

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 381**

51 Int. Cl.:

C07D 309/06 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

C07D 309/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2014** **PCT/EP2014/052114**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014** **WO14124834**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2014** **E 14702284 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016** **EP 2956448**

54 Título: **Pirano como odorante floral**

30 Prioridad:

12.02.2013 EP 13154879

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
27.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

COULOMB, JULIEN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 610 381 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

Pirano como odorante floral

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se refiere al uso como ingrediente perfumante de una composición de materia que comprende los derivados de fórmula (I) y/o (II) como se definen a continuación, las cuales son ingredientes perfumantes útiles del tipo de lirio de los valles, floral. Por lo tanto, siguiendo lo que se menciona en el presente documento, la presente invención comprende el compuesto de la presente invención como una parte de una composición perfumante o de un producto perfumante para el consumidor.

Técnica anterior

Al leer y entender de los presentes inventores, los compuestos de la presente invención de fórmula (I) son novedosos.

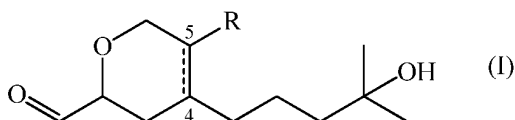
Al leer y entender de los presentes inventores, el análogo más cercano conocido en la perfumería es la sustancia química conocida como Lyrall® (4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído más, como un producto menor, el isómero 3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído; origen: International Flavors & Fragrances, Inc., Nueva York, EE.UU.) descrita en el documento US 2947780. Además el documento US 4007137 indica claramente que el isómero 3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído es un componente indeseable (véase el documento US 4007137 columna 5, línea 45).

Estos documentos de la técnica anterior no informan o sugieren ningunas propiedades organolépticas de los compuestos de fórmula (I) o (II) y no informan o sugieren cualquier uso de dichos compuestos en el campo de la perfumería.

Descripción de la invención

Los presentes inventores han descubierto ahora sorprendentemente que una composición de materia que comprende:

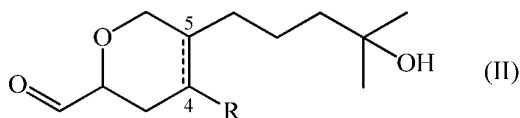
1) al menos un 70 % de al menos un compuesto de fórmula



en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en el que R representa:

- un átomo de hidrógeno y la línea punteada representa un enlace sencillo o un doble enlace carbono-carbono; o
- un grupo CH₂ unido a C4 y C5 y la línea punteada representa un enlace sencillo carbono-carbono;

2) como mucho un 30 % de al menos un compuesto de fórmula



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

- un átomo de hidrógeno y la línea punteada representa un enlace sencillo o un doble enlace carbono-carbono; o
- un grupo CH₂ unido a C4 y C5 y la línea punteada representa un enlace sencillo carbono-carbono; y

en la que los porcentajes son porcentajes p/p con relación al peso total de la composición;

puede usarse como un ingrediente perfumante, por ejemplo para impartir notas de olor del tipo de lirio de los valles, floral.

Por razones de claridad, por la expresión “uno cualquiera de sus estereoisómeros”, o similares, se entiende el significado normal entendido por una persona experta en la materia, es decir, que el compuesto puede ser un enantiómero puro (si es quiral) o un diastereómero (si la línea punteada representa un enlace sencillo).

Por razones de claridad, por la expresión “en el que la línea punteada representa un enlace sencillo/doble carbono-carbono”, o similares, se entiende el significado normal entendido por una persona experta en la materia, es decir

que la unión completa (la línea continua y la línea punteada) entre los átomos de carbono conectados por dicha línea punteada, por ejemplo, los carbonos 4 y 5, es un enlace sencillo o doble carbono-carbono.

De acuerdo con una realización particular de la presente invención, dicha línea punteada y R tienen simultáneamente el mismo significado en las fórmulas (I) y (II).

- 5 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, R representa un átomo de hidrógeno y la línea punteada representa un enlace sencillo o doble carbono-carbono.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, R representa un átomo de hidrógeno y la línea punteada representa un doble enlace carbono-carbono.

- 10 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, en dicha composición de materia los compuestos de fórmula (I) representan al menos un 75 %, y los compuestos de fórmula (II) como mucho un 25 %, del peso total de la composición.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, en dicha composición de materia los compuestos de fórmula (I) representan al menos un 85 %, y los compuestos de fórmula (II) como mucho un 15 %, del peso total de la composición.

- 15 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, en dicha composición de materia, los compuestos de fórmula (I) representan al menos un 95 % del peso total de la composición.

- 20 Como ejemplos específicos de los compuestos de la presente invención, se pueden citar, como un ejemplo no limitante, una composición que comprende un 88 % de 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carbaldehído y un 12 % de 5-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carbaldehído (también mencionado como composición 1 en los ejemplos) que poseen un olor de lirio de los valles suave y equilibrado, tenue, de una tenacidad sobresaliente y exalta el aspecto floral blanco de la composición a la cual se añade. El perfil organoléptico de este compuesto es muy semejante a uno del ingrediente de perfumería Lyrall[®] bien conocido (mencionado anteriormente en la sección de la técnica anterior), en particular por lo que se refiere al olor, así como a la tenacidad y la irradiación.

- 25 Tal similitud de las propiedades del olor es particularmente sorprendente, puesto que el reemplazo de un grupo CH₂ por un átomo de oxígeno ya se sabe que cambia dramáticamente las propiedades físico-químicas de un compuesto (tal como el log P o la presión de vapor) y por lo tanto su interacción con los receptores olfativos. Por ejemplo, los valores calculados del compuesto de la presente invención comparados con aquel de la técnica anterior son para logP 1,57 frente a 3,32, y para p_v 2,31 mPa frente a 3,64 mPa, respectivamente.

- 30 Por razones de claridad el "logP" es el logaritmo del coeficiente de reparto entre el agua y el octanol, y la presión de vapor tiene el significado convencional en la técnica. Dicho logP y la presión de vapor son valores calculados y pueden obtenerse de acuerdo con el programa EPI suite (4.0); EPA (por sus siglas en inglés, Agencia de Protección Ambiental de EE.UU.) y la Syracuse Research Corporation (SRC), 2000.

- 35 Además, tal similitud de las propiedades del olor también es sorprendente ya que la composición de la técnica anterior comprende como el isómero principal, y únicamente el isómero deseable, el compuesto en el que el grupo carbaldehído y el grupo de la cadena están en posición para, mientras que la presente composición comprende como el isómero principal, y el más preferido, el compuesto en el que el grupo carbaldehído y el grupo de la cadena están en posición meta.

- 40 Como otro ejemplo, puede citarse una composición que comprende un 88 % de 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)tetrahydro-2H-piran-2-carbaldehído y un 12 % de 5-(4-hidroxi-4-metilpentil)tetrahydro-2H-piran-2-carbaldehído, que posee un olor similar al uno mencionado anteriormente pero se distingue por sí mismo porque tiene también una nota de mandarina, lactónica.

- 45 De acuerdo con una realización particular de la presente invención, la composición de la presente invención es una composición que comprende un 88 % de 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carbaldehído y un 12 % de 5-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carbaldehído.

- 50 Como se mencionó anteriormente, la presente invención se refiere al uso de la composición de la presente invención de la materia como un ingrediente perfumante. En otras palabras, se refiere a un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades del olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, cuyo procedimiento comprende añadir a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de la composición de materia de la presente invención. Por "uso de la composición de la materia de la presente invención" ha de entenderse en este punto también el uso de cualquier composición que contiene la composición de materia de la presente invención y la cual puede emplearse ventajosamente en la industria de la perfumería.

Dichas composiciones, las cuales de hecho pueden emplearse ventajosamente como ingredientes perfumantes, también son un objeto de la presente invención.

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

- i) como el ingrediente perfumante, la composición de materia de la presente invención como se definió 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" se entiende en este punto 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 pueden citarse como ejemplos no limitantes, un sistema emulsionante, es decir un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente utilizado comúnmente en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y del tipo de los disolventes utilizados comúnmente en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, pueden citarse como ejemplos no limitantes los disolventes tales como el 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 el vehículo de perfumería como una base de perfumería, otros vehículos de perfumería adecuados distintos a aquellos especificados previamente, también pueden ser etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como aquellas conocidas bajo la marca registrada Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres de éter de glicol tales como aquellos conocidos bajo la marca registrada Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

Como vehículos sólidos pueden citarse, como ejemplos no limitantes, gomas absorbentes o polímeros, o incluso materiales de encapsulación. Los ejemplos de tales materiales pueden comprender materiales formadores de pared y plastificantes, tales como mono, di- o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, proteínas o pectinas, o incluso los materiales citados en los textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungs- und Geliermittel in Lebensmitteln, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburgo, 1996. La encapsulación es un procedimiento bien conocido para una persona experta en la materia, y puede efectuarse, por ejemplo, utilizando técnicas tales como secado por pulverización, aglomeración o incluso extrusión; o consiste en una encapsulación por recubrimiento, que incluye la técnica de coacervación y de coacervación compleja.

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

Dicho co-ingrediente perfumante no es de fórmula (I) o de fórmula (II). Además, por "co-ingrediente perfumante" se entiende en este punto un compuesto, que se usa en una preparación perfumante o una composición para invertir un efecto hedónico. En otras palabras un co-ingrediente tal, que va a considerarse siendo uno perfumante, debe reconocerse por una persona experta en la materia como siendo capaz de impartir o modificar de una manera positiva o agradable el olor de una composición, y no como solamente teniendo un olor.

La naturaleza y el tipo de los co-ingredientes perfumantes presentes en la base no garantizan una descripción más detallada en este punto, la cual en cualquier caso podría no ser exhaustiva, siendo la persona experta en la materia capaz de seleccionarlos en base a su conocimiento general y de acuerdo con el uso o aplicación propuestos y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes que pertenecen a clases químicas tan variadas como alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenosos o sulfurosos y aceites esenciales, y dichos co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos co-ingredientes se listan en cualquier caso en los textos de referencia tales como el libro por S. Archander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, Nueva Jersey, EE.UU., o sus versiones más recientes, o en otras palabras de una naturaleza similar, así como en la bibliografía de patentes abundante en el campo de la perfumería. También se entiende que dichos co-ingredientes también pueden ser compuestos que se sabe que liberan de una manera controlada diversos tipos de compuestos perfumantes.

Por "adyuvante de perfumería" se entiende en este punto un ingrediente capaz de impartir un beneficio adicional añadido tal como un color, una resistencia particular a la luz, una estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo del adyuvante utilizado comúnmente en las bases de perfumería no puede ser exhaustiva, pero tiene que mencionarse que los ingredientes se conocen bien por una persona experta en la materia.

Una composición de la presente invención que consiste en al menos la composición de materia de la presente invención y al menos un vehículo de perfumería representa una realización particular de la presente invención así como una composición perfumante que comprende al menos la composición de materia de la presente invención, al menos un vehículo de perfumería, al menos una base de perfumería y opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

Por razones de 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 la cual la composición de materia de la presente invención podría estar involucrada como un producto de partida, intermedio o final podría no considerarse

como una composición perfumante de acuerdo con la presente invención siempre que la mezcla no proporcione la composición de materia de la invención en una forma adecuada para perfumería. De esta manera, las mezclas de reacción no purificadas se excluyen generalmente de la presente invención a menos que se especifique de otra manera.

Adicionalmente, la composición de materia de la presente invención también puede utilizarse ventajosamente en la totalidad de los campos de la perfumería moderna, es decir perfumería fina o funcional, para impartir o modificar positivamente el olor de un producto para el consumidor dentro del cual se añade la composición de materia de la invención. En consecuencia, otro objeto de la presente invención está representado por un producto perfumante para el consumidor que comprende, como el ingrediente perfumante, la composición de materia de la invención, como se definió anteriormente.

La composición de materia de la presente invención puede añadirse como tal o como parte de una composición de perfumería de la presente invención.

Por razones de claridad, ha de mencionarse que, por "producto perfumante para el consumidor" se entiende un producto para el consumidor que se espera que suministre al menos un efecto perfumante agradable a la superficie a la cual se aplica el mismo (por ejemplo, la piel, el cabello, los textiles o una superficie del hogar). En otras palabras, un producto perfumante para el consumidor de acuerdo con la presente invención es un producto perfumado para el consumidor que comprende la formulación funcional, así como opcionalmente agentes beneficiosos adicionales, que corresponden al producto para el consumidor deseado, por ejemplo un detergente o un agente para refrescar el medio ambiente, y una cantidad eficaz olfativa de la composición de la materia de la presente invención. Por razones de claridad, el producto perfumante para el consumidor es un producto no comestible.

La naturaleza y el tipo de los constituyentes de la base de perfumería para el consumidor no garantizan una descripción más detallada en este punto, que en cualquier caso podría no ser exhaustiva, la persona experta es capaz de seleccionarlas en base a su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

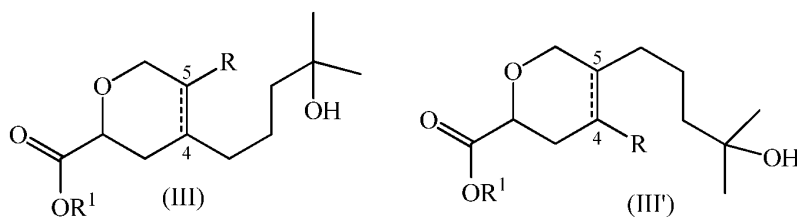
Los ejemplos no limitantes de la base de perfumería para el consumidor adecuada puede ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia o una loción para después de afeitarse, un producto para el cuidado de los tejidos, tal como un detergente líquido o sólido, o un suavizante de los tejidos, un agente refrescante de los tejidos, un agua para planchar, un papel, o un blanqueador; un producto para el cuidado del cuerpo tal como un producto para el cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación colorante o una laca para el cabello), una preparación cosmética (por ejemplo una crema de día o un desodorante o antitranspirante), o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo un jabón perfumado, una espuma para la ducha o para el baño, un aceite o un gel, o un producto para la higiene); un producto para el cuidado del ambiente, tal como un ambientador o un ambientador pulverizado "listo para su uso"; o un producto para el cuidado del hogar, tal como una toallita húmeda, un detergente lavavajillas o un detergente para superficies duras.

Algunas de las bases para el producto del consumidor anteriormente mencionadas pueden representar un medio agresivo para la composición de materia de la presente invención, de modo que puede ser necesario proteger este último de la descomposición prematura, por ejemplo por encapsulación o uniéndolo químicamente a otra sustancia química que es adecuada para la liberación de la composición de materia de la presente invención durante un estímulo externo adecuado, tal como una enzima, la luz, el calor o un cambio de pH.

Las proporciones en las cuales en la composición de materia de acuerdo con la presente invención puede incorporarse en los diversos artículos o composiciones mencionadas 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 la composición de materia de acuerdo con la presente invención se mezcla con los co-ingredientes perfumantes, disolventes o aditivos utilizados comúnmente en la técnica.

Por ejemplo, en el caso de las composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden del 0,5 % al 25 % en peso, o incluso mayores, de la composición de materia de la presente invención basado en el peso de la composición dentro de la cual se incorporan. Las concentraciones inferiores a estas, tales como del orden del 0,1 % al 10 % en peso pueden utilizarse cuando la composición de materia de la presente invención se incorpora en los artículos perfumados, siendo el porcentaje con respecto al peso del artículo.

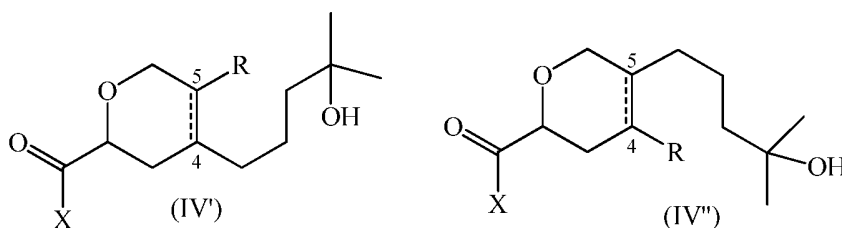
La composición de materia de la presente invención puede prepararse de acuerdo con un procedimiento que comprende una reacción de Diels Alder entre un glioxilato de alquilo y mircenol para obtener los ésteres, o una mezcla de ésteres, de fórmula



en la que la línea punteada y R tienen el mismo significado que para la fórmula (I) y R^1 es un grupo alquilo C_{1-4} .

Dicho éster (III) puede reducirse al producto o la composición de materia deseados de acuerdo con los procedimientos convencionales bien conocidos por el experto en la materia.

- 5 Los compuestos de fórmula (I), (II), (III) y (III') son compuestos novedosos. Por lo tanto otro objeto de la presente invención es un compuesto de fórmula



en la que X representa un átomo de hidrógeno o un grupo OR^1 , R^1 es un grupo alquilo C_{1-4} ; y R representa

- 10 - un átomo de hidrógeno y la línea punteada representa un enlace sencillo o doble carbono-carbono; o
- un grupo CH_2 a C4 y C5 y la línea punteada representa un enlace sencillo carbono-carbono; y

estando dicho compuesto (IV') o (IV'') en la forma de cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos.

Ejemplos

- 15 La invención se describirá ahora con detalle adicional por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado usual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados ($^{\circ}C$); los datos espectrales de RMN se grabaron en $CDCl_3$ (si no se establece de otra manera) 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 el patrón, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

Ejemplo 1

20 Síntesis de compuestos de fórmula (I)

• Una composición de materia que comprende un 88 % de 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-carbaldehído y 12 % de 5-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carbaldehído (también denominado Composición 1)

- 25 a) *4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carboxilato de etilo (como compuestos principales) y 5-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carboxilato (como el compuesto minoritario)*

- 30 Una mezcla de glioxilato de etilo (solución al 50 % en tolueno) (38,6 ml, 194 mmol) y mircenol (20 g, 130 mmol), se calentó a reflujo durante 29 h. El glioxilato de etilo y el tolueno en exceso se evaporaron, y el residuo se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida sobre gel de sílice utilizando mezclas de gradientes de heptano y acetato de etilo (85:15 a 60:40) para producir el éster puro (80 % de rendimiento) como un aceite incoloro y una mezcla 88:12 de regioisómeros.

Isómero mayor:

RMN 1H 5,44 (m, 1H), 4,36 (m, 1H), 4,18-4,28 (m, 4H), 2,21-2,37 (m, 2H), 2,01-2,05 (m, 2H), 1,42-1,53 (m, 4H), 1,31 (t, $J = 7,1$ Hz, 3 H), 1,22 (s, 6H)

- 35 RMN ^{13}C : 171,6 (s), 134,4 (s), 119,3 (d), 72,4 (d), 70,8 (s), 65,5 (t), 61,1 (t), 43,3(t), 37,2 (t), 30,7 (t), 29,3 (c, 2C), 21,8 (t), 14,2 (c).

b) *4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carbaldehído (como compuesto principal) y 5-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carbaldehído (como compuestos minoritarios)*

A una solución de 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carboxilato de etilo (5,00 g, 19,5 mmol) en

diclorometano a -78 °C se añadió DIBAL (1 M en diclorometano, 48,8 ml, 48,8 mmol) durante un periodo de 45 minutos y la reacción se agitó a -78 °C durante una hora adicional. Se inactivó con 50 ml de metanol, seguido de 100 ml de agua y 100 ml de una solución acuosa de HCl al 5 %. La capa acuosa se extrajo tres veces con éter de dietilo, los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y el disolvente se evaporó. El residuo se purificó por destilación de bulbo a bulbo (155-160 °C, 0,1 Pa) para dar el producto deseado (51 % de rendimiento) como un aceite incoloro y en forma de una mezcla 88:12 de regioisómeros.

4-(4-hidroxi-4-metilpentil-3,6-dihidro-2H-piran-2-carbaldehído:

RMN ¹H: 9,74 (s, 1H), 5,46 (m, 1H), 4,19-4,37 (m, 2H), 4,05 (dd, J = 9,0, 4,9 Hz, 1H), 2,02-2,25 (m, 4H), 1,42-1,55 (m, 4H), 1,22 (s, 6H)

RMN ¹³C: 201,8 (d), 134,1 (s), 119,6 (d), 77,7 (d), 70,9 (s), 65,4 (t), 43,3 (t), 37,2 (t), 29,3 (c, 2C), 28,0 (t), 21,8 (t).

Una composición de materia que comprende un 88 % del 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-tetrahidro-2H-piran-2-carbaldehído y un 12 % del 5-(4-hidroxi-4-metilpentil)-tetrahidro-2H-piran-2-carbaldehído

En un autoclave de 70 ml se colocaron el 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carbaldehído (1,75 g, 8,24 mmol) y un 5 % de Pd/C (114 mg) en 20 ml de acetato de etilo. El autoclave se selló, se purgó con argón y se hizo reaccionar a temperatura ambiente, a una presión de 4500 kPa de H₂. Después de 1 hora, el autoclave se purgó con argón, se abrió, el catalizador se filtra y el disolvente se evaporó. El residuo se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida sobre gel de sílice (heptano/AcOEt 4:6) y destilación de bulbo a bulbo (0,1 Pa, 130 °C) para producir el producto deseado (95 % de rendimiento) como un aceite incoloro y en forma de una mezcla 73:15:12 de isómeros. Isómero mayor:

RMN ¹H: 9,61 (s, 1H), 4,13 (m, 1H), 3,79 (dd, J = 12,0, 2,5 Hz, 1H), 3,49 (dt, J = 12,0, 2,1 Hz, 1H), 1,93 (m, 1H), 1,25-1,67 (m, 10H), 1,22 (s, 6H).

RMN ¹³C: 201,5 (d), 81,6 (d), 70,9 (s), 68,0 (t), 43,9 (t), 37,3 (t), 34,8 (d), 32,8 (t), 32,3 (t), 29,3 (c, 2C), 21,0 (t).

Ejemplo 2

Preparación de una composición perfumante

Se preparó un agua de colonia para hombre, del tipo de maderas-cítrico, mezclando los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
10	Acetato de 1,1-dimetil-2-feniletilo
10	Acetato de geranilo
200	Aceite esencial de bergamota
10	10 %* de 4-(4-hidroxi-1-fenil)-2-butanona
30	Citral
500	Aceite esencial de limón
90	10 % * de aceite esencial de Galbanum
90	Aceite esencial de clavo
100	Habanolide ^{® 1)}
200	Aceite esencial de lavanda
70	Linalol
120	Aceite esencial de mejorana
50	50 % * de base de espuma - 184017 F ²⁾
150	Aceite esencial de nuez
120	Paradisone ^{® 3)}
250	Sandela ^{® 4)}
400	Sclareolate ^{® 5)}
700	Vertofix Coeur ^{® 6)}
200	Wolfwood ^{® 7)}
100	Aceite de ylang
3400	

* en dipropilenglicol

1) pentadecenólido; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

2) base de perfumería compuesta; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

3) (1R)-cis-3-oxo-2-pentil-1-ciclopentanoacetato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
4) 5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza	
5) (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato de propilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza	
6) metil cedril cetona; origen: International Flavor & fragrances, EUA	
7) (1S,2S,3S)-2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]heptano-3-espiro-2'-ciclohexen-4'-ona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza	

- 5 La adición de 400 partes en peso de Composición 1 (como se describió en el ejemplo 1) a la composición descrita anteriormente impartió a esta última una capacidad de difusión y un efecto "húmedo", asociados a la nota de flores blancas de la composición, altamente comparable con el efecto proporcionado cuando se añade el Lyrall[®] en lugar de la composición de materia de la presente invención.

Ejemplo 3

Preparación de una composición perfumante

Se preparó una composición perfumante, del tipo floral, frutal, de violetas, mezclando los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
60	Acetato de bencilo
30	Acetato de cinamilo
30	Acetato de citronelilo
30	Acetato de geranilo
80	1 %* acetato de Para Cresol
120	Acetato de feniletilo
20	10 %* de acetato de (Z)-3-hexen-1-ilo
30	Acetato de hexilo
20	Alcohol cinámico
100	Aldehído hexilcinámico
60	Ambrettolide ^{® 1)}
10	Anetol
50	Benzoato de bencilo
10	Benzoato de metilo
50	2-metil-4-fenil-2-butanol
100	Citronelol
20	Cumarina
30	3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal
40	10 %* de estragol
40	Eugenol
200	Exaltolide ^{® 2)} Total
200	Floral ^{® 3)}
30	10 %* de formiato de feniletilo
2000	70 %** Galaxolide ^{® 4)}
50	Geraniol
800	Habanolide ^{® 5)}
1500	Hedione ^{® 6)} HC
200	Helvetolide ^{® 7)}
50	10 % * Hivernal ^{® 8)}
40	Iralia ^{® 9)}
30	Jasmonato de metilo
600	Lilial ^{® 10)}
500	Linalol

(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
40	Metiliso Eugenol
30	10 %* de metilnaftilcetona
20	10 %* de metilparacresol
200	Muscenone ^{® 11)} Delta
50	Musccone Laevo
20	Nirvanol
10	10 %* gama nonalactona
20	10 %* de (Z)-3-hexen-1-ol
60	10 %* propionato de bencilo
50	Aceite esencial de rosas
160	Salicilato de bencilo
50	Sclareolate ^{® 12)}
500	Tonalide ^{® 13)}
20	10 %* de 2,4-dimetil-3-ciclohexano-1-carbaldehído
40	Vainilla
100	Vertofix ^{® 14)} Coeur
8500	

* en dipropilenglicol

** en miristrato de isopropilo

1) 16-hexadecanólido; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

2) pentadecanólido; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

3) tetrahidro-2-isobutil-4-metil-4(2H)-piranol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

4) 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-g-2-benzopirano; origen: International Flavor & Fragrances, EE.UU.

5) pentadecanólido; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

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

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

8) 3-(3,3/1,1-dimetil-5-indanil)propanal; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

9) mezcla de isómeros de metiliononas; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

10) 3-(4-terce-butilfenil)2-metilpropanal; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza

11) 3-metil-(5)-ciclopentadecenona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

12) (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato de propilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

13) 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il-4-penten-2-ol); origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

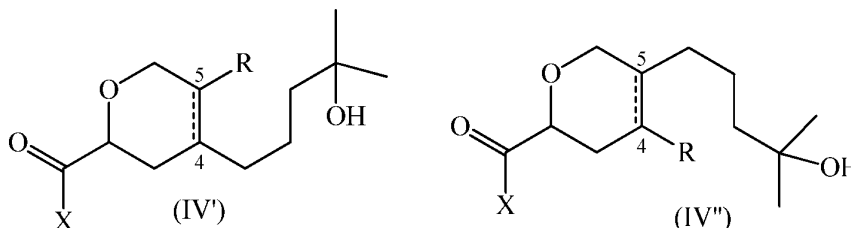
14) metil cedril cetona; origen: International Flavor & Fragrances, EE.UU.

5 La adición de 1500 partes en peso de Composición 1 (como se describió en el ejemplo 1) a la composición descrita anteriormente impartió a esta última una connotación de lirio de los valles, floral, que tiene una tenacidad sobresaliente y una dulzura en polvo excepcional.

La adición de Lyrat[®] a la composición perfumante anterior, en lugar de la composición de la presente invención, proporcionó el mismo efecto a pesar de las diferencias físico-químicas entre los dos compuestos.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (IV') o (IV'')



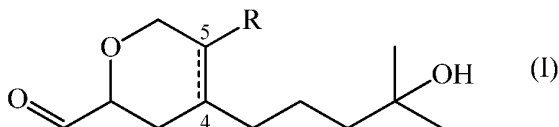
en las que X representa un átomo de hidrógeno o un grupo OR^1 , siendo R^1 un grupo alquilo C_{1-4} ; y R representa:

- 5 - un átomo de hidrógeno y la línea punteada representa un enlace sencillo o doble carbono-carbono; o
 - un grupo CH_2 unido a C4 y C5 y la línea punteada representa un enlace sencillo carbono-carbono; y

estando dicho compuesto (IV') o (IV'') en forma de cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos.

2. Uso como un ingrediente perfumante de una composición que comprende:

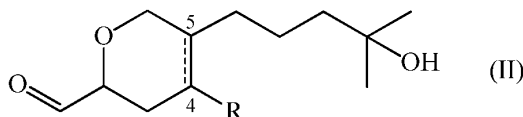
- 1) al menos un 70 % de al menos un compuesto de fórmula



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

- un átomo de hidrógeno y la línea punteada representa un enlace sencillo o doble carbono-carbono; o
 - un grupo CH_2 unido a C4 y C5 y la línea punteada representa un enlace sencillo carbono-carbono;

- 2) como mucho un 30 % de al menos un compuesto de fórmula



15 en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos y en la que R representa

- un átomo de hidrógeno y la línea punteada representa un enlace sencillo o doble carbono-carbono; o
 - un grupo CH_2 unido a C4 y C5 y la línea punteada representa un enlace sencillo carbono-carbono;

en el que los porcentajes son porcentajes p/p con respecto al peso total de la composición.

20 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la línea punteada y R tienen simultáneamente el mismo significado en la fórmula (I) y (II).

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** R representa un átomo de hidrógeno y la línea punteada representa un enlace sencillo o doble carbono-carbono.

25 5. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** los compuestos de fórmula (I) representan al menos un 85 %, y los compuestos de fórmula (II) como mucho un 15 %, del peso total de la composición.

6. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la composición comprende un 88 % de 4-(4-hidrox-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carbaldehído y un 12 % de 5-(4-hidrox-4-metilpentil)-3,6-dihidro-2H-piran-2-carbaldehído.

7. Una composición perfumante que comprende:

- 30 i) una composición, como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6;
 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.

8. Un producto perfumante para el consumidor que comprende una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6.

5 9. Un producto perfumante para el consumidor de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** es un perfume, un producto para el cuidado de tejidos, un producto para el cuidado corporal, un producto para el cuidado del aire, o un producto para el cuidado del hogar.

10 10. Un producto perfumante para el consumidor de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** es un perfume fino, una colonia, una loción para después de afeitar, un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un refrescante de tejidos, un agua de planchado, un papel, un blanqueador, un champú, una preparación colorante, una laca para el cabello, una crema de día, un desodorante o antitranspirante, un jabón perfumado, una espuma para la ducha o el baño, un aceite o gel, un producto para la higiene, un ambientador, un ambientador en polvo "listo para su uso", una toallita limpiadora, un detergente lavavajillas o un detergente para superficies duras.