



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 354 923**

51 Int. Cl.:

A61K 8/40 (2006.01)

C07C 255/07 (2006.01)

C07C 255/31 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07800663 .2**

96 Fecha de presentación : **26.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2079436**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.07.2009**

54 Título: **Nitrilos α,β -insaturados utilizados como fragancias.**

30 Prioridad: **26.09.2006 GB 0618870**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.03.2011

73 Titular/es: **GIVAUDAN SA**
chemin de la Parfumerie 5
1214 Vernier, CH

72 Inventor/es: **Granier, Thierry y**
Gaillard, Antoine

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 354 923 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere al uso de 2-alquenonitrilos de cadena corta como ingredientes de perfume y a composiciones de sabor y de fragancia que los comprende.

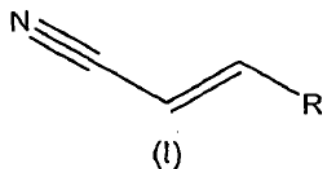
En la industria de fragancias hay una demanda constante de nuevos compuestos que potencian o mejoran las notas de olor.

Los 2-alquenonitrilos de cadena corta se conocen de la técnica anterior. Sin embargo, de acuerdo con nuestro conocimiento, en la técnica anterior no se menciona nada en relación a sus propiedades organolépticas o cualquier uso de esta clase de compuestos en el sector de la perfumería.

Los únicos nitrilos de cadena corta adecuados en el sector de la perfumería descritos en la literatura son el 3-butenonitrilo y el 4-pentenonitrilo, que poseen notas de olor similar a cebolla y similar a mostaza picante, respectivamente (6to Congreso Internacional de Aceites Esenciales 1974, 73, W. S. Brud y otros).

De forma sorprendente, los presentes inventores han descubierto que determinados 2-alquenonitrilos de cadena corta poseen notas de olor verdes, afrutadas muy interesantes.

Por lo tanto, la presente invención se refiere en uno de sus aspectos al uso como fragancia o ingrediente de sabor de un compuesto de la fórmula (I)



en la que R se selecciona entre alquilo lineal, ramificado C₃₋₄ y cicloalquilo C₃₋₄, tal como propilo, 2-propilo, butilo, 1-metil-1-propilo, 2-metil-1-propilo y ciclopropilo; y el doble enlace está en configuración E o Z; o una mezcla de los mismos.

Mientras los isómeros (Z) y (E) muestran perfiles olfatorios similares, el umbral de olor del isómero (Z) en comparación con su isómero (E) correspondiente es superior. Por consiguiente, el uso del isómero (E) puro es preferente. Sin embargo, se puede usar también una mezcla de los dos isómeros, preferentemente enriquecida en el isómero (E), que es fácilmente disponible de forma sintética. El término "enriquecido" se utiliza en el presente documento para describir los compuestos de la presente invención que tienen una pureza isomérica mayor de 1:1 a favor del isómero (E). Se prefieren de manera particular los compuestos con una pureza isomérica de 1,5:1 (E:Z), más

preferentemente de 2:1 (E:Z) ó 3:1 (E:Z), y lo más preferente de 5:1 (E:Z) o mayor.

Los compuestos según la presente invención pueden contener un estereocentro, y como tal existir como mezclas de estereoisómeros. Estos pueden usarse como mezclas estereoisoméricas, o se pueden resolver en forma pura diaestereoisomérica y/o enantiomérica. La resolución de los estereoisómeros se añade a la complejidad de fabricación y purificación de estos compuestos, por lo que se prefiere usar los compuestos como mezclas de sus estereoisómeros simplemente por motivos económicos. Sin embargo, si se desea preparar estereoisómeros individuales, ésto se puede lograr de acuerdo con la metodología conocida en la técnica, por ejemplo HPLC preparativa y GC o por síntesis estereoselectiva.

En realizaciones particulares se encuentra el uso de los compuestos de fórmula (I) como ingrediente de sabor o fragancia, seleccionados de la lista que comprende 2-hexenonitrilo, 2-heptenonitrilo, 4-metil-2-hexenonitrilo, 5-metil-2-hexenonitrilo, 4-metil-2-pentenonitrilo y 3-ciclopropilacrilonitrilo, preferentemente enriquecidos en favor de su isómero (E).

Los compuestos de formula (I) se pueden usar solos, como mezclas de los mismos, o en combinación con un material base. Tal como se utiliza en el presente documento, el "material base" incluye todas las moléculas odorantes conocidas seleccionadas de la extensa gama de productos naturales y moléculas sintéticas disponibles actualmente, tales como aceites esenciales, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres y acetales, ésteres y lactonas, macrociclos y heterociclos, y/o mezclados con uno o más ingredientes o excipientes usados convencionalmente junto con odorantes en composiciones de fragancia, por ejemplo, materiales portadores y otros agentes auxiliares usados comúnmente en la técnica, por ejemplo disolventes tales como el dipropilen glicol (DPG), miristato de isopropilo (IPM), y citrato de trietilo (TEC).

La lista siguiente comprende ejemplos de moléculas odorantes conocidas, que se pueden combinar con los compuestos de la presente invención:

- aceites esenciales y extractos, por ejemplo musgo de árbol absoluto, aceite de albahaca, aceites de frutas tales como aceite de bergamota y aceite de mandarina, aceite de mirto, aceite de palmarosa, aceite de pachuli, aceite de petitgrain, aceite de jazmín, aceite de rosa, aceite de sándalo, aceite de ajeno, aceite de lavanda o aceite de ylang-ylang;
- alcoholes, por ejemplo alcohol cinámico, cis-3-hexenol, citronelol, Ebanol®, eugenol, farnesol, geraniol, Super Muguet™, linalol, mentol, nerol, alcohol feniletílico, rodinol, Sandalore®, terpineol o Timberol®;

- aldehídos y cetonas, por ejemplo anisaldehído α -cinamaldehído, Georgywood™, hidroxicitronelal, Iso E® Super, Isoraldeine®, Hedione®, Lilial®, maltol, Metil cedril cetona, metilionona, verbenona o vanilina;

- éteres y acetales, por ejemplo Ambrox®, geranil metil éter, óxido de rosa o Spirambrene;

- éteres y lactonas, por ejemplo acetato de bencilo, acetato de cedrilo, γ -decalactona, Helvetolide®, γ -undecalactona o acetato de vetivenilo;

- macrociclos, por ejemplo Ambrettolide, Brasilato de etileno o Exaltolide®;

- heterociclos, por ejemplo isobutilquinolina.

Los compuestos según la fórmula (I) se pueden usar en una amplia gama de aplicaciones de fragancias, por ejemplo en cualquier sector de la perfumería fina y funcional, tal como perfumes, productos para el hogar, productos de lavado, productos para el cuidado del cuerpo y cosméticos. Los compuestos se pueden utilizar en cantidades ampliamente variables, en dependencia de la aplicación específica y de la naturaleza y cantidad de otros ingredientes odorantes. La proporción es típicamente de 0,001 a 20 por ciento en peso de la aplicación. En una realización, los compuestos de la presente invención se pueden emplear en un suavizante de telas en una cantidad de 0,001 a 0,05 por ciento en peso. En otra realización, los compuestos de la presente invención se pueden usar en perfumería fina en cantidades de 0,1 a 20 por ciento en peso, más preferentemente entre 0,1 y 5 por ciento en peso. Sin embargo, estos valores se dan sólo a manera de ejemplo, ya que el perfumista experimentado puede lograr también efectos o puede crear nuevos acordes con concentraciones inferiores o superiores.

Los compuestos tal como se han descrito anteriormente se pueden emplear en la aplicación de fragancia simplemente por mezclado de la composición de fragancia con la aplicación de fragancia, o se pueden atrapar, en una etapa anterior, en un material de atrapamiento, por ejemplo, polímeros, cápsulas, microcápsulas y nanocápsulas, liposomas, formadores de películas, absorbentes tales como el carbono o zeolitas, oligosacáridos cíclicos y mezclas de los mismos, o se pueden unir químicamente a sustratos, que se adaptan para liberar la molécula de fragancia tras la aplicación de un estímulo externo como la luz, enzima o similar, y a continuación se mezcla con la aplicación.

De esta manera, la presente invención da a conocer adicionalmente un método de fabricación de una aplicación de fragancia, que comprende incorporar un compuesto de la presente invención, como un ingrediente de fragancia, ya sea por mezclado directo del compuesto en la aplicación o por mezclado de una composición de fragancia que comprende un compuesto de fórmula (I), que a continuación puede mezclarse con la aplicación de fragancia, utilizando técnicas y métodos convencionales.

Tal como se utiliza en el presente documento, "aplicación de fragancia" significa cualquier producto, tal como de perfumería fina, por ejemplo perfume y agua de tocador; productos para el hogar, por ejemplo detergente para lavaplatos, limpiador de superficies; productos de lavado, por ejemplo suavizante, lejía, detergente; productos para el cuidado del cuerpo, por ejemplo champú, gel de ducha; y cosméticos, por ejemplo desodorante, crema de día, que comprende un odorante. Esta lista de productos se brinda a modo de ilustración y no debe considerarse en modo alguno limitativa.

Los nitrilos α,β -insaturados de acuerdo con la fórmula (I) se pueden preparar de manera conveniente mediante la reacción de Witting de los aldehídos saturados con (trifenilfosforanilideno)acetonitrilo bajo condiciones conocidas para la persona con conocimiento general en la técnica.

La invención se describe a continuación con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos. Estos ejemplos son sólo para propósito de ilustración y se entiende que se pueden realizar variaciones y modificaciones por una persona con conocimiento general en la técnica.

Ejemplo 1: 2-hexenonitrilo

Una mezcla de (trifenilfosforanilideno) acetonitrilo (5 g, 16,6 mmol), butiraldehído destilado (1,2 g, 16,6 mmol), y éter dibencílico destilado (15 mL) se calentó 4 h a 80 °C. La mezcla de reacción (E/Z 70:30) se enfrió luego y se destiló usando un aparato Kugelrohr (aparato de destilación rotativo bulbo a bulbo) a 40 mbar hasta 220 °C. A continuación, la fracción principal (1,59 g) se microdestiló en presencia de 1,6 g de parafina (15 mbar, temperatura del baño de aceite: 120 °C) obteniéndose una mezcla de 63:37 de (E/Z)-2-hexenonitrilo (0,6 g, 38%) con un punto de ebullición de 79 °C a 15 mbar.

Descripción del olor de (E/Z)-2-hexenonitrilo: afrutado, verde, cítrico.

Datos de (E)-2-hexenonitrilo:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6,72 (dt, J = 6,9, 16,4, H-C(3)), 5,33 (dt, J = 1,7, 16,4, H-C(2)), 2,21 (qd, J = 1,7, 7,2, H-C(4)), 1,49 (sext., J = 7,3, H-C(5)), 0,94 (t, J = 7,3, MeCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 155,91 (d, C(3)), 117,55 (s, CN), 99,78 (d, C(2)), 35,22 (t, C(4)), 20,90 (t, C(5)), 13,41 (q, C(6)).

MS (EI): 95 (3), 94 (1), 80 (3), 68 (4), 67 (22), 66 (7), 65 (3), 64 (5), 63 (3), 62 (1), 55 (14), 54 (100), 53 (12), 52 (9), 51 (7), 50 (4), 43 (3), 42 (8), 41 (28), 40 (9), 39 (23), 38 (6), 29 (15), 28 (3), 27 (15).

IR: ν_{max} 2964, 2935, 2876, 2223, 1633, 1461, 1437, 1382, 1341, 1309, 1053, 967, 795 cm^{-1} .

Datos de (Z)-2-hexenonitrilo:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6,49 (*dt*, J = 7,7, 10,9, H-C(3)), 5,32 (*dt*, J = 1,4, 10,9, H-C(2)), 2,41 (*qd*, J = 1,3, 7,4, H-C(4)), 1,50 (*sext.*, J = 7,3, H-C(5)), 0,97 (*t*, J = 7,3, MeCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 154,97 (*d*, C(3)), 115,97 (*s*, CN), 99,63 (*d*, C(2)), 33,72 (*t*, C(4)), 21,52 (*t*, C(5)), 13,46 (*q*, C(6)).

MS (EI): 95 (2), 94 (2), 80 (4), 68 (4), 67 (33), 66 (5), 65 (3), 64 (4), 63 (2), 62 (1), 55 (11), 54 (100), 53 (13), 52 (9), 51 (7), 50 (4), 43 (2), 42 (7), 41 (35), 40 (9), 39 (23), 38 (6), 29 (12), 28 (3), 27 (14).

IR: ν_{max} 2964, 2935, 2875, 2220, 1621, 1461, 1381, 1338, 1241, 1210, 1075, 1044, 1003, 970, 916, 874, 852, 735 cm^{-1} .

Ejemplo 2: 2-heptenonitrilo

Se adicionó valeraldehído destilado (1,43 g, 16,6 mmol) gota a gota a una suspensión de (trifenilfosforanilideno) acetonitrilo (5 g, 16,6 mmol) en pentano destilado (15 mL). Después de mantener el reflujo durante 8 h, la mezcla de reacción se enfrió, se filtró y se concentró (evaporador rotatorio a 50 °C sin vacío). A continuación, el residuo (E:Z 70:30) se destiló usando un aparato de Kugelrohr (aparato de destilación rotativo bulbo a bulbo) a 10 mbar y 81 °C dando dos fracciones de (E/Z)-2-heptenonitrilo (primera fracción: 1,04 g, 58%, E:Z 64:36; segunda fracción: 0,45 g, E:Z 84:16, 25%) teniendo un punto de ebullición de 81 °C a 10 mbar.

Descripción del olor: verde, afrutado, cítrico, graso.

Datos de (E)-2-heptenonitrilo:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6,73 (*dt*, J = 7,0, 16,3, H-C(3)), 5,33 (*dt*, J = 1,8, 16,3, H-C(2)), 2,23 (*qd*, J = 1,6, 7,2, H-C(4)), 1,51-1,29 (*m*, 4H), 0,92 (*t*, J = 7,3, MeCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 156,14 (*d*, C(3)), 117,57 (*s*, CN), 99,59 (*d*, C(2)), 32,97 (*t*, C(4)), 29,66 (*t*, C(5)), 22,02 (*t*, C(5)), 13,67 (*q*, C(7)).

MS (EI): 109 (1), 108 (2), 94 (5), 81 (4), 80 (5), 69 (10), 68 (11), 67 (32), 66 (7), 65 (3), 64 (4), 57 (4), 56 (100), 55 (10), 54 (54), 53 (14), 52 (10), 51 (8), 50 (4), 43 (41), 42 (10), 41 (73), 40 (7), 39 (28), 38 (4), 29 (5), 28 (5), 27 (20).

Datos de (Z)-2-heptenonitrilo:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6,49 (*dt*, J = 7,8, 10,9, H-C(3)), 5,31 (*dt*, J = 1,3, 10,9, H-C(2)), 2,43 (*qd*, J = 1,3, 7,3, H-C(4)), 1,51-1,29 (*m*, 4H), 0,93 (*t*, J = 6,8, MeCH_2).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 155,23 (*d*, C(3)), 116,96 (*s*, CN), 99,40 (*d*, C(2)), 31,55 (*t*, C(4)), 30,26 (*t*, C(5)), 22,09 (*t*, C(5)), 13,70 (*q*, C(7)).

MS (EI): 109 (1), 108 (3), 94 (7), 81 (6), 80 (7), 69 (12), 68 (13), 67 (76), 66 (6), 65 (4), 64 (4), 57 (4), 56 (100), 55 (9), 54 (55), 53 (18), 52 (13), 51 (10), 50 (5), 43 (49), 42 (12), 41 (82), 40 (8), 39 (30), 38 (5), 29 (6), 28 (6), 27 (23).

Ejemplo 3: 4-metil-2-hexenonitrilo

Una mezcla de (trifenilfosforanilideno) acetonitrilo (5 g, 16,6 mmol), 2-metilbuteraldehído destilado (1,43 g, 16,6 mmol), y pentano destilado (15 mL) se calentó durante 18 h a reflujo, se filtró y se concentró (evaporador rotatorio a 50 °C sin vacío). FC (pentano) del producto crudo (1,2 g) se obtuvo una mezcla de 85:15 de (E/Z)-4-metil-2-hexenonitrilo (0,9 g, 50%) con un punto de ebullición de 50 °C a 10 mbar.

Descripción del olor: verde, ligeramente a pepino, ligeramente afrutado, ligeramente graso-aceitoso.

Datos de (E)-4-metil-2-hexenonitrilo:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6,63 (*dd*, $J = 7,8, 16,4$, H-C(3)), 5,32 (*dd*, $J = 1,3, 16,4$, H-C(2)), 2,23 (*br. hept.t*, $J = 1,1, 6,7$, H-C(4)), 1,41 (*quint.*, $J = 7,3, 2$ H-C(5)), 1,05 (*d*, $J = 6,7$, MeC(4)), 0,89 (*t*, $J = 7,4$, MeC(5)).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 161,03 (*d*, C(3)), 117,64 (*s*, CN), 98,25 (*d*, C(2)), 39,25 (*d*, C(4)), 28,42 (*t*, C(5)), 18,37 (*q*, MeC(4)), 11,37 (*q*, C(6)).

MS (EI): 109 (1), 108 (1), 94 (3), 81 (8), 80 (20), 69 (6), 68 (25), 67 (13), 66 (7), 65 (4), 56 (100), 54 (22), 53 (24), 52 (10), 51 (8), 42 (12), 41 (22), 39 (14), 29 (7), 28 (3), 27 (10).

Datos de (Z)-4-metil-2-hexenonitrilo:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6,25 (*t*, $J = 10,6$, H-C(3)), 5,28 (*dd*, $J = 0,6, 10,6$, H-C(2)), 2,75-2,62 (*m*, H-C(4)), 1,56-1,30 (*m*, 2 H-C(5)), 1,07 (*d*, $J = 6,7$, MeC(4)), 0,91 (*t*, $J = 7,3$, MeC(5)).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 160,38 (*d*, C(3)), 118,41 (*s*, CN), 98,17 (*d*, C(2)), 38,56 (*d*, C(4)), 29,12 (*t*, C(5)), 19,56 (*q*, MeC(4)), 11,55 (*q*, C(6)).

MS (EI): 109 (1), 108 (1), 94 (4), 81 (16), 80 (35), 69 (7), 68 (52), 67 (16), 66 (7), 65 (5), 56 (100), 54 (37), 53 (30), 52 (13), 51 (11), 42 (20), 41 (25), 39 (18), 29 (9), 28 (4), 27 (13).

Ejemplo 4: 5-metil-2-hexenonitrilo

Se calentó una mezcla de (trifenilfosforanilideno) acetonitrilo (5 g, 16,6 mmol), isovaleraldehído destilado (1,43 g, 16,6 mmol) y pentano destilado (15 mL) durante 6,5 horas en reflujo, se filtró y se concentró (evaporador rotatorio a 50 °C sin vacío). FC (pentano) del producto crudo se obtuvo una mezcla de (E/Z)-5-metil-2-hexenonitrilo (1,0 g, 56%) que tiene un punto de ebullición de 64 °C a 10 mbar.

Descripción del olor: verde-afrutado, graso (isovaleriánico).

Datos de (E)-5-metil-2-hexenonitrilo:

- 10 $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6,70 (dt, $J = 7,6, 16,3$, H-C(3)), 5,33 (dt, $J = 1,6, 16,3$, H-C(2)), 2,12 (ddd, $J = 1,5, 6,8, 7,5$, 2 H-C(4)), 1,77 (non., $J = 6,7$, H-C(5)), 0,93 (d, $J = 6,7, 2$ MeC(5)).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 155,00 (d, C(3)), 117,46 (s, CN), 100,56 [d, C(2)], 42,44 (t, C(4)), 27,63 (d, C(5)), 22,10 (q, 2 MeC(5)).
- 15 MS (EI): 109 (1), 108 (1), 94 (3), 81 (1), 68 (6), 67 (100), 66 (10), 65 (4), 56 (26), 53 (4), 52 (4), 51 (4), 43 (56), 41 (42), 39 (21), 27 (11).

Datos de (Z)-5-metil-2-hexenonitrilo:

- 20 $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6,51 (dt, $J = 7,8, 10,8$, H-C(3)), 5,36 (dt, $J = 1,4, 10,8$, H-C(2)), 2,33 (ddd, $J = 1,3, 6,8, 8,0$, 2 H-C(4)), 1,80 (non., $J = 6,7$, H-C(5)), 0,96 (d, $J = 6,7, 2$ MeC(5)).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 154,00 (d, C(3)), 116,10 (s, CN), 100,18 (d, C(2)), 40,66 (t, C(4)), 27,98 (d, C(5)), 22,10 (q, 2 MeC(5)).
- 25 MS (EI): 109 (1), 108 (1), 94 (2), 81 (1), 80 (1), 69 (1), 68 (5), 67 (100), 66 (6), 65 (3), 56 (6), 54 (2), 53 (3), 52 (3), 51 (3), 43 (24), 41 (28), 39 (15), 29 (1), 28 (1), 27 (7).

Ejemplo 5: 4-metil-2-pentenonitrilo

Se calentó una mezcla de (trifenilfosforanilideno) acetonitrilo (5 g, 16,6 mmol), isobutiraldehído destilado (1,2 g, 16,6 mmol) y pentano destilado (15 mL) durante 18 h en reflujo, se filtró y se concentró (evaporador rotatorio a 50 °C sin vacío). A continuación, se destiló el residuo (E/Z 87:13) utilizando un aparato de Kugelrohr (aparato de destilación rotativo bulbo a bulbo) a 10 mbar y 50 °C que da dos fracciones de (E/Z)-4-metil-2-pentenonitrilo (primera fracción: 0,16 g, 10%, E/Z 83:17; segunda fracción: 0,32 g, E/Z 91:9, 20%).

- 35 Punto de ebullición: 50 °C (10 mbar).

Descripción del olor: verde, fresco, afrutado, ligeramente a comino.

Datos de (E)-4-metil-2-pentenonitrilo:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6,71 (dd, $J = 6,6, 16,4$, H-C(3)), 5,28 (dd, $J = 1,5, 16,4$, H-C(2)), 2,48 (oct.d, $J = 1,6, 6,8$, H-C(4)), 1,07 (d, $J = 6,8, 2 \text{ MeC}(4)$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 161,90 (d, C (3)), 117,69 (s, CN), 97,32 (d, C(2)), 32,05 (d, C(4)), 20,69 (q, 2 MeC(4)).

MS (EI): 95 (13), 94 (37), 80 (59), 68 (71), 67 (48), 55 (52), 54 (28), 53 (100), 52 (28), 51 (20), 42 (21), 41 (26), 39 (28), 27 (16).

Datos de (Z) - 4-metil-2-pentenonitrilo:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6,31 (dd, $J = 10,1, 10,9$, H-C(3)), 5,21 (dd, $J = 0,6, 10,9$, H-C(2)), 2,92 (dheptd., $J = 0,5, 6,7, 10,1$ H-C(4)), 1,09 (d, $J = 6,6, 2 \text{ MeC}(4)$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 161,38 (d, C(3)), 117,69 (s, CN), 96,99 (d, C(2)), 31,57 (d, C(4)), 21,70 (q, 2 MeC(4)).

MS (EI): 95 (12), 94 (40), 80 (60), 68 (76), 67 (48), 55 (52), 54 (30), 53 (100), 52 (29), 51 (20), 42 (23), 41 (29), 39 (31), 27 (17).

Ejemplo 6: 3-Ciclopropilacrilonitrilo

Se calentó una mezcla de (trifenilfosforanilideno) acetonitrilo (5 g, 16,6 mmol), ciclopropanocarboxaldehído destilado (1,16 g, 16,6 mmol) y pentano destilado (15 mL) durante 19 h en reflujo, se filtró y se concentró (evaporador rotatorio a 50 °C sin vacío). A continuación, el residuo se destiló utilizando un aparato de Kugelrohr (aparato de destilación rotativo bulbo a bulbo) a 10 mbar y 67 °C que da dos fracciones de (E/Z)-3-ciclopropilacrilonitrilo (primera fracción: 0,27 g, 18%, E/Z 76:24; segunda fracción: 0,12 g, 8%, E/Z 85:15) que tiene un punto de ebullición de 67 °C a 10 mbar.

Descripción del olor: verde, manzana, afrutado, ligeramente a grasa.

Datos de (E)-3-ciclopropilacrilonitrilo:

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6,13 (dd, $J = 10,0, 16,0$, H-C(3)), 5,36 (d, $J = 16,0$, H-C(2)), 1,64-1,55 (m, CH-C(3)), 1,04-0,98 (m, 2H), 0,69-0,64 (m, 2H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 159,94 (d, C(3)), 117,89 (s, CN), 95,88 (d, C(2)), 15,49 (d, CH-C(3)), 8,91 (t, 2 C).

MS (EI): 94 (1), 93 (20), 78 (2), 67 (8), 66 (100), 65 (19), 64 (6), 63 (5), 54 (4), 53 (8), 52 (6), 51 (8), 50 (5), 41 (6), 40 (8), 39 (18), 38 (7), 37 (4), 27 (6).

Datos de (Z)-3-ciclopropilacrilonitrilo:

5

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 5,80 (dd, $J = 10,8, 16,0$, H-C(3)), 5,18 (dd, $J = 0,5, 10,8$, H-C(2)), 2,06-1,95 (m, CH-C(3)), 1,10-1,05 (m, 2H), 0,70-0,64 (m, 2H).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 159,25 (d, C(3)), 117,83 (s, CN), 95,65 (d, C(2)), 14,84 (d, CH-C(3)), 8,78 (t, 2 C).

MS (EI): 94 (1), 93 (21), 78 (2), 67 (8), 66 (100), 65 (18), 64 (6), 63 (5), 54 (4), 53 (7), 52 (6), 51 (8), 50 (5), 41 (6), 40 (8), 39 (19), 38 (7), 37 (4), 27 (6).

Ejemplo 7: Una composición de la fragancia que tiene un acorde de manzana verde

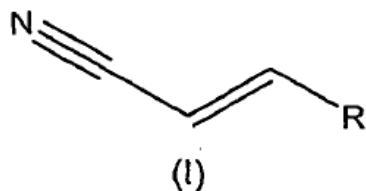
Compuesto / Ingrediente	Partes en peso 1/1000
Acetato de butilo	20
Acetato de geranilo	10
3 cis Acetato de hexenilo	3
Acetato de hexilo	50
Acetato de nonanilo	60
Agrumex TM (acetato de 2-ter-butilciclohexenilo)	140
Cyclal C TM (2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído)	6
Propionato de alil ciclohexilo (2-propenil-3-ciclohexilpropanoato)	8
Damascona delta	2
Decalactona gamma	7
Compuesto / Ingrediente	Partes en peso 1/1000
Dimyrcetol TM (mezcla de 2,6-dimetil-7-octen-2-ol y formiato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo)	30
citronelilo (formiato de 3,7-dimetiloct-6-enilo)	6
Fructose TM (acetato de etil metil dioxolano)	50
Geraniol	40
Givescone® (mezcla de etil 2-etil-6,6-dimetil-2-ciclohexenocarboxilato y etil 2,3,6,6-tetrametil-2-ciclohexenocarboxilato)	5
Ionona beta	20
Solución al 1% de labienoxima (2,4,4,7-tetrametil-6,8-nonadieno-3-ona oxima) en	3

mezcla de miristato de isopropilo y citrato de trietilo	
Linalool (3,7-dimetil-1,6-octadieno-3-ol)	30
Malonato de dietilo	160
Etil 2-metilbutirato	10
Isopropil 2-metilbutirato	10
Pharaone (2-ciclohexil-1,6-heptadieno-3- ona) al 10% en DPG	10
Dipropilén glicol (DPG)	300
2-Hexenonitrilo	20

En este acorde de manzana, el 2% de 2-hexenonitrilo proporciona un volumen de manzana verde típico y lo hace más fresco-natural y sabroso.

REIVINDICACIONES

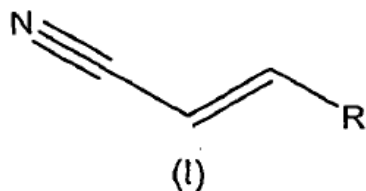
1. Uso como ingrediente de fragancia o sabor de un compuesto de fórmula (I)



en el que R se selecciona entre alquilo C_{3-4} lineal, ramificado y cicloalquilo C_{3-4} ; y el doble enlace está en configuración E o Z; o una mezcla de los mismos.

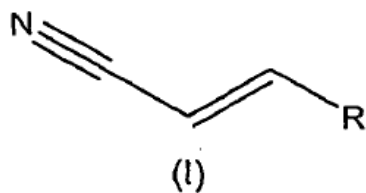
2. Uso, según la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula (I) se selecciona del grupo que comprende 2-hexenonitrilo, 2-heptenonitrilo, 4-metil-2-hexenonitrilo, 5-metilhexenonitrilo, 4-metil-2-pentenonitrilo y 3-ciclopropilacrilonitrilo.

3. Composición de fragancia que comprende un compuesto de fórmula (I)



en el que R se selecciona entre alquilo C_{3-4} lineal, ramificado y cicloalquilo C_{3-4} ; y el doble enlace está en configuración E o Z; o una mezcla de los mismos; y un material base.

4. Procedimiento de fabricación de una composición de fragancia, que comprende incorporar un compuesto de fórmula (I)

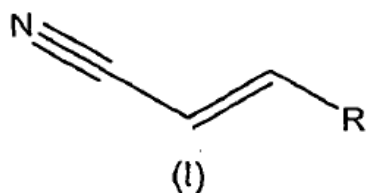


en el que R se selecciona entre alquilo C_{3-4} lineal, ramificado y cicloalquilo C_{3-4} ; y el doble enlace está en configuración E o Z;

o una mezcla de los mismos;

en un material base.

5. Procedimiento para mejorar, potenciar o modificar una aplicación de fragancia mediante la adición de una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto de fórmula (I)

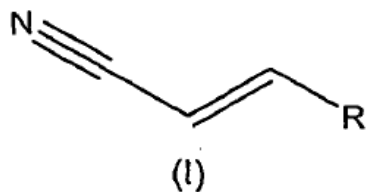


en el que R se selecciona entre alquilo C_{3-4} lineal, ramificado y cicloalquilo C_{3-4} ; y el doble enlace está en configuración E o Z;

o una mezcla de los mismos.

6. Procedimiento, según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que la aplicación de fragancia se selecciona del grupo que comprende perfumes, productos del hogar, productos de lavado, productos para el cuidado del cuerpo y cosméticos.

7. Compuesto de fórmula (I)



en el que R es 1-metil-1-propilo; y el doble enlace está en configuración E o Z; o una mezcla de los mismos.