, así como agentes beneficiosos opcionalmente adicionales, que corresponden a un producto de consumo que es compatible con los ingredientes perfumantes y se espera que distribuya un olor agradable a la superficie a la que se aplica (por ejemplo, piel, cabello, textiles, o superficie de hogar). En otras palabras, un producto de consumo perfumante de acuerdo con la invención comprende la formulación funcional, así como agentes beneficiosos opcionalmente adicionales, que corresponden al producto de consumo deseado, por ejemplo un detergente o un ambientador y una cantidad eficaz

olfativa de por lo menos un compuesto de la invención.

La naturaleza y el tipo de constituyentes de la base de consumo de perfumería no justifican una descripción más detallada aquí, que en cualquier caso no sería exhaustiva, la persona experimentada en la técnica es capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

Ejemplos no limitantes de base de consumo de perfumería adecuada pueden ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia o una loción para después afeitar, un producto para el cuidado de telas, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante de telas, un refrescante de telas, un agua de planchado, un papel, o un blanqueador; un producto de cuidado corporal, tal como un producto de cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación de colorante o un aerosol para el cabello), una preparación cosmética (por ejemplo, una crema evanescente o un desodorante o antitranspirante), o un producto de cuidado de la piel (por ejemplo, un jabón perfumado, espuma de ducha o baño, aceite o gel, o un producto de higiene); un producto de cuidado del aire, tal como un ambientador de aire o un ambientador de aire en polvo “listo para usar”; o un producto de cuidado del hogar, tal como una toallita húmeda, un detergente para lavar platos o detergente para superficies duras.

Algunas de las bases de productos de consumo mencionadas anteriormente pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de modo que puede ser necesario proteger al último de la descomposición prematura, por ejemplo por encapsulación o por unión química a otro producto químico que sea adecuado para liberar el ingrediente de la invención tras un estímulo externo apropiado, tal como una 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 mencionados anteriormente varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo a perfumarse y del efecto organoléptico deseado así como de la naturaleza de los co-ingredientes en una base dada cuando los compuestos de acuerdo con la invención se mezclan con co-ingredientes perfumantes, disolventes o aditivos comúnmente utilizados en la técnica.

Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden del 0,001 % hasta el 10 % en peso, o incluso más, de los compuestos de la invención en base al peso de la composición en la que se incorporan. Las concentraciones más bajas que estas, tales como del orden del 0,01 % hasta el 5 % en peso, se pueden utilizar cuando estos compuestos se incorporan en artículos perfumados, siendo el porcentaje relativo al peso del artículo.

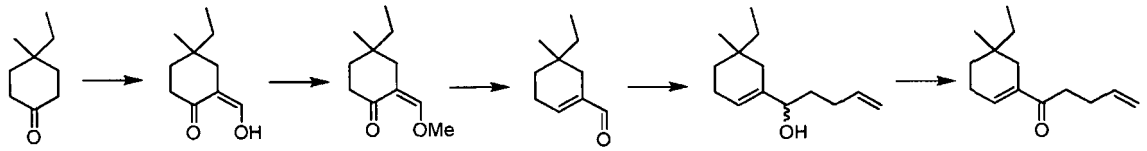
Los compuestos de la invención se pueden preparar de acuerdo con un procedimiento como se describe en los Ejemplos.

Ejemplos

La invención se describirá ahora en más detalle por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados (°C); los datos espectrales de RMN se registraron en $CDCl_3$ (si no se indica lo contrario) con una máquina de 360 o 400 MHz para ^1H y ^{13}C, los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto a TMS como estándar, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

Ejemplo 1

Síntesis del compuesto de fórmula (I)



Etapa 1:

A una solución agitada mecánicamente de formiato de etilo (65 g, 878 mmol) en éter seco (200 ml) enfriado a 5 ºC se añadió metóxido de sodio sólido (46 g, 852 mmol) en pequeñas porciones manteniendo la temperatura <10 °C a través de la adición. Una solución de 4-etil-4-metil-ciclohexanona (preparación: J. Org Chem., 2001, 66, 733) (85 g, 607 mmol) en éter seco (400 ml) se añadió lentamente gota a gota durante 1 hora. Se añadió una porción adicional de éter seco (100 ml). Después de 3 horas a temperatura ambiente, se añadió lentamente gota a gota ácido acético (25 ml) y después la mezcla de reacción se vertió sobre una mezcla de hielo/agua, se extrajo con éter (2 x), se lavó la fase orgánica combinada con bicarbonato de sodio (2 x), salmuera, se secó sobre Na_2SO_4, se filtró y los disolventes se eliminaron al vacío. La cetona de formilo en bruto se destiló a 30 pascales (0,3 mbar) a 47-49 °C para dar la cetona de formilo deseada, 75,9 g.

RMN de ^{13}C: 187,1 (CH), 185,2 (c), 107 (c), 35,2 (CH_2), 32,7 (CH_2), 32,0 (c), 31,6 (CH_2), 28,6 (CH_3), 23,4 (CH_3), 8,0 (CH_3).

Etapas 2 y 3:

pTSA (1,5 g, cat.) se añadió en una porción a una solución bien agitada del enol obtenido en la etapa 1 (75 g, 446 mmol), metanol (150 ml) y ortoformiato de trimetilo (66 g). La mezcla de reacción se agitó durante otros 30 minutos a temperatura ambiente, después se vertió en $NaHCO_3$ saturado, se extrajo con éter, se lavó la fase orgánica con salmuera (3 x), se secó sobre Na_2SO_4, se filtró y los disolventes se eliminaron al vacío. El residuo se purificó adicionalmente mediante la columna de destilación Vigreux a 24 pascales (0,24 mbar) a 84-94 °C para dar el éter enólico 43,7 g, al 54 % que se utilizó directamente en la siguiente etapa sin purificación adicional.

Una solución de éter enólico (47,7 g, 260 mmol) en éter seco (300 ml) se añadió lentamente gota a gota a una suspensión agitada mecánicamente de $LiAlH_4$ (5,5 g, 144,7 mmol) en éter seco (200 ml) a temperatura ambiente. La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante la noche, después se enfrió a 5 °C en un baño de hielo y se añadió agua (5,5 ml) con mucha cautela gota a gota, reacción exotérmica vigorosa, seguida de NaOH al 15 % (5,5 ml) y después finalmente agua (16,5 ml). Se añadió una cucharada grande de $MgSO_4$ anhidro y la suspensión se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente, después se filtró y los disolventes se eliminaron al vacío para producir un aceite incoloro, 55 g, rendimiento = 100 % utilizado sin purificación adicional en la siguiente etapa.

Una solución del hidroxiléter enólico (55,0 g, 260 mmol) en tolueno (600 ml) que contiene pTSA (1,0 g cat.) se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Se añadió $NaHCO_3$ saturado (50 ml), se extrajo la fase acuosa con éter (2 x), se lavó con agua (3 x), se secó sobre Na_2SO_4, se filtró y los disolventes se eliminaron al vacío. El residuo se purificó adicionalmente por destilación vigreux a 50 pascales (0,5 mbar) a 27-29 °C dio 22 g del aldehído deseado, rendimiento = 56 %.
RMN de ^{13}C: 194,6 (CH), 150,6 (CH), 140,7 (c), 33,5 (CH_2), 33,0 (CH_2), 32,6 (CH_2), 30,9 (c), 24,2 (CH_2), 23,5 (CH_3), 7,8 (CH_3).

Etapa 4:

Se añadió una solución de 4-bromo-1-buteno (19,5 g, 144 mmol) en éter seco (80 ml) lentamente gota a gota a una suspensión agitada de virutas de Mg (3,05 g, 127 mmol) en éter seco (5 ml) que contiene dibromoetano (3 gotas). Después de la desaparición completa del metal de magnesio, una solución del aldehído (13,5 g, 88,8 mmol) en éter seco (80 ml) se añadió gota a gota lentamente y se le permitió alcanzar reflujo. Se agitó durante otros 15 minutos después de completarse la adición después se vertió en agua helada, se volvió a extraer con éter (2 x), se lavó con solución saturada de NH_4Cl, salmuera, se secó sobre Na_2SO_4, después se filtró y los disolventes se eliminaron al vacío. El alcohol en bruto como una mezcla 1:1 de diastereoisómeros 18,9 g se utilizó directamente en la siguiente etapa sin purificación adicional.

RMN de ^{13}C: 138,53 (CH), 138,48 (CH), 122,2 (CH), 122,1 (CH), 114,7 (CH_2), 76,2 (CH), 76,1 (CH), 35,6, 35,5, 34,0, 33,9, 33,8, 33,3, 33,0, 32,9 (CH_2), 31,34, 31,33 (c), 24,0, 23,5 (CH_3), 22,6 (CH_2), 7,92, 7,90 (CH_3).

Etapa 5:

Una solución del alcohol (18,0 g, 86,5 mmol) en pentano (200 ml) se añadió rápidamente gota a gota a una suspensión agitada mecánicamente de MnO_2 (200 g, 2.4 mol) en pentano (500 ml). La suspensión marrón se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente, después se filtró a través de un tapón de celite (10 cm), se lavó con pentano. El filtrado se concentró en vacío para dar la cetona en bruto 13,0 g en forma de un aceite. La purificación adicional por destilación bulbo a bulbo, 0,5 mbar a 150 °C dio la cetona deseada, 12,2 g, rendimiento = 68 %.

RMN de ^{13}C: 200,8 (c), 138,8 (CH), 138,1 (c), 137,7 (CH), 114,9 (CH_2), 36,4, 35,0, 33,6, 31,9 (CH_2), 31,2 (c), 28,8 (CH_2), 23,8 (CH_2), 23,7 (CH_3), 7,8 (CH_3).

Ejemplo 2

Preparación de una composición perfumante

Una composición perfumante para encapsulación e introducción en un detergente, del tipo frutal/verde, se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

Partes por Peso	Ingrediente
1200	acetato de hexilo
400	aldehído MNA
40	Calone® 1)

(continuación)

Partes por Peso	Ingrediente
250	cumarina
80	damascenona
200	damascona Alfa
40	delfona[2)]
250	difenilóxido
40	etilpralina
400	Hedione® [3)]
200	Hivernal® Neo[4)]
2000	iralia® Total[5)]
40	(Z,Z)-3,6-nonadieno-l-ol
200	nonalactona Gamma
2400	fenilhexanol
800	Sclareolate®[6)]
280	veloutona[7)]
80	2-metil-3-hexanona oxima[8)]
200	Violettyne al 10%*[9)]
800	3Z-hexenoato de 3Z-hexenilo[8)]
9900	

* en miristato de isopropilo

1) 7-metil-2H,4H-1,5-benzodioxepin-3-ona; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

2) 2-pentil-ciclopentanona; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

3) cis-dihidrojasmonato de metilo; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

4) 3-(3,3/1,1-dimetil-5-indanil)propanal; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

5) mezcla de isómeros de metilononas; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

6) (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato de propilo; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

7) 2,2,5-trimetil-5-pentil-1-ciclopentanona; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

8) origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

9) 1,3-undecadieno-5-ino; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

La adición de 100 partes en peso de 1-(5-etil-5-metil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona a la composición anteriormente descrita impartió a esta última una fuerte nota de gálbano junto con un aspecto que recuerda el higo.

Cuando a la composición descrita anteriormente se añadieron 100 partes en peso de Neobutenone® alfa, todavía se impartió una nota en la dirección de gálbano pero más fresca y más herbal, cítrica, claramente menos aceite de gálbano que lo impartido por el compuesto de la invención.

Cuando a la composición descrita anteriormente se añadieron 100 partes en peso de Spirogalbanone®, aún se impartió una nota en la dirección de gálbano pero más grasa, más glucolato/piña tropical, claramente menos aceite de gálbano que lo impartido por el compuesto de la invención.

Prueba de sustantividad

Tres detergentes perfumados diferentes se obtuvieron añadiendo en 100 g de un detergente no realizado estándar en polvo el 0,2 % peso/peso de A) el compuesto de la invención, B) Neobutenone® alfa, C) Spirogalbanone®.

Cada uno de los tres detergentes perfumados diferentes se utilizó para lavar a 40 °C, en una máquina de lavado estándar, 3 lienzos de algodón de aproximadamente 25 cm/25 cm. Los diferentes conjuntos de lienzos fueron evaluados a ciegas por un grupo de expertos de 10 perfumistas en su sustantividad de olor cuando todavía estaban húmedos (justo después del enjuagado y centrifugado) y cuando se secaron después de 24 horas (lienzo secado al aire).

El olor impartido o la fuerza se evaluó sobre la base de una escala de 0 a 10, siendo 10 la puntuación más alta posible. La prueba se repitió tres veces y todas las pruebas fueron consistentes. La Tabla 1 comunica la puntuación obtenida:

Tabla 1: datos de sustantividad

Detergente con	Húmedo	Seco
Neobutenone® alfa	9,5	3,9
Spirogalbanone®	7,2	5,0
Compuesto de la invención	8	5,5

Estas diferencias olfativas descritas anteriormente todavía se observan tanto en húmedo como en lienzos (es decir, incluso 24 horas después del lavado). Además la Tabla 1 muestra, desde un punto de vista de sustantividad, que cuando:

- se compara el compuesto de la invención con Neobutenone® alfa, claramente el compuesto de la invención es más productivo (imparte olor más fuerte) que su análogo más cercano de la técnica anterior en el plazo largo (sabanas secas), mostrando así sustantividad fuertemente mejorada;

- se compara el compuesto de la invención con Spirogalbanone® claramente el compuesto de la invención es más productivo (imparte olor más fuerte) que su análogo de la técnica anterior en cualquier momento de la prueba, mostrando así sustantividad mejorada incluso hacia dicho ingrediente y esto a pesar del hecho de que el compuesto de la invención no posee un requisito anterior enseñado por la técnica anterior.

Ejemplo 3

Preparación de una composición perfumante

Una composición perfumante para detergente en polvo se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

Partes por Peso	Ingrediente
100	acetato de hexilo
500	acetato de bencilo
100	acetato de geranilo
100	acetato de feniletilo
100	acetato de estiralilo
500	acetato de verdilo
100	aldehído anísico
450	aldehído hexilcinámico
20	aldehído supra
100	aldehído undecílico
50	2-metil-pentanoato de etilo
50	benzoato de metilo

(continuación)

Partes por Peso	Ingrediente
40	Bourgeonal® [1)]
50	Cetalox® [2)]
20	cis-3-hexenol
250	4-ciclohexil-2-metil-2-butanol[3)]
30	damascona delta
1500	dihidromircenol
50	etilvanilina
80	eugenol
100	Fructalate™ [4)]
600	Galaxolide® al 70 %**[5)]
500	geraniol al 60 %*
250	Hedione® [6)]
80	heptanoato de alilo
20	1-fenil acetato de vinilo al 10 %*[3)]
100	ionona beta
500	Iralia® Total[7)]
500	Iso E® Super[8)]
100	lavandina grosso
50	Lemonile® [9)]
200	Lilial® [10)]
10	1-(2,2,3,6-tetrametil-ciclohexil)-3-hexanol[3)]
50	metilbutirato de isopropilo
20	1-metoxi-4-metilbenceno
50	Muscenone™ delta [11)]
100	nirvanol® [12)]
20	cis-2-metil-4-propil-l,3-oxatiano[3)] al 10%*
20	óxido de rosa
50	aceite de pachulí
40	petitgrain
400	fenetilol
400	salicilato de hexilo
350	Sclareolate® [13)]
50%	(Z)-4-dodecenal al 1%*
200	terpenos de naranja

(continuación)

Partes por Peso	Ingrediente
300	terpineol
100	undecalactona gamma
150	Undecavertol® [14)]
300	Verdox® [15)]
50	violettyne al 10 %** [16)]
50	3Z-hexenoato de 3Z-hexenilo [3)]
50	2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído
9950	

* en dipropilenglicol

** en miristato de isopropilo

1) 3-(4-terc-butilfenil)propanal; origen: Givaudan S.A., Vernier, Suiza

2) dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametil-nafto[2,1-b] furano; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

3) origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

4) dietil-1,4-ciclohexano-dicarboxilato; origen: Givaudan S.A., Vernier, Suiza

5) l,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-g-2-benzopirano; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

6) cis-dihidrojasmonato de metilo; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

7) cis-dihidrojasmonato de metilo; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

8) L-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU.

9) 3,7-dimetil-2/3,6-nonadienenitrilo; origen: Givaudan S.A., Vernier, Suiza

10) 3-(4-ter-butilfenil)-2-metilpropanal; origen: Givaudan S.A., Vernier, Suiza

11) 3-metil-5-ciclopentadecen-1-ona; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

12) 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-2-ol; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

13) (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato de propilo; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

14) 4-metil-3-decen-5-ol; origen: Givaudan S.A., Vernier, Suiza

15) acetato de 2-ter-butil-1-ciclohexilo; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU.

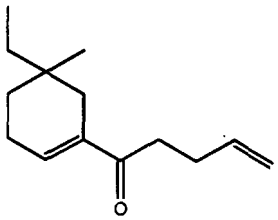
16) 1,3-undecadien-5-ino; origen: Firmenich S.A., Ginebra, Suiza

La adición de 50 partes en peso de 1-(5-etil-5-metil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona a la composición antes descrita impartió a la última una agradable nota verde exaltando la tonalidad de hojas de violetas y el refuerzo de los aspectos frutales.

La adición a la misma cantidad de los análogos de la técnica anterior introdujo efectos desequilibrados. En el caso de Neobutenone® alfa, la fragancia era demasiado verdosa, empujando los aspectos de cítricos, mientras que en el caso de Spirogalbanone® la nueva fragancia era demasiado pesada, menos chispeante.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula



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

2. Uso como ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula (I), según se define en la reivindicación 1.

3. Una composición perfumante que comprende:

i) al menos un compuesto de fórmula (I), según se define en la reivindicación 1;

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

iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

4. Un producto de consumo perfumante que comprende:

i) al menos un compuesto de fórmula (I), según se define en la reivindicación 1; y

ii) una base de consumo de perfumería.

5. Un producto de consumo perfumante de conformidad con la reivindicación 4, **caracterizado porque** la base de consumo de perfumería es un perfume, un producto para el cuidado de telas, un producto para el cuidado corporal, un producto para el cuidado del aire o un producto para el cuidado del hogar.

6. Un producto de consumo perfumante de conformidad con la reivindicación 5, **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 telas, un refrescante de telas, un agua para planchado, un papel, un blanqueador, un champú, una preparación de colorante, un aerosol para el cabello, una crema evanescente, un desodorante o antitranspirante, un jabón perfumado, espuma de ducha o baño, aceite o gel, un producto de higiene, un ambientador de aire, un ambientador de aire en polvo “listo para usar”, una toallita húmeda, un detergente para lavar platos o detergente para superficies duras.