(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 648 667**

(51) Int. CI.:

A23L 2/56 (2006.01)
C07D 335/02 (2006.01)
A23L 27/20 (2006.01)
A23L 27/29 (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2015 E 15193319 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 3025591**

(54) Título: **Composiciones de sabor y fragancia que contienen tiopirano-carbaldehído**

(30) Prioridad:

18.11.2014 US 201414546462

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.01.2018

(73) Titular/es:

INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC. (100.0%)
521 West 57th Street
New York, NY 10019, US

(72) Inventor/es:

CANNON, ROBERT;
JANCZUK, ADAM JAN;
AGYEMANG, DAVID O. y
CHEN, ZHEN

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

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

Composiciones de sabor y fragancia que contienen tiopirano-carbaldehído

Campo de la invención

La presente invención se refiere a la incorporación y uso de una nueva estructura química como material de sabor y fragancia.

Antecedentes de la invención

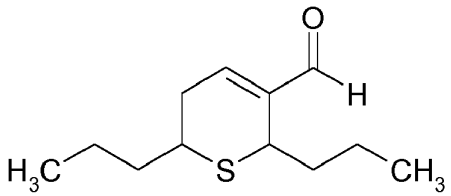
Hay una necesidad continuada en la industria de los sabores de productos químicos de sabor que mejoren o proporcionen nuevos sabores para preparaciones alimenticias. Hay una necesidad continuada similar de productos químicos de fragancias para proporcionar a los perfumistas y otras personas la posibilidad de crear nuevas fragancias para perfumes, colonias y productos de cuidado personal. Los expertos en la técnica apreciarán el modo en que las diferencias en las estructuras químicas de las moléculas pueden dar lugar a diferencias significativas en el olor, percepciones y características. La identificación de las variaciones estructuras y el descubrimiento de nuevos productos químicos hacen posible la creación de nuevos sabores y fragancias.

Es conocido desde hace tiempo que los compuestos de azufre pueden poseer un olor repulsivo, dado lugar a un olor desagradable en las comidas y contribuyendo a la contaminación del aire (Véase Badings, H. T. et al. Z. Lebensm. Unters.-Forsch. 1976, 161, páginas 53-59; Schaefer, J. Comm. Eur. Communities 1980, páginas 513-535). Los compuestsos de azufre, por ejemplo, en el estiércol de las gallinas. Uno de estos compuestos, el 2,6-dimetil-5,6-dihidro-2H-tioprian-3-carbaldehído fue detectado también en el aire de naves de cría de gallinas y se identificó que desempeña funciones importantes en los olores tanto del estiércol como de las naves de cría de gallinas (Véase Schaefer, J.). En un estudio de la formación de compuestos de azufre durante la preparación o almacenamiento de productos alimenticios, se propuso y se investigó un sistema modelo ensayando la reacción de sulfuro de hidrógeno y 2-butenal. Se identificó un cierto número de compuestos de azufre y se informó de sus propiedades de olores desagradables. El 2,6-Dimetil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído se encontró y se describió nuevamente por tener olores a cebolla y metálicos. En el modelo, se propusieron más compuestos de azufre que incluían 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído. Sin embargo, ninguna de las moléculas propuestas fue aislada y/o comfirmada y no se h izo valoración alguna de los olores (véase Badings, H. T. et al.; Kleipool, R. J. C. et al. Z. Lebensm. Unters.-Forsch. 1976, 161, páginas 231-238).

Se ha encontrado ahora, de forma inesperada y contraria a l o que se podía esperar, que el 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído posee percepciones organolépticas afrutadas y tropicales sorprendentemente fuertes y, por lo tanto, es particularmente útil para mejorar el sabor de productos alimenticios, gomas de mascar, productos dentales y de higiene oral y productos medicinales.

Sumario de la invención

La presente invención se dirige a un método para mejorar, aumentar o modificar una composición de sabor o de fragancia mediante la adición de una cantidad olfatoriamente aceptable de 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído representado por la fórmula I expuesta a continuación:



Fórmula I

Otra realización de la invención se dirige a una composición de sabor o de fragancia que comprende 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído.

Otra realización de la invención se dirige a una composición que comprende 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído y un material seleccionado entre el grupo que consiste en un producto alimenticio, una goma de mascar, un producto dental, un producto de higiene oral, un producto medicinal, un perfume, una colonia, agua del sanitario, un producto cosmético, un producto para el cuidado personal, un producto para el cuidado de telas, un producto de limpieza y un ambientador.

Estas y otras realizaciones de la presente invención resultarán evidentes mediante la lectura de la siguiente memoria descriptiva.

Descripción detallada de la invención

El 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído de la presente invención puede ser preparado con 3-(acetiltio)-hexanal. Su preparación se detalla a continuación en el Ejemplo I. Los materiales fueron adquiridos de la entidad Aldrich Chemical Company, salvo que se indique otra cosa.

Los expertos en la técnica reconocerán que el compuesto de la presente invención contiene un centro quiral, proporcionado así un cierto número de isómeros del compuesto reivindicado. Está previsto en este caso que el compuesto de la presente invención incluya mezclas isómeras así como isómeros individuales que pueden ser separados usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Las técnicas adecuadas incluyen cromatografía como cromatografía líquida de alta resolución, conocida como HPLC, particularmente cromatografía de gel de sílice, y cromatografía gaseosa de captura conocida como captura por GC. Sin embargo, las versiones comerciales de estos productos son ofrecidas la mayoría de las veces en forma de mezclas.

El 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído se encuentra que tiene unas percepciones afrutadas y tropicales fuertes de de larga duración, que se ha mostrado que son ventajosas para su uso para aumentar o conferir una mejora del gusto o un efecto somatosensorial a productos alimenticios, gomas de mascar y productos de higiene oral y productos medicinales proporcionando una mejora del sabor y un perfil de sabor global preferido. La presente invención se refiere además a un procedimiento para aumentar o conferir gusto o un efecto somatosensorial a productos alimenticios, productos dentales y de higiene oral y productos medicinales añadiendo 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído.

Cuando se usa 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído en una composición de sabor, puede ser combinado con materiales o adyuvantes de sabor convencionales, que son bien conocidos en la técnica y han sido profusamente descritos en el pasado. Los materiales de sabor convencionales incluyen ácidos grasos saturados, ácidos grasos insaturados, aminoácidos; alcoholes que incluyen alcoholes primarios y secundarios; ésteres; compuestos de carbonilo que incluyen cetonas; aldehídos; lactonas; materiales orgánicos cíclicos que incluyen derivados de benceno, compuestos acrílicos, heterociclos como furanos, piridinas, pirazinas y similares; otros compuestos que contienen azufre que incluyen tioles, sulfuros, disulfuros y similares; proteínas; lípidos; hidratos de carbono: los denominados potenciadores del sabor como glutamato de monosodio; glutamato de magnesio, glutamato de calcio, guanilatos e inosinatos; materiales de sabor naturales como hidrolizados, cacao, vainilla y caramelo; aceites esenciales y extractos como aceite de anís, aceite de clavo y similares; y materiales de sabor artificiales como vanillina, etil-vanillina y similares. Los requisitos para los adyuvantes incluyen: (1) que sean no reactivos con 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído; (2) que sean organolépticamene compatibles con 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído, con lo que el sabor del producto consumible final al que se añade 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído no se vea perjudicialmente afectado por el uso de los adyuvantes; y (3) que sean aceptables por ingestión y, por tanto, no tóxicos o perjudiciales de algún otro modo. Además, pueden ser incluidos también otros materiales de sabor, vehículo, estabilizadores, espesantes, agentes tensioactivos e intensificadores del sabor.

El uso de 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído es aplicable además en productos de perfumería actuales, que incluye la preparación de perfumes y colonias, el perfumado de productos de cuidado personal como jabones, geles de ducha y productos para el cuidado del cabello, productos para el cuidado de telas, ambientadores y preparaciones cosméticas. La presente invención puede ser usada también para perfumar agentes limpiadores como, pero sin limitación, detergentes, materiales lavavajillas, composiciones depuradoras, limpiadores de ventanas y similares.

En estas preparaciones, el 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído puede ser usado solo o en combinación con otras composiciones perfumantes, disolventes, adyuvantes y similares. La naturaleza y variedad de los otros ingredientes que pueden ser empleados también son conocidas por los expertos en la técnica. Pueden ser empleados muchos tiempos de fragancias en la presente invención, siendo la única limitación la compatibilidad con los demás compuestos que están siendo empleados. Las fragancias adecuadas incluyen, pero sin limitación, frutas como almendra, manzana, cereza, uva, pera, piña, naranja, fresa o frambuesa; almizcle, esencias de flores como tipo lavanda, tipo rosa, tipo lirio o tipo clavel. Otras esencias agradables incluyen esencias de hierbas y arbolado derivadas de pino, abeto y otros olores forestales. Las fragancias pueden ser derivadas también de diversos aceites como aceites esenciales o de materiales vegetales como menta, yerbabuena y similares.

Una lista de fragancias adecuadas se proporciona en la patente de EE.UU. nº 4.534.891, cuyo contenido se incorpora como referencia como si se expusiera en su totalidad. Otra fuente de fragancias adecuadas se encuentra en la publicación Perfumes, Cosmetics and Soaps, Second Edition, editada por W. A. Poucher, 1959. Entre las fragancias proporcionadas en este tratado están goma arábiga, cassie, chipre, ciclamen, helecho, gardenia, espino, hiliotropo, madreselva, jacinto, jazmín, lila, azucena, magnolia, mimosa, narciso, heno fresco, flor de naranjo, orquídea, reseda, guisante de olor, trefle, nardo, vainilla, violeta, alhelí y similares.

El 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído puede ser usado en combinación con un compuesto fragancia

complementario. La expresión “compuesto de fragancia complementario”, como se usa en la presente memoria descriptiva, se define como un compuesto de fragancia seleccionado entre el grupo que consiste en 2-[(4-metilfenil)metileno]-heptanal (Acalea), éster alílico de ácido iso-amiloxiacético (Alil-Amil-Glicolato), (3,3-dimetilciclohexil)etil-etil-propano-1,3-dioato (Applelide), (E/Z)-1-etoxi-1-deceno (Arctical), 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclo-penten-1-il)-2-buten-1-ol (Bacdanol), 2-metil-3-[(1,7,7-trimetilbiciclo[2,2,1]hept-2-il)oxi]exo-1-propanol (Bornafix), 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona (Cashmeran), trimetilciclopentenilmetiloxabiciclooctano (Cassiffix), 1,1-dimetoxi-3,7-dimetil-2,6-octadieno (Citral DMA), 3,7-dimetil-6-octen-1-ol (Citronallol), acetato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5/6-ilo (Ciclacet), propionato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5/6-ilo (Cyclaprop), butirato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1G-inden-5/6-il (Ciclobutanate), 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona (Delta Damascona), 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetil propanenitrilo (Fleuranil), 3-(O/P-etilfenil)-2,2-dimetil-propionaldehído (Floralozona), tetrahidro-4-metil-2-(2-metilpropil)-2H-piran-4-ol (Floriffol), 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta-gamma-2-benzopirano (Galaxolide), 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)pent-4-en-1-ona (Galbascona), acetato de E/Z-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ilo (Acetato de geranilo), α-metil-1,3-benzodioxol-5-propanal (Helional), 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1,6-heptadien-3-ona (Hexalon), (Z)-3-hexenil-2-hidroxibenzoato (Salicilate de hexenilo, CIS-3), 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (Ionona α), 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etan-1-ona (Iso E Super), 3-oxo-2-pentilciclopentaneacetato de metilo (Kharismal), 2,2,4-trimetil-4-fenil-butanenitrilo (Khusinil), 3,4,5,6,6-pentametilhept-3-en-2-ona (Koavona), 3/4-(4-hidroxi-4-metil-pentil) ciclohexeno-1-carboxaldehído (Lyral), 3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (Metil-Ionona y), 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il) pent-1-en-3-ona (Metil Ionona α Extra, Metil Ionona N), 3-metil-4-fenilbutan-2-ol (Muguesia), ciclopentadec-4-en-1-ona (Musk Z4), 3,3,4,5,5-pentametil-11,13-dioxatriciclo[7,4,0,0<2,6>]tridec-2(6)-eno (Nebulona), acetato de 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ilo (Neril Acetato), 3,7-dimetil-1,3,6-octatrieno (Ocimeno), orto-toliletanol (Peomosa), 3-metil-5-fenilpentanol (Fenoxanol), 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil) ciclohex-3-eno-1-carboxaldehído (Preciclemona B), 4-metil-8-metileno-2-adamantanol (Prismantol), 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (Sanjinol), 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (Santaliff), Terpineol, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído (Triplal), decahidro-2,6,6,7,8,8-hexametil-2H-indeno[4,5-B]furano (Trisamber), acetato de 2-terc-butilciclohexilo (Verdox), acetato de 4-terc-butilciclohexilo (Vertenox), acetil-cedreno (Vertofix), 3,6/4,6-dimetilciclohex-3-eno-1-carboxaldehído (Vertoliff) y (3Z)-1-[(2-metil-2-propenil)oxi]-3-hexeno (Vivaldie).

La expresión “producto alimenticio”, como se usa en la presente memoria descriptiva, incluye materiales ingeribles tanto sólidos como líquidos para el hombre o animales, materiales que habitualmente tienen, aunque no necesariamente, un valor nutricional. Por tanto, los productos alimenticios incluyen carnes, salsas, sopas, comidas precocinadas, malta, bebidas alcohólicas y otras, leche y producto lácteos, mariscos, incluidos pescado, crustáceos, moluscos y similares, dulces, verduras, cereales, refrescos, aperitivos, alimentos para perros y gatos, otros productos veterinarios y similares.

Las expresiones “composición de sabor” y “formulación de sabor” significan lo mismo y se refieren a una composición para el consumidor que produce un sabor agradable o deseado. La composición de sabor contiene un compuesto o una mezcla de compuestos. La composición de sabor de la presente invención es una composición para el consumidor que comprende 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído.

Las expresiones “composición de fragancia”, “formulación de fragancia” y “composición de perfume” significan lo mismo y se refieren a una composición para el consumidor que es una mezcla de compuestos que incluye, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, lactonas, nitrilos, aceites naturales, aceites sintéticos y mercaptanos, que se mezclan de forma que los olores combinados de los componentes individuales producen una fragancia agradable o deseada. La composición de fragancia de la presente invención es una composición para el consumidor que comprende 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído. La composición de fragancia de la presente invención comprende 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído y además un compuesto de fragancia complementario como se definió anteriormente.

La expresión “producto de fragancia” significa un producto para el consumidor que contiene un ingrediente de fragancia que añade fragancia o enmascara malos olores. Los productos de fragancias pueden incluir, por ejemplo, perfumes, colonias, barras de jabón, jabones líquidos, geles de ducha, espumas de baño, productos cosméticos, productos para el cuidado de la piel como cremas, lociones y productos para el afeitado, productos para el cuidado del cabello para aplicación de champú, aclarado, acondicionamiento, blanqueo, coloración, teñido y características de estilo, desodorantes y antitranspirantes, productos para el cuidado femenino como tampones y compresas femeninas, productos para el cuidado de bebés como pañales, biberones y toallitas, productos para el cuidado familiar como papel higiénico, servilletas faciales, pañuelos de papel o toallitas de papel, productos para telas como suavizantes y ambientadores para telas, productos para el cuidado ambiental como sistemas de suministro de ambientadores y fragancias, preparaciones cosméticas, agentes de limpieza y desinfectantes como detergentes, materiales para lavavajillas, composiciones depuradoras, limpiadores de vidrio y metales, como limpiadores de ventanas, limpiadores de encimeras de cocina, limpiadores de suelos y alfombras, aditivos para limpiadores y blanqueadores de cuartos de baño, agentes de lavado para múltiples fines, agentes para el lavado de telas de acción enérgica o finos que incluyen detergentes de lavandería y aditivos para el aclarado, productos dentales y de higiene oral como pastas dentales, geles dentales, hilos dentales, productos de limpieza para dentaduras, adhesivos para dentaduras, dentífricos, enjuagues de blanqueo detal y bucales, productos sanitarios y nutricionales y

productos alimenticios como productos de aperitivos y bebidas. El producto de fragancia de la presente invención es un producto para el consumidor que contiene 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído. El producto de fragancia de la presente invención contiene 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído y adicionalmente un producto de fragancia complementario como se definió anteriormente.

El término "mejorar" se entiende que significa elevar una composición de sabor o de fragancia hasta unas características más deseables. El término "aumentar" se entiende que significa hacer que la composición de sabor o de fragancia tenga una mayor eficacia o que proporcione una composición de sabor o de fragancia con unas características mejorado. El término "modificar" se entiende que significa proporcionar a la composición de sabor o de fragancia un cambio en sus características.

La expresión "cantidad olfatoriamente aceptable" se entiende que significa la cantidad de un compuesto en la formulación de sabor o de fragancia, para la que el compuesto contribuirá a sus características olfatorias individuales. Sin embargo, el efecto olfatorio de la formulación de sabor o de fragancia será la suma del efecto de cada uno de los ingredientes de sabor o de fragancia. Por tanto, el 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído puede ser usado también para mejorar o aumentar las características de aroma de la formulación de sabor o de fragancia, o modificando la reacción olfatoria a la que contribuyen otros ingredientes en la formulación. La cantidad olfatoriamente aceptable puede variar dependiendo de muchos factores que incluyen otros ingredientes, sus cantidades relativas y el efecto olfatorio que se desea.

Generalmente, la cantidad olfatoriamente aceptable de 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído empleada en una composición de sabor es mayor que aproximadamente 0,1 partes por mil millones en peso, preferentemente de aproximadamente 1 parte por mil millones a aproximadamente 1000 partes por millón en peso, más preferentemente de aproximadamente 10 partes por mil millones a aproximadamente 100 partes por millón en peso, incluso más preferentemente de aproximadamente 100 partes por mil millones a aproximadamente 10 partes por millón en peso. La cantidad olfatoriamente aceptable de 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído empleada en una composición de fragancia varía desde aproximadamente 0,005 hasta aproximadamente 70 por ciento en peso, preferentemente de 0,05 a aproximadamente 50 por ciento en peso, más preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25 por ciento en peso e incluso más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso. Los expertos en la técnica serán capaces de emplear la cantidad deseada para proporcionar el efecto y la intensidad de sabor o fragancia deseados. Además del compuesto de la presente invención, pueden ser usados también otros materiales conjuntamente con la composición de sabor o de fragancia para encapsular y/o suministrar el sabor o fragancia. Algunos materiales bien conocidos son, por ejemplo, pero sin limitación, polímeros, oligómeros, otros no polímeros como tensioactivos, emulsionantes, lípidos que incluyen grasas, ceras y fosfolípidos, aceites orgánicos, aceites minerales, petrolato, aceites naturales, fijadores de perfumes, fibras, almidones, azúcares y materiales para superficies sólidas como zeolita y sílice.

Cuando se usan en una formulación de fragancia, estos ingredientes proporcionan percepciones adicionales para hacer que una formulación de fragancia sea más deseable y apreciable, y añaden la percepción de valor. Las cualidades de olor en estos materiales ayudan a embellecer y aumentar el conjunto acabado, así como a mejorar el rendimiento de los otros materiales en la fragancia.

Además, los compuestos de la presente invención se encuentra también, sorprendentemente, que proporcionan un rendimiento superior de los ingredientes y poseen ventajas inesperadas en aplicaciones para contrarrestar los malos olores como la transpiración corporal, olor ambiental como hongos y moho, cuartos de baño, etc. Los compuestos de la presente invención eliminan sustancialmente la percepción de malos olores y/o evitan la formación de estos malos olores, por tanto, pueden ser utilizados con un gran número de productos funcionales.

Ejemplos de los productos funcionales se proporcionan en la presente memoria descriptiva para ilustrar los diversos aspectos de la presente invención. Sin embargo, no están destinados a limitar el alcance de la presente invención. Los productos funcionales pueden incluir, por ejemplo, una composición ambientadora (o desodorante) convencional para habitaciones como pulverizaciones de ambientador para habitaciones, un aerosol distinto de pulverizador, difusores de fragancias, un sistema de mechas u otro para líquidos, o un sólido, por ejemplo, velas o una base de cera como en pomanders y plásticos, polvos como en bolsitas o pulverizadores en seco o geles, como en barritas sólidas de gel, desodorantes para ropas como los aplicados mediante aplicaciones en máquinas lavadoras como en detergentes, polvos, líquidos, blanqueadores o suavizantes de telas, ambientadores de telas, pulverizadores para ropa blanca, bloques para inodoros, pulverizadores de aerosol para armarios, o zonas de almacenamiento de ropas o en la limpieza en seco, para superar las percepciones de disolventes residuales en las ropas, accesorios para cuartos de baño como toallas de papel, papel higiénico, servilletas sanitarias, toallitas, ropas de lavado desechables, pañales desechables y desodorantes para cubos de pañales, productos de limpieza como desinfectantes y limpiadores de tazas de inodoro, productos cosméticos como antitranspirantes y desodorantes, desodorantes corporales en general en la forma de polvos, aerosoles, líquidos o sólidos, o productos para el cuidado del cabello como pulverizadores para el cabello, acondicionadores, productos de aclarado, colores y colorantes para el cabello, ondulaciones permanentes, dispositivos de depilación, reforzadores del cabello, aplicaciones para arreglar el cabello como pomadas, cremas y lociones, productos medicados para el cuidado del cabello que contienen ingredientes como sulfuro de selenio, alquitrán mineral o salicilatos, o champús, o productos para el cuidado de los pies como

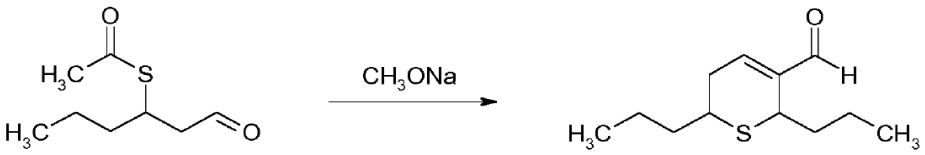
polvos, líquidos o colonias para los pies, lociones para después del afeitado y corporales o jabones y detergentes sintéticos como pastillas, líquidos, espumas o polvos, supresión del olor como durante procedimientos de fabricación, como en la industrial del acabado textil y la industria de la impresión (tintas y papel), control de materias efluentes como en procedimientos implicados en la formación de pasta papelera, recintos de almacenamiento y tratamientos de carne, tratamiento de aguas residuales, bolsas de basura o eliminación de residuos, o en el control de los olores de productos como en artículos textiles acabados, artículos de caucho acabados y ambientadores de coches, productos para el cuidado agrícola y de mascotas como residuos domésticos de perros y de gallinas y productos para el cuidado de animales domésticos y mascotas como desodorantes, agentes de champú o limpieza o material de desecho de animales y en sistemas de aire cerrados a gran escala como auditorios, y en el metro y sistemas de transporte.

Por tanto, se observará que la composición de la invención es habitualmente una en la que está presente el contrarrestar los malos olores junto con un portador mediante el cual o a partir del cual se puede introducir el contrarrestar los malos olores en un espacio de aire en el que están presente los malos olores, o un sustrato en el que se han depositado los malos olores. Por ejemplo, el portador puede ser un propelente de aerosol como un clorofluoro-metano, o un sólido como una cera, material de plástico, caucho, polvo inerte o gel. En un ambientador de aire de tipo mecha, el portador es un líquido sustancialmente inodoro de baja volatilidad. En diversas aplicaciones, una composición de la invención contiene un agente tensioactivo o un desinfectante, mientras que, en otras, el agente que contrarresta los malos olores está presente en un sustrato fibroso. En muchas composiciones de la invención, está presente también un componente de fragancia que confiere una fragancia a la composición. Pueden ser empleadas las fragancias anteriormente indicadas.

La cantidad eficaz para contrarrestar los malos olores se entiende que significa la cantidad de agente para contrarrestar los malos olores de la invención en un producto funcional que es organolépticamente eficaz para suprimir los malos olores al mismo tiempo que reduce la intensidad combinada del nivel de olores, en que los malos olores dados están presentes en un espacio de aire o ha sido depositado sobre un sustrato. La cantidad exacta de agente para contrarrestar los malos olores empleado puede variar dependiendo del tiempo de agente para contrarrestar malos olores, el tipo de portador empleado y el nivel de contrarrestar malos olores deseado. En general, la cantidad de agente para contrarrestar malos olores presente es la dosificación ordinaria necesaria para obtener el resultado deseado. Esta dosificación es conocida por el experto en la técnica. En una realización preferida, cuando se usa conjuntamente con productos funcionales sólidos o líquidos para malos olores, por ejemplo, jabón y detergente, los compuestos de la presente invención pueden estar presentes en una cantidad que varía en el intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 50 por ciento en peso, preferentemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 por ciento en peso y, más preferentemente, desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 por ciento en peso y, cuando se usa conjuntamente con productos funcionales gaseosos para malos olores, los compuestos de la presente invención pueden estar presentes en una cantidad que varía en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 10 mg por metro cúbico de aire.

Lo que sigue se proporciona como realizaciones específicas de la presente invención. Otras modificaciones de esta invención serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. Estas modificaciones se entiende que están dentro del alcance de esta invención. Como se usan en la presente memoria descriptiva, todos los porcentajes están en porcentajes en peso, salvo que se indique otra cosa, ppm se entiende que representa partes por millón, ml se entiende que es mililitros, g se entiende que es gramos, mol se entiende que es moles y mmol se entiende que es milimoles. IFF, como se usa en los ejemplos, se entiende que significa Flavors & Fragances Incl, New York, NY, USA.

Ejemplo I



3-(acetiltio)hexanal

2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído

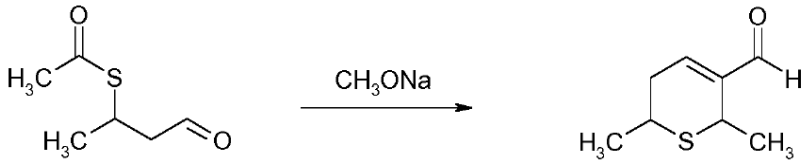
Preparación de 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído (Fórmula I): Se disolvió metóxido de sodio (CH_3ONa) (16,2 g, 0,3 mol) en metanol (MeOH) (100 ml). Se añadió gota a gota 3-(acetiltio)-hexanal (25 g, 0,1 mol). Después de que se completó la adición, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas adicionales. Seguidamente se añadió agua con hielo (200 ML) y la mezcla de reacción se acidificó con cloruro de hidrógeno (HCl) (10%) hasta pH 2. La mezcla resultante se extrajo con acetato de etilo (EtOAc) (200 ml). La capa orgánica se lavó sucesivamente con salmuera, solución de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) (10%) y salmuera, se secó y se concentró para proporcionar un producto en bruto. El producto en bruto se destiló y se purificó adicionalmente mediante una columna de gel de sílice (acetato de etilo/hexanos) para proporcionar 2,6-dipropil-5,6-

dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído (12 g).

^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): 9,32 (s, 1H), 6,79 (dd, 1H, J=5,3, 2,8 Hz), 3,51 (m, 1H), 2,92-3,05 (m, 1H), 2,61-2,75 (m, 1H), 2,22-2,38 (m, 1H), 1,35-1,76 (m, 8H), 0,95 (t, 3H, J=7,1 Hz), 0,93 (t, 3H, J=6,9 Hz).

El 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído (1% en agua) se describió que tenía características afrutadas, verde, de cassis, sabrosas y picantes.

Ejemplo II



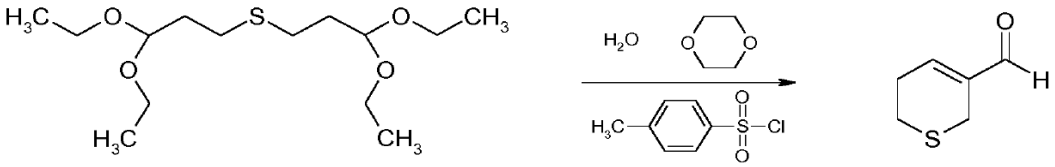
S-(4-oxobutan-2-il)-etanotioato

2,6-dimetil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído

Preparación de 2,6-dimetil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído (Fórmula II): El 2,6-dimetil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído (4,8 g) se preparó análogamente usando S-(4-oxobutan-2-il)etanotioato (100 g, 0,684 mol).

^{1}H RMN ($CDCl_3$, 500 MHz): 9,33 (s, 1H), 6,80 (dd, J=5,4, 2,5 Hz, 1H), 3,70 (q, J=6,9 Hz, 1H), 3,10-3,18 (m, 1H), 2,67-2,74 (m, 1H), 2,24-2,40 (m, 1H), 1,47 (d, J=6,9 Hz, 3H), 1,34 (d, J=6,6 Hz, 3H).

Ejemplo III



bis(3,3-dietoxipropil)sulfano

5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído

Preparación de 5-6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído (Fórmula III): Se combinaron bis(3,3-dietoxipropil)sulfano (50 g, 0,17 mol), agua (69,4 ml, 3,855 mol), cloruro de p-toluenosulfonilo (1,619 g, 8,49 mmol) y 1,4-dioxano (100 ml, 1,174 mol) y se agitaron a 80ºC durante aproximadamente 2 horas. La reacción se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió agua y la mezcla de reacción se extrajo con dietil-éter ($(C_2H_5)_2O$). La capa orgánica se lavó sucesivamente con solución saturada de bicarbonato de sodio, agua y salmuera y se secó y se concentró para proporcionar un producto en bruto. El producto en bruto se purificó adicionalmente mediante columna de gel de sílice (acetato de etilo/hexano, 1:20) para proporcionar 5-6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído (3,2 g).

^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): 9,37 (s, 1H), 6,86-6,96 (m, 1H), 3,29-3,36 (m, 2H), 2,79 (t, J-5,6 Hz, 2H), 2,63-2,72 (m, 2H).

Ejemplo IV

Se preparó una serie de concentraciones en agua de cada uno de los compuestos anteriores (es decir, Fórmula I-III). Se evaluaron las propiedades organolépticas de cada compuesto a cada concentración y se recogen en lo que sigue:

Concentración (ppm)	Fórmula I	Fórmula II	Fórmula III
0,1	Agradable, ligeramente afrutado y tropical	Apenas detectable	Débil y ligeramente metálico
0,5	Fresco, afrutado y ligeramente a mermelada	Débil, de tipo cloro, sulfurado y ligeramente químico	Tipo basura y podrido

1	Afrutado, tropical y a mermelada	Ligeramente a cebolla vieja, químico y amargo	Tipo patata y podrido
10	Crema agria y cremoso	Sulfurado, tipo gasolina y tipo cebolla	Tipo verduras sobrecocidas y tipo yema de huevo

A todas las concentraciones ensayadas, la Fórmula I exhibió percepciones afrutadas y tropicales altamente deseables y la Fórmula II y Fórmula III exhibieron características desagradables y repulsivas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de sabor, que comprende una cantidad olfatoriamente aceptable de 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído.

2. La composición de sabor de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un material seleccionado el grupo que consiste en un producto alimenticio, una goma de mascar, un producto dental, un producto de higiene oral y un producto medicinal.

3. La composición de sabor de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la cantidad olfatoriamente aceptable de 1 parte por mil millones a 1000 partes por millón en peso.

4. La composición de sabor de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la cantidad olfatoriamente aceptable de 10 partes por mil millones a 100 partes por millón en peso.

5. La composición de sabor de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la cantidad olfatoriamente aceptable de 100 partes por mil millones a 10 partes por millón en peso.

6. Un método para mejorar, aumentar o modificar una composición de sabor mediante la adición de una cantidad olfatoriamente aceptable de 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído.

7. El método de la reivindicación 6, en el que la composición de sabor comprende adicionalmente un material seleccionado entre el entre el grupo que consiste en un producto alimenticio, una goma de mascar, un producto dental, un producto de higiene oral y un producto medicinal.

8. El método de la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la cantidad olfatoriamente aceptable es de 1 parte por mil millones a 1000 partes por millón en peso de la composición de sabor.

9. El método de la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la cantidad olfatoriamente aceptable es de 10 partes por mil millones a 100 partes por millón en peso de la composición de sabor.

10. El método de la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la cantidad olfatoriamente aceptable es de 100 partes por mil millones a 10 partes por millón en peso de la composición de sabor.

11. Una composición de fragancia, que comprende una cantidad olfatoriamente aceptable de 2,6-dipropil-5,6-dihidro-2H-tiopiran-3-carbaldehído.

12. La composición de fragancia de la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en la que la cantidad olfatoriamente aceptable es de 1 parte por mil millones a 1000 partes por millón en peso.

13. La composición de fragancia de la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en la que la cantidad olfatoriamente aceptable es de 10 partes por mil millones a 100 partes por millón en peso.

14. La composición de fragancia de la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en la que la cantidad olfatoriamente aceptable es de 100 partes por mil millones a 10 partes por millón en peso.