

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 458**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

A61K 8/31 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

A61L 9/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2012 E 12737769 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2742120**

54 Título: **Odorantes de hojas de violeta**

30 Prioridad:

11.08.2011 EP 11177220

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

04.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHAPUIS, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 555 458 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

Odorantes de hojas de violeta

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con el campo de la perfumería. Más en particular, se refiere al uso como ingrediente de perfumería de un compuesto de fórmula (I), como se define a continuación, en particular para conferir notas de olor del tipo de hojas de violeta. Además de lo que se menciona a continuación en la presente memoria, la presente invención comprende el compuesto de la invención como parte de una composición de perfumería o de un producto de consumo de perfumería.

Técnica anterior

10 La industria de la perfumería siempre está buscando nuevos ingredientes que permitan nuevas posibilidades en la generación de acordes y que también proporcionen una formulación más fácil y segura. Esto también es válido para la familia de odorantes de violeta, una clase importante de ingredientes.

15 Aunque se han descrito en la técnica anterior diferentes compuestos de fórmula (I), en general como compuestos químicos simples, no se había descrito que ninguno de los compuestos de la invención tuviera propiedades organolépticas, y además ninguno se había sugerido como ingrediente odorante. Por ejemplo, se pueden citar las siguientes citas de la técnica anterior:

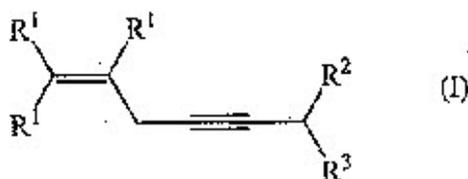
- el dodec-2-en-5-ino, se describe en Bromatología i Chemia Toksykologiczna, 1992, 25, 267, como una parte de la fracción volátil de productos de krill pero no se sugieren ni describen propiedades odorantes u organolépticas;
- el dec-1-en-4-ino, se describe en Helv. Chim. Acta, 1980, 63, 2393-403, como un compuesto químico intermedio y no se sugieren ni describen propiedades odorantes u organolépticas;
- 20 - dec-1-en-4-ino y non-1-en-4-ino en se describen en J.A.C.S., 1936, 58, 611, como compuestos químicos intermedios químicos y no se sugieren ni describen propiedades odorantes u organolépticas.

25 Desde un punto de vista estructural, el ingrediente de perfumería conocido más cercano es 1,3-undecadien-5-ino divulgado en el documento EP 694604 que tiene un olor floral a gálbano fresco, el cual es un tipo de olor de la misma familia olfativa de los compuestos de la presente invención. Sin embargo, dicho compuesto de la técnica anterior posee una estructura química muy diferente que tiene un grupo etileno adicional y que es un compuesto completamente conjugado. De forma alguna, el documento de la técnica anterior sugiere las propiedades organolépticas de los compuestos de la presente invención.

30 Alternativamente, otros ingredientes de perfumería estructuralmente relacionados son los divulgados en el documento EP 1784374, que también tiene un tipo de olor de la misma familia olfativa de los compuestos de la presente invención. Sin embargo, dichos compuestos de la técnica anterior poseen una estructura química muy diferente por la misma razón que el anterior documento de la técnica anterior, también comprende además un grupo funcional éter. De forma alguna, los documentos de la técnica anterior sugieren las propiedades organolépticas de los compuestos de la presente invención.

Descripción de la Invención

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que un compuesto de fórmula



35 en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de estos, y en la que cada R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y al menos uno de dichos R¹ es un átomo de hidrógeno;

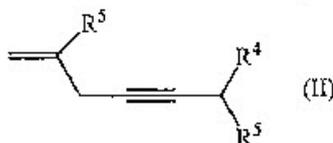
40 R² representa un grupo alquilo C₃₋₈ lineal o ramificado o grupos insaturados; y
R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

puede usarse como ingrediente de perfumería, por ejemplo para impartir notas de olor del tipo hojas de violeta opcionalmente junto con notas de olor frescas.

45 Por razón de claridad, la expresión "grupo insaturado", o similar, tiene el significado normal para una persona experta en la técnica, es decir, un grupo alquínilo, alquénilo o alquéninilo (un grupo que comprende un enlace doble carbono-carbono y un enlace triple carbono-carbono y en la presente invención preferentemente no está conjugado).

De acuerdo con una realización de la invención, cada R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y al menos dos de dichos R¹ son un átomo de hidrógeno.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicho compuesto (I) es un compuesto de fórmula



5 en la que R⁴ representa un grupo alquilo C₄₋₇ lineal o ramificado o grupos insaturados; y cada R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

De acuerdo con una realización de fórmula (II), al menos un R⁵ representa un átomo de hidrógeno, o incluso ambos R⁵ son átomos de hidrógeno.

10 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos R⁴ o R² representa un grupo alquilo C₃₋₇ o grupo insaturado. O dichos R⁴ o R² representan un grupo alquilo C₃₋₇ lineal.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos R⁴ o R² representan un grupo lineal.

15 De acuerdo con una cualquiera de las anteriores realizaciones de la invención, dichos compuestos (I) son compuestos C₉-C₁₃, o incluso compuestos C₁₀-C₁₂.

20 Como ejemplo específico de los compuestos de la invención, se puede citar, como ejemplo no limitante, el dec-1-en-4-ino que posee un olor caracterizado por notas de gálbano/fresco y hojas de violeta así como por tener un aspecto frutal/pera y trufa. Se puede decir que este compuesto de la invención recuerda el olor del carbonato de metiloctano o carbonato de metilheptilo. Conocido como odorante perfecto de violeta pero ahora se limita o no se usa por diferentes razones.

El olor del dec-1-en-4-ino cuando se compara con el de 1,3-undecadien-5-ino de la técnica anterior difiere por tener aspectos más intensos y frescos de gálbano, trufa y pera y también por tener una sustentividad/desarrollo que es aproximadamente el doble de uno de los compuestos de la técnica anterior. Además también se ha indicado que el presente compuesto es mucho más estable (desde un punto de vista químico) en el medio estándar de perfumería.

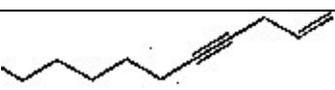
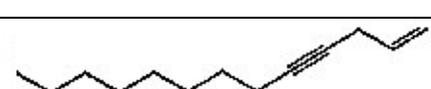
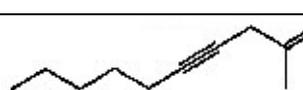
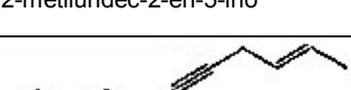
25 Como otro ejemplo, se puede citar el dodeca-1,11-dien-4,8-diino, que posee un olor caracterizado por notas de frescura/gálbano y hojas de violeta, como el compuesto anterior, pero tiene también un aspecto interesante de lavanda. Dicho compuesto es más gálbano que el dec-1-en-4-ino mencionado anteriormente y también posee un aspecto aromático ausente en el último (así como también ausente en 1,3-undecadien-5-ino).

30 Como otros ejemplos específicos pero no limitantes de los compuestos de la invención, se pueden citar los siguientes incluidos en la Tabla 1:

Tabla 1: Los compuestos de la invención y sus propiedades odorantes

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
<p>Nona-1-en-4,8-diino</p>	Frescura, hojas de violeta, acetileno
<p>Trideca-1,12-dien-4,9-diino</p>	Galbanoleno, acetileno, pera, hojas de violeta, que recuerdan al carbonato de metiloctano

(continuación)

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 non-1-en-4-ino	Frescura, follaje, hojas de violeta, acetileno
 Undec-1-en-4-ino	Agradable, hojas de violeta
 Dodec-1-en-4-ino	Hojas de violeta, pera, acetileno
 Tridec-1-en-4-ino	Frescura, hojas de violeta
 2-metildec-1-en-4-ino	Hojas de violeta, terroso, humedad
 2-metilundec-2-en-5-ino	Frescura, hojas de violeta, metálico, acetileno
 Undec-2-en-5-ino	Frescura, hojas de violeta, acetileno

De acuerdo con una realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (I) son dec-1-en-4-ino, dodeca-1,11-dien-4,8-diino, trideca-1,12-dien-4,9-diino, non-1-en-4-ino, undec-1-en-4-ino, dodec-1-en-4-ino o 2-metildec-1-en-4-ino.

5

Quando el olor de los compuestos de la invención se compara con el de los compuestos comerciales de la técnica anterior (en particular 1,3-undecadien-5-ino), entonces los compuestos de la invención se distinguen por si mismos por tener claramente notas más intensas a fresco/gálbano y en algunos casos por tener aspectos olfativos adicionales (como terrosos o aromáticos) y también al ser más sustantivos.

Como se mencionó anteriormente, la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) como ingrediente de perfumería. En otras palabras se refiere a un procedimiento para conferir, incrementar, mejorar, o modificar las propiedades odorantes de una composición de perfumería o de un artículo perfumado, dicho procedimiento comprende agregar a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de al menos un compuesto de fórmula (I). Con el "uso de un compuesto de fórmula (I)" se entiende también el uso de cualquier composición que contiene un compuesto (I) y que puede emplearse ventajosamente en la industria de la perfumería.

15

Dichas composiciones, que de hecho pueden emplearse ventajosamente como ingredientes de perfumería, también son objeto de la presente invención.

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

- i) como ingrediente de perfumería, al menos un compuesto de la invención como se define anteriormente;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste de un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y
- iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

5 Por "vehículo de perfumería" se entiende en la presente un material que es prácticamente neutro desde el punto de vista de la perfumería, es decir, que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes de perfumería. Dicho vehículo puede ser un líquido o un sólido.

10 Como vehículo líquido se pueden citar, como ejemplos no limitantes, un sistema de emulsión, es decir, un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente comúnmente utilizado en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y tipos de disolventes comúnmente utilizados en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se pueden citar disolventes ilustrativos no limitantes tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que se utilizan comúnmente. Para las composiciones que comprenden tanto un vehículo de perfumería y una base de perfumería, otros vehículos de perfumería adecuados además de los especificados previamente, también pueden ser etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno, u otros terpenos, isoparafinas como las conocidas con la marca registrada Isopar® (origen: Exxon Chemical) o glicol éteres y ésteres de glicol éter tal como los conocidos con la marca registrada Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

20 Como vehículo sólido se pueden citar, como ejemplos no limitantes, gomas absorbentes o polímeros o incluso materiales de encapsulación. Ejemplos de estos materiales pueden comprender materiales plastificantes y formadores de paredes, tales como mono, di o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, polivinilalcoholes, proteínas o pectinas, o incluso los materiales citados en los textos de referencia tal como H. Scherz, Hydrokolloids: stabilisatoren, Dickungs und Gehermittel in Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburgo, 1996. La encapsulación es un procedimiento bien conocido por una persona experta en la técnica, y puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante técnicas como el secado por pulverización, aglomeración o incluso extrusión; o consiste de una encapsulación por recubrimiento, incluyendo técnicas de coacervación o coacervación compleja.

Por "base de perfume" se entiende una composición que comprende al menos un ingrediente complementario de perfumería.

30 Dicho ingrediente complementario de perfumería no es de fórmula (I). Además, por "ingrediente complementario de perfumería" se entiende en la presente memoria un compuesto que se usa en una preparación o una composición de perfumería para impartir un efecto hedónico. En otras palabras una persona experta en la técnica debe reconocer que este ingrediente complementario, que se considera que es para perfumería, puede impartir o modificar en una forma positiva o agradable el olor de una composición, y no solamente por tener olor.

35 La naturaleza y el tipo de los ingredientes complementarios de perfumería presentes en la base no garantizan una descripción más detallada en la presente memoria, que en cualquier caso no sería exhaustiva, siendo la persona experta en la técnica capaz de seleccionarlos de acuerdo a su conocimiento general y de acuerdo con el uso o la aplicación planeadas y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos ingredientes complementarios de perfumería pertenecen a clases químicas tan variadas como los alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos de nitrógeno o azufre y aceites esenciales, y dichos ingredientes complementarios de perfumería pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos ingredientes complementarios en cualquier caso pueden listarse en los textos de referencia como el libro de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, Nueva Jersey, USA, o sus versiones más recientes, o en otras obras de tipo similar, así como también en la abundante literatura de patentes en el campo de la perfumería.

40 También puede entenderse que dichos ingredientes complementarios también pueden ser compuestos conocidos por liberar de una forma controlada diferentes tipos de compuestos de perfumería.

45 "Adyuvante de perfumería" significa en la presente memoria un ingrediente que puede impartir beneficios adicionales como un color, una resistencia particular a la luz, estabilidad química, etc. No puede ser exhaustiva una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de adyuvante comúnmente usado en las bases de perfumería, pero debe mencionarse que dichos ingredientes son bien conocidos de una persona experta en la técnica.

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

55 Es útil mencionar en la presente memoria que la posibilidad de tener, en las composiciones anteriormente mencionadas, más de un compuesto de fórmula (I) es importante ya que permite a la persona que elabora los perfumes preparar acordes y perfumes que posean la tonalidad del olor de diferentes compuestos de la invención, creando de esta forma nuevas herramientas para su trabajo.

5 Por claridad, también se entiende que cualquier mezcla que resulte directamente de una síntesis química, por ejemplo, un medio de reacción sin una purificación adecuada, en el que el compuesto de la invención estaría incluido como materia prima, compuesto intermedio o producto final, podría no considerarse como una composición de perfumería de acuerdo con la invención siempre que la mezcla no proporcione el compuesto inventivo en una forma adecuada para perfumería. De esta forma, las mezclas de reacción no purificadas generalmente quedan excluidas de la presente invención salvo que se especifique otra cosa.

10 Además, el compuesto de la invención también puede utilizarse ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, es decir, perfumería fina o funcional, para impartir o modificar positivamente el olor de un producto de consumo al que se agrega el compuesto (I). Por consiguiente, un producto de consumo de perfumería que comprende:

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

también es un objeto de la presente invención.

El compuesto de la invención puede agregarse como parte de una composición de perfumería de la invención.

15 Por claridad, ha de mencionarse que, por "producto de consumo de perfumería" se entiende un producto de consumo que se espera suministre al menos un efecto de perfumería, en otras palabras, es un producto de consumo perfumado. Por claridad, ha de mencionarse que, por "base de perfumería para consumo" se entiende que la formulación funcional, así como también los agentes de beneficios opcionalmente adicionales, que corresponden a un producto de consumo que es compatible con los ingredientes de perfumería y se espera que suministren un olor agradable a la superficie a la que se aplican (por ejemplo, piel, cabello, textil o superficie del hogar). En otras palabras, un producto de consumo de perfumería de acuerdo con la invención comprende la formulación funcional, así como también los agentes de beneficios opcionalmente adicionales, que corresponden al producto de consumo deseado, por ejemplo, un detergente o un refrescante de aire, y una cantidad olfativa eficaz al menos de un compuesto de la invención.

20 La naturaleza y el tipo de los constituyentes de la base de perfumería para consumo no garantiza una descripción más detallada en la presente, que en cualquier caso no sería exhaustiva, la persona experta en la técnica es capaz de seleccionarlos de acuerdo con su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado del producto.

25 Ejemplos no limitantes de la base de perfumería para consumo adecuada puede ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia o una loción para después del afeitado; un producto para el cuidado de los tejidos, como un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un refrescante de tejidos, agua para el planchado, un papel, o un blanqueador; un producto para el cuidado corporal, como un producto para el cuidado del cabello (por ejemplo, champú, una preparación colorante o un atomizador para el cabello), una preparación cosmética (por ejemplo, una crema evanescente o un desodorante o antitranspirante), o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo, un jabón perfumado, espuma para la ducha o el baño, aceite o gel o un producto para la higiene); un producto para aromatizar el aire, tal como un refrescante del aire o un refrescante del aire en polvo "listo para usarse"; o un producto para el cuidado del hogar, tal como una toallita húmeda, un detergente para vajilla o detergente para superficies duras.

30 Algunas de las bases del producto de consumo mencionadas anteriormente pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, así que puede ser necesario protegerlo de la descomposición prematura, por ejemplo por encapsulación o al unirlo químicamente con otro compuesto químico que es adecuado para liberar el ingrediente de la invención con un estímulo externo adecuado, tal como una enzima, la luz, el calor o un cambio en el pH.

35 Las proporciones en las que los compuestos de acuerdo con la invención pueden incorporarse a diferentes artículos o composiciones mencionadas anteriormente varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores son dependientes de la naturaleza del artículo a perfumar y del efecto organoléptico deseado así como también la naturaleza de los ingredientes complementarios en una base dada cuando los compuestos de acuerdo con la invención se mezclan con ingredientes complementarios, disolventes, o aditivos aromáticos comúnmente utilizados en la técnica.

40 Por ejemplo, en el caso de las composiciones de perfumería, las concentraciones típicas son de aproximadamente 0,001 % a 5 % en peso, o incluso más, de los compuestos de la invención según el peso de la composición a la que se incorporan. Se pueden utilizar concentraciones menores que estas, como de aproximadamente 0,01 % a 1 % en peso, cuando estos compuestos se incorporan a los artículos perfumados, siendo el porcentaje relativo al peso del artículo.

55 Los compuestos de la invención pueden prepararse de acuerdo con un procedimiento descrito en los Ejemplos.

Ejemplos

La invención ahora se describirá con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos, en lo que las abreviaturas tienen el significado usual en la técnica, las temperaturas están indicadas en grados centígrados (°C); los datos de los espectros de RMN se registraron en CDCl₃ (si no se indica otra cosa) con un equipo a 360 o 400 MHz para el ¹H y ¹³C, los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto al TMS como patrón, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

Ejemplo 1

Síntesis de los compuestos de fórmula (I)

a) Síntesis de dec-1-en-4-ino

10 Una solución de bromoetano (43,2 g, 400 mmol) en Et₂O (280 ml) se agregó gota a gota a una suspensión de Mg (9,6 g, 400 mmol) en Et₂O (140 ml). Después de 3 horas una solución de 1-heptino (35,0 g, 360 mmol) en Et₂O (140 ml) se agregó gota a gota al medio de reacción. Después de 90 minutos a reflujo, se agregó CuCl (1,8 g, 18,2 mmol) a la mezcla de reacción fría y después de 15 minutos se agregó gota a gota una solución de bromuro de alilo (48,4 g, 400 mmol) en Et₂O (140 ml). Después de 18 horas a reflujo, la mezcla de reacción fría se vertió sobre HCl acuoso al 10 % (320 ml) a 0 °C. La fase acuosa se extrajo con Et₂O, después la fase orgánica se lavó con H₂O, se secó (MgSO₄), se concentró y destiló en una columna *Vigreux* (65 °C/15 mbar (1500 Pa) para dar el compuesto deseado puro (70 %).

RMN ¹H: 0,89 (t, J = 7,3H); 1,25-1,34 (m, 2H); 1,38-1,42 (m, 2H); 1,50 (quint, J = 7, 2H); 2,18-2,21 (m, 2H); 2,92-2,96 (m, 2H); 5,09 (dc, J = 2, 11, 1H); 5,32 (dc, J = 2,16, 1H); 5,77-5,89 (m, 1H).

20 RMN ¹³C: 133,5(d); 115,5(t); 82,9(s); 31,2(t); 28,8(t); 32,2(t); 18,8(t); 14,0(s).

b) Síntesis de undec-1-en-4-ino

Obtenido con rendimiento del 80 % con 1-octino de acuerdo con el procedimiento descrito en a).

PEb: 80 °C/1,6 mbar (160 Pa).

25 RMN ¹H: 0,89 (t, J = 7,3H); 1,25-1,34 (m, 4H); 1,38-1,42 (m, 2H); 1,50 (quint, J = 7, 2H); 2,18-2,21 (m, 2H); 2,92-2,96 (m, 2H); 5,09 (dc, J = 2, 11, 1H); 5,32 (dc, J = 2, 16, 1H); 5,77-5,89 (m, 1H).

RMN ¹³C: 133,4 (d); 115,6 (t); 82,9 (s); 76,5 (s); 31,4 (t); 29,1 (t); 28,6 (t); 18,8 (t); 14,1 (c).

c) Síntesis de dodec-1-en-4-ino

Obtenido con rendimiento del 60 % con 1-nonino de acuerdo con el procedimiento descrito en a).

PEb: 80 °C/1,4 mbar (140 Pa).

30 RMN ¹H: 0,89 (t, J = 7,3H); 1,28-1,34 (m, 6H); 1,34-1,42 (m, 2H); 1,51 (quint, J = 7, 2H); 2,17-2,21 (m, 2H); 2,92-2,97 (m, 2H); 5,09 (dc, J = 2, 11, 1H); 3,32 (dc, J = 2, 16, 1H); 5,79-5,89 (m, 1H).

RMN ¹³C: 133,4 (d); 115,6 (t); 83,0 (s); 76,5 (s); 31,8 (t); 29,1 (t); 28,9 (2t); 23,2 (t); 22,7 (t); 18,8 (t); 14,1 (q).

d) Síntesis de trideca-1,12-dien-4,9-diino

Obtenido con rendimiento del 80 % con 1,6-diino de acuerdo con el procedimiento descrito en a).

35 PEb: 85 °C/0,36 mbar (36 Pa).

RMN ¹H: 1,72 (quint, J = 7, 2H); 2,28-2,34 (m, 4H); 2,92-2,96 (m, 4H); 5,09 (dc, J = 2, 11, 1H); 5,31 (dc, J = 2, 16, 1H); 5,79-5,88 (m, 1H).

RMN ¹³C: 133,3 (2d); 115,6 (2t); 81,8 (2s); 77,2 (2s); 28,5 (t); 23,1 (2t); 18,0 (2t).

e) Síntesis de nona-1-en-4,8-diino

40 Obtenido con rendimiento del 63 % con hexa-1,5-diino de acuerdo con el procedimiento descrito en a).

PEb: 90 °C/1,5 mbar (150 Pa).

RMN ¹H: 2,02 (t, J = 2, 1H); 2,38-2,47 (m, 4H); 2,93-2,97 (m, 2H); 5,10 (dc, J = 2, 11, 1H); 5,33 (dc, J = 2, 16, 1H); 5,77-5,88 (m, 1H).

RMN ¹³C: 133,0 (d); 115,8 (t); 83,0 (s); 80,8 (s); 77,9 (s); 69,1 (d); 23,1 (t); 19,1 (t); 18,9 (t).

f) Síntesis de dodeca-1,11-dien-4,8-diino

Obtenido con rendimiento del 61 % con nona-1-en-4,8-diino de acuerdo con el procedimiento descrito en d).

PEb: 90 °C/0,05 mbar (5 Pa).

RMN ¹H: 2,42 (t, J = 1, 4H); 2,93-2,97 (m, 4H); 5,09 (dc, J = 2, 16, 2H); 5,79-5,86 (m, 2H).

5 RMN ¹³C: 133,1 (2d); 115,8 (2t); 81,3 (s); 77,6 (2s); 23,1 (2t); 19,4 (2t).

g) Síntesis de non-1-en-4-ino

Obtenido con rendimiento del 76 % con 1-hexino de acuerdo con el procedimiento descrito en a).

PEb: 60 °C/18 mbar (1800 Pa).

10 RMN ¹H: 0,91 (t, J = 7, 3H); 1,38-1,54 (m, 4H); 2,16-2,22 (m, 2H); 2,92-2,96 (m, 2H); 5,09 (dt, J = 1,8, 9,9, 1H); 5,32 (dc, J = 1,8, 16,7, 1H); 5,78-5,87 (m, 1H).

RMN ¹³C: 133,4 (d); 115,5 (t); 82,8 (s); 76,4 (s); 31,2 (t); 22,0 (t); 18,5 (t); 13,6 (c).

h) Síntesis de tridec-1-en-4-ino

Obtenido con rendimiento del 66 % con 1-decino de acuerdo con el procedimiento descrito en a).

PEb: 80 °C/6,6 mbar (660 Pa).

15 RMN ¹H: 0,89 (t, J = 7, 3H); 1,14-1,31 (m, 6H); 1,36-1,43 (m, 2H); 1,47-1,54 (m, 2H); 2,16-2,21 (m, 2H); 2,92-2,95 (m, 2H); 5,09 (dc, J = 1,8, 10, 1H); 5,38 (dc, J = 1,8, 17, 1H); 5,77-5,86 (m, 1H).

RMN ¹³C: 133,4 (d); 115,6 (t); 82,9 (s); 76,5 (s); 31,9 (t); 29,2 (2t); 29,1 (t); 28,9 (t); 23,2 (t); 22,7 (t); 18,8 (t); 14,1 (c).

i) Síntesis de 2-metil-dec-1-en-4-ino

20 Obtenido cuantitativamente con 1-heptino utilizando de cloruro de metalilo acuerdo con el procedimiento descrito en a).

PEb: 70 °C/4,2 mbar (420 Pa).

RMN ¹H: 0,90 (t, J = 7, 3H); 1,28-1,41 (m, 4H); 1,48-1,56 (m, 2H); 1,78 (s, 3H); 2,15-2,21 (m, 2H); 2,87 (s, 2H); 4,82 (s, 1H); 5,00 (s, 1H).

RMN ¹³C: 141,4 (s); 111,2 (t); 82,8 (s); 77,0 (s); 31,1 (t); 28,8 (t); 27,6 (t); 22,2 (t); 22,0 (c); 18,8 (t); 14,0 (c).

25 j) Síntesis de 2-metilundec-2-en-5-ino

Obtenido con 77 % de rendimiento con 1-cloro-3-metilbut-2-eno utilizando de cloruro de metalilo acuerdo con el procedimiento descrito en a).

PEb: 70 °C/3,7 mbar (370 Pa).

30 RMN ¹H: 0,90 (t, J = 7, 3H); 1,28-1,38 (m, 4H); 1,45-1,51 (m, 2H); 1,62 (s, 3H); 1,71 (s, 3H); 2,14 (tt, J = 2,6, 7, 2H); 2,86 (amplio, J = 7, 2H); 5,18 (hept, J = 1,5, 7, 1H).

RMN ¹³C: 133,2 (s); 120,0 (d); 79,9 (s); 78,8 (s); 31,1 (t); 28,8 (t); 25,5 (c); 22,3 (t); 18,8 (t); 17,9 (t); 17,6 (c); 14,0 (c).

k) Síntesis de (E)-undec-2-en-5-ino

Obtenido con 74 % de rendimiento (como una mezcla 92:8 E/Z) con 1-heptino utilizando de 1-bromo-but-2-eno y cloruro de metalilo acuerdo con el procedimiento descrito en a).

35 PEb: 70 °C/5 mbar (500 Pa).

RMN ¹H: 0,90 (t, J = 7, 3H); 1,29-1,40 (m, 4H); 1,47-1,54 (m, 2H); 1,68 (dc, J = 1,5, 6,5, 3H); 2,14-2,20 (m, 2H); 2,85-2,88 (m, 2H); 5,39-5,46 (m, 1H); 5,63-5,72 (m, 1H).

RMN ¹³C: (E) 126,3 (d); 126,0 (d); 82,1 (s); 77,5 (s); 31,2 (t); 28,8 (t); 22,3 (t); 22,0 (t); 18,8 (t); 17,6 (c); 14,0 (c).

Ejemplo 2**Preparación de una composición de perfumería**

Se prepara una composición de perfumería para suavizante, del tipo floral, al mezclar los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
100	Acetato de bencilo
20	Aldehído anísico
140	Aldehído hexilcinámico
10	Antranilato de metilo
50	Dihidromircenol
20	Difeniloxido
100	Hedione® ¹⁾
40	Helvetolide® ²⁾
30	Alfa Ionona
100	Lilial® ³⁾
20	Gama nonalactona 10 %*
50	Fenilhexanol
10	2-bencil-4,4,6-trimetil-1,3-dioxano
150	Salicilato de amilo
100	Terpineol
20	Aceite tuberosa
20	Vainillina 10 %
980	

* en dipropilenglicol

¹⁾ dihidrojasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

²⁾ propanoato de (1S,1'R)-2-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxil]-2-metilpropilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

³⁾ 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza

5 La adición de 20 partes en peso de una solución al 10 % de dec-1-en-4-ino en dipropilenglicol a la composición descrita anteriormente impartió al última un fuerte efecto de hojas de violeta naturales, muy similar a la adición de la misma cantidad de carbonato de metiloctilo (un ingrediente hedónicamente muy apreciado pero restringido en su uso por la legislación).

10 La adición de la misma cantidad del 1,3-undecadieno de la técnica anterior impartió un efecto similar aunque más débil, menos a gálbano y menos natural.

Ejemplo 3**Preparación de una composición de perfumería**

Se preparó un perfume, de tipo floral fresco, al mezclar los siguientes ingredientes.

Partes en peso	Ingrediente
100	Acetato de bencilo
100	Aldehído hexilcinámico
5	Antranilato de metilo
60	Aceite esencial de bergamota
30	Citronelol
30	Dorinone® ¹⁾ Beta 10 %
15	Eugenol
80	Florol® ²⁾
10	Aceite esencial de geranio

(Continuación)

Partes en peso	Ingrediente
100	Hedione® ³⁾ HC
5	1,3-Benzodioxol-5-carbaldehído
60	Helvetolide® ⁴⁾
50	Iralia® ⁵⁾
15	Isobutilquinoleina 10 %*
30	Aceite esencial de jazmín
80	Lilial® ⁶⁾
25	Gama nonalactona 10 %*
150	Salicilato de bencilo
35	Vainillina 10 %
980	

* en dipropilenglicol

¹⁾ 1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza²⁾ tetrahidro-2-isobutil-4-metil-4(2H)-piranol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza³⁾ cis-dihidrojasmonato de metilo origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza⁴⁾ propanoato de (1S,1R)-2-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxi]-2-metilpropilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza⁵⁾ mezcla de isómeros de metiliononas; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza⁶⁾ 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

5 La adición de 20 partes en peso de una solución al 10 % de dec-1-en-4-ino en dipropilenglicol a la composición descrita anteriormente impartió a la última un efecto natural de hojas de violeta, con una faceta fresca ligeramente terrosa evocando a la trufa.

Ejemplo 4

Preparación de una composición de perfumería

Se preparó una colonia para hombre, del tipo floral fresco al mezclar los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
70	Acetato de linalilo
5	Nonadienol 10 %*
700	Aceite esencial de bergamota
140	Aceite de limón
50	Cumarina
95	Dihidromircenol
500	Galaxolide® 70 %** ¹⁾
5	Aceite esencial de clavo
20	Indol 10 %*
50	Beta Ionona 10 %*
1000	Super Iso E® ²⁾
50	Linalol
275	Lyral® ³⁾
240	Aceite esencial de Tangerina
10	Beta Metilionona
10	Musgo cristal
35	Aceite esencial de nuez moscada
120	Hediona® ⁴⁾

(Continuación)

Partes en peso	Ingrediente
10	Dextro trans-1-(2,2,6-trimetil-1-ciclohexil)-3-hexanol
75	Aceite de pachulí
50	Salicilato de amilo
200	Sandela® 6)
460	Tonalide® 7)
50	Vainillina 1 %*
550	Vertofix® 8) Coeur
30	2,4-Dimetil-3-ciclohexen-1-carbaldehído 10 %*
4800	

* en dipropilenglicol

** miristato de isopropilo

¹⁾ 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-g-2-benzopyrano; origen: International Flavors & Fragrances, USA

²⁾ 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; origen: International Flavors & Fragrances, USA

³⁾ 4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carbaldehído; origen: International Flavors & Fragrances, USA

⁴⁾ cis-dihidrojasmonato de metilo origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

⁵⁾ origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

⁶⁾ 5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza

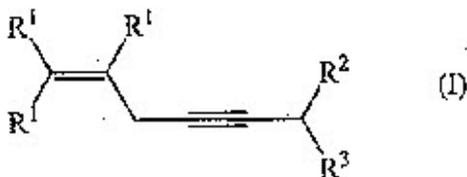
⁷⁾ (5,6,7,8-tetrahidro-3,5,5,6,8,8-hexametil-2-naftil)-1-etanona; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza

⁸⁾ metil cedril cetona; origen: International Flavors & Fragrances, USA.

5 La adición de 20 partes en peso de dec-1-en-4-ino a la composición descrita anteriormente impartió a la última el mismo cambio de hojas de violeta que se impartió por la adición de la misma cantidad de carbonato de metiloctilo (OMC, por sus siglas en inglés). Es de interés denotar que este nivel de OMC es aproximadamente 30 veces mayor que el nivel máximo recomendado por la legislación y por lo tanto con el compuesto de la invención es posible obtener el mismo efecto hedónico que el OMC pero con un ingrediente más seguro.

REIVINDICACIONES

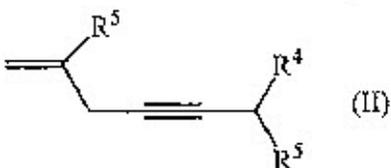
1. Uso como ingrediente de perfumería de un compuesto de fórmula



5 en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en la que cada R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y al menos uno de dichos R¹ es un átomo de hidrógeno; R² representa un grupo alquilo C₃₋₈ lineal o ramificado o grupos insaturados; y R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** al menos dos de dichos R¹ son un átomo de hidrógeno.

10 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto (I) es un compuesto de fórmula



en la que R⁴ representa un grupo alquilo C₄₋₇ lineal o ramificado o grupos insaturados; y cada R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** al menos un R⁵ representa un átomo de hidrógeno.

15 5. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 3, **caracterizado porque** R⁴ o R² representa un grupo alquilo C₃₋₇ lineal, alquinilo, alquinilo o alquenilo.

6. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto es dec-1-en-4-ino, dodeca-1,11-dien-4,8-diino, trideca-1,12-dien-4,9-diino, non-1-en-4-ino, undec-1-en-4-ino, dodec-1-en-4-ino o 2-metildec-1-en-4-ino.

20 7. Una composición de perfumería que comprende:

- i) al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en la reivindicación 1 o 3;
- 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.

25 8. Un producto de consumo de perfumería que comprende:

- i) al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en la reivindicación 1 o 3; y
- ii) una base de perfumería.

30 9. Un producto de perfumería para consumo de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la base de perfumería para consumo es un perfume, un producto para el cuidado de los tejidos, un producto para el cuidado corporal, un producto aromatizante del aire o un producto para el cuidado del hogar.

35 10. Un producto de perfumería para consumo de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la base de perfumería para consumo es un perfume fino, una colonia, una loción para después del afeitado, un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un refrescante de tejidos, agua para el planchado, un papel, o un blanqueador, champú, una preparación colorante, un atomizador para el cabello, una crema evanescente, un desodorante o antitranspirante, o un jabón perfumado, una espuma para la ducha o el baño, aceite o gel, un producto para la higiene, un aromatizante del aire, aromatizante del aire pulverizado "lista para usarse" una toallita húmeda, un detergente de platos o detergente para superficies duras.