

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 909 792**

51 Int. Cl.:

**C07D 327/04** (2006.01)

**C11B 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2019 PCT/EP2019/051597**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2019 WO19145347**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2019 E 19700955 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.02.2022 EP 3743415**

54 Título: **Nuevos compuestos de espirooxatiolanona, procedimiento para su preparación y su uso en la industria de los perfumes y aromas**

30 Prioridad:

**25.01.2018 FR 1850613**

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

**10.05.2022**

73 Titular/es:

**V. MANE FILS (100.0%)  
620, route de Grasse  
06620 Bar sur Loup, FR**

72 Inventor/es:

**MURATORE, AGNÈS y  
GRASSET, FABIEN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 909 792 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).

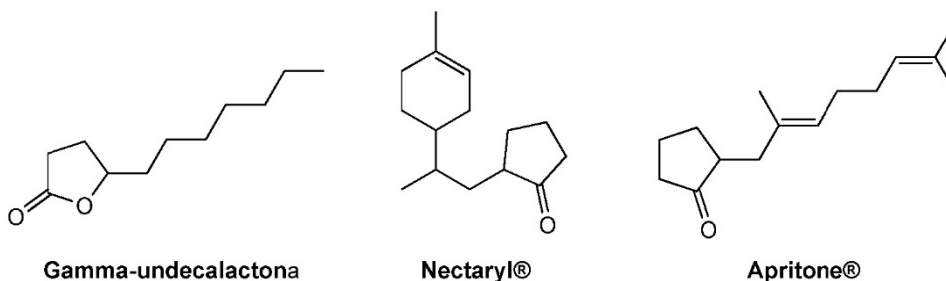
## DESCRIPCIÓN

Nuevos compuestos de espirooxatolanona, procedimiento para su preparación y su uso en la industria de los perfumes y aromas

5 Son objeto de la presente invención nuevos compuestos del tipo espirooxatolanona con notas afrutadas, de melocotón y/o frutas exóticas, su procedimiento de preparación, así como sus usos en la industria química, y en particular en perfumería, cosmética, parafarmacia, en la industria de los detergentes, así como en la industria alimentaria, presentando dichos compuestos interesantes propiedades organolépticas así como una potencia y persistencia particulares.

10 Con el fin de aumentar la gama de notas a disposición de perfumistas y expertos en los aromas para acompañar sus creaciones, la industria de los perfumes y los aromas busca constantemente nuevos compuestos organolépticos que cumplan tanto con los crecientes requisitos reglamentarios como con el fin de sustituir los compuestos identificados por el legislador como indeseables o incluso inaceptables. Además, las restricciones de costos son cada vez más importantes.

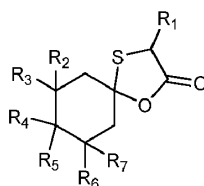
15 Entre las moléculas organolépticas, son pocos los compuestos con notas afrutadas, de melocotón y/o de frutas exóticas. Entre los compuestos más utilizados se encuentran la gamma-undecalactona, Nectaryl® (Givaudan) o Apritone® (Bedoukian):



Sin embargo, los compuestos del estado de la técnica y, en particular, los anteriores presentan notas afrutadas y/o de frutas exóticas siempre acompañadas de una parte grasa, láctónica, cremosa, que da un aspecto antinatural al aroma o al perfume, lo que no es ventajoso.

20 Además, con el fin de satisfacer las necesidades constantes de la industria de la perfumería y los aromas, y ampliar la gama de perfumistas y expertos en los aromas, la solicitante ha identificado nuevos compuestos de espirooxatolanona con una original nota afrutada, a melocotón y/o frutas exóticas, que tienen la ventaja de dar un aspecto natural a las composiciones. Estos compuestos presentan notas suficientemente potentes para permitir su utilización con un contenido final muy bajo en composiciones olfativas o gustativas listas para usar.

25 Estos compuestos de espirooxatolanona responden a la siguiente fórmula (I):



en la que:

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
- R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C5 lineal y saturado;
- 30 • R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden formar juntos un grupo ciclopentilo;
- siendo el número total de átomos de carbono estrictamente mayor que 9.

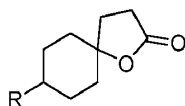
La presente invención también se refiere a una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula general (I).

35 Asimismo, un tercer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula general (I), siendo dicho procedimiento sencillo, ventajoso en términos de rendimiento, comprendiendo una sola etapa y siendo, por lo tanto, económico.

Finalmente, un último objeto de la presente invención se refiere al uso de al menos un compuesto de fórmula general (I) para conferir, modificar o reforzar las propiedades organolépticas de una sustancia, de una composición o de un artículo.

Hasta donde sabe la solicitante, ninguno de los compuestos que responden a la fórmula general (I) ha sido identificado previamente.

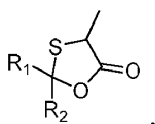
- 5 Los compuestos de espirolactona utilizados en perfumería han sido identificados en el estado de la técnica, como, por ejemplo, en la Patente US 4519944 en que se describen compuestos de la siguiente fórmula:



- 10 Estos compuestos no solo son estructuralmente diferentes de los compuestos de la presente invención, sino que presentan (para los compuestos preferidos) notas amaderadas, lácteas, lácticas, de polvo, notas que, por lo tanto, son muy diferentes de las de los compuestos descritos en la presente invención.

Por otro lado, las publicaciones científicas dan a conocer ciertos compuestos de espirooxatiolanona, pero sin identificar sus propiedades organolépticas. Los ejemplos incluyen 7-metil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona y 3-metil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona (Tetrahedron, 1970, 26(19), 4641-4648) así como 8-terc-butil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona (Synth. Commun., 2003, 33(11), 1951-1961).

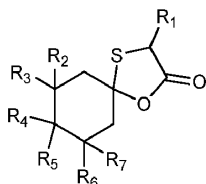
- 15 Finalmente, en la Solicitud de Patente JP 2001039972 (Hasegawa) se describen oxatiolanonas con olor a carne, a avellanas, a cocina, de fórmula general:



por lo tanto, lejos de las notas afrutadas, de melocotón y/o frutas exóticas de los compuestos descritos en la presente invención.

- 20 Los compuestos de espirooxatiolano de la presente invención poseen, por un lado, una estructura química muy distinta y nueva en comparación con la de los compuestos de la técnica anterior y, por otro lado, notas afrutadas, de melocotón y/o de frutas exóticas que le otorgan un aspecto natural a las composiciones y en relación con los compuestos de referencia. Por otro lado, los compuestos según la invención tienen umbrales de detección de olores muy bajos, en particular, en comparación con el compuesto de referencia que es la gamma-undecalactona. Siempre en comparación  
 25 con la gamma-undecalactona, los compuestos de espirooxatiolano de la presente invención presentan un «valor de olor» (o «odor value» en inglés, obtenido por la relación volatilidad / umbral de detección del olor) mucho mayor que el de la gamma-undecalactona, lo que demuestra la potencia de dichos compuestos en relación con la de la gamma-undecalactona.

Por tanto, la presente invención se refiere a compuestos de espirooxatiolanona de la fórmula general (I) a continuación:



- 30 en la que:

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
- R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> lineal y saturado;
- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden formar juntos un grupo ciclopentilo;
- siendo el número total de átomos de carbono estrictamente mayor que 9.

- 35 En el contexto de la presente invención, el término «alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>» designa cualquier radical monovalente derivado de una cadena carbonada lineal, saturada, que contiene 1 o 5 átomos de carbono, es decir, un grupo metilo, etilo, propilo, butilo y pentilo.

Según una primera realización, R<sub>5</sub> representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> lineal y saturado. Preferiblemente, R<sub>5</sub> representa un grupo etilo o propilo.

Según otra realización preferida, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, representan un átomo de hidrógeno.

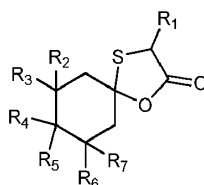
Más específicamente, el número total de átomos de carbono es 10 u 11.

5 Según otra realización preferida, el número total de átomos de carbono es 12.

En una realización preferida, el compuesto según la presente invención se elige entre 7,7-dimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8-etil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8-etil-3-metil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8,8-dimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 3-metil-8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; espiro[4.5]decan-8-ona oxatolanona; 7,7,9-trimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona y 8-pentil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona.

10 La presencia de centros de asimetría en la estructura de los compuestos de fórmula (I) según la invención provoca la existencia, para cada uno de ellos, de varias formas enantioméricas y/o diastereoméricas. La invención también cubre los compuestos representados por la fórmula general (I) en forma de mezclas de enantiómeros y/o diastereómeros, en proporciones variables, en particular mezclas racémicas. La invención también comprende los compuestos de fórmula (I) en forma de un único enantiómero y/o diastereómero. Las mezclas de enantiómeros/diastereómeros o formas puras pueden obtenerse mediante síntesis a partir de materiales de partida ópticamente enriquecidos u ópticamente puros, o mediante métodos separación por cristalización o cromatografía.

15 Un segundo objeto de la presente invención se refiere a una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula general (I):



20 en la que:

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
- R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> lineal y saturado;
- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden formar juntos un grupo ciclopentilo;
- siendo el número total de átomos de carbono estrictamente mayor que 9.

25 Preferiblemente, una composición según la presente invención comprende al menos un compuesto elegido entre 7,7-dimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8-etil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8-etil-3-metil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8,8-dimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 3-metil-8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; espiro[4.5]decan-8-ona oxatolanona; 7,7,9-trimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona y 8-pentil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona.

30 La cantidad eficaz de los compuestos de la invención para incorporar en estas composiciones depende de la naturaleza de dichas composiciones, del efecto odorante o aromatizante deseado y de la naturaleza de los otros compuestos odorantes o aromatizantes posiblemente presentes. Es fácil de determinar por los expertos en la materia y puede variar dentro de un intervalo muy amplio, del 0,000001 % al 50 %, en particular del 0,000005 % al 20 %. Los porcentajes anteriores se expresan en peso total de la composición.

35 En una primera realización particular, la composición según la invención es una composición de perfume que comprende al menos un compuesto de fórmula general (I) y al menos otra sustancia odorante. Las otras sustancias odorantes que se pueden utilizar junto con los compuestos de la presente invención pueden ser productos naturales como extractos, aceites esenciales, absolutos, resinoides, resinas, concretos, etc., pero también productos sintéticos como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos, ésteres, acetales, nitrilos, etc., en particular compuestos saturados o insaturados, alifáticos, heterocíclicos o carbonocíclicos. Tales sustancias odorantes se mencionan, por ejemplo, en S. Arctander, «Perfume and Flavor Chemicals» (Montclair, N. J., 1969), o en «Common Fragrance and Flavor Materials», Wiley-VCH, Weinheim, 2006. Finalmente, varios compuestos de la presente invención también se pueden utilizar juntos en la misma composición.

45 Debido al agradable olor que desprenden, los compuestos de la invención encuentran numerosas aplicaciones en perfumería. El término «perfumería» se usa, aquí, en su sentido general; designa no solo la perfumería tradicional (alcohólica o no), sino también otros ámbitos en los que el olor de los productos es importante. Puede, así, hacerse

5 referencia a composiciones de perfumería en el sentido habitual y tradicional (tales como bases y concentrados perfumantes, perfumes, colonias, aguas de tocador, desodorizantes de interiores, fragancias para el hogar, velas perfumadas y productos similares), a composiciones tópicas, en particular, cosméticos (como cremas faciales y/o corporales, polvos de talco, aceites capilares, champús, lociones capilares, sales y aceites de baño, geles de baño y/o ducha, jabones de tocador, antitranspirantes y desodorantes corporales, lociones y cremas de afeitar, jabones, pastas dentales, enjuagues bucales, ungüentos y productos similares), así como productos de limpieza, en particular, productos para el hogar (tales como detergentes, lejías, suavizantes, desodorantes, fragancias para el hogar y productos similares).

10 La invención se extiende, así, a una composición de perfume que comprende al menos un compuesto de la invención. Puede tratarse, en particular, de una composición de perfumería tradicional, de una composición cosmética, de un producto de limpieza, o incluso de una «composición denominada intermedia», para utilizar para la preparación de composiciones o productos acabados (en particular, perfumes, cosméticos, productos de limpieza).

15 Una composición perfumada de este tipo se prepara generalmente a partir de un producto base, en el que se incorpora el o los compuestos de la invención. El producto base lo determinará fácilmente el experto en la materia en función de la composición prevista y, por tanto, del uso previsto. La composición de estos productos base y la naturaleza de sus componentes habituales, tales como disolvente(s) y/o adyuvante(s), son bien conocidas por los expertos en la materia.

20 Los compuestos que entran en estas composiciones perfumadas, en particular, los compuestos de la invención, pueden incorporarse en, o sobre, un material de soporte inerte. Los materiales de soporte que pueden emplearse son muchos y variados, por ejemplo, disolventes polares, aceites, grasas, sólidos finamente divididos, ciclodextrinas, maltodextrinas, gomas, resinas y cualquier otro material de soporte conocido para tales composiciones (por ejemplo, jabones, velas, ungüentos, textiles, toallitas, geles perfumados, etc.).

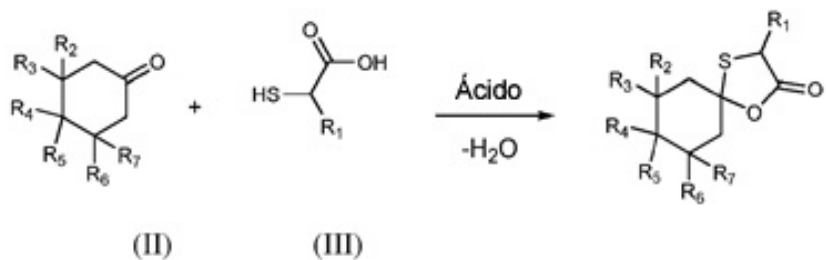
Según otra realización particular, la composición según la invención es una composición aromática que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos otra sustancia aromática.

25 Más particularmente, la composición aromática es un producto ingerible, lo que se refiere a un «artículo alimenticio», una «composición comestible» y/o un «producto alimenticio». La composición aromática también puede ser para uso en tabaco. Dicho producto ingerible se refiere preferiblemente, entre otros, a productos destinados a alimentación de seres humanos, destinados a la alimentación de animales (mascotas) o incluso a composiciones farmacéuticas. Los ejemplos de productos destinados a la alimentación de seres humanos pueden incluir, entre otros, bocadillos, dulces, materias vegetales y comidas que pueden o no proporcionar nutrientes esenciales. Las materias vegetales incluyen cacao, granos de cacao, café, granos de café y hojas o polvo de té. Los ejemplos no limitantes de productos alimenticios incluyen aderezos, salsas, salsas, adobos, palitos, barras nutritivas, pasteles, panes, caramelo, cereales cocidos, productos cárnicos, productos avícolas, carne, aves, pescado, fuentes de proteína marinas, frijoles, pasta, productos de confitería, *snacks* salados, productos lácteos, quesos, yogures, mantequilla, margarina, cereales listos para comer, condimentos y salsas y bebidas. En particular, el término «bebida» incluye mezclas y concentrados, incluidos, entre otros, bebidas alcohólicas y no alcohólicas listas para beber y bebidas en polvo secas. Los ejemplos no limitativos de bebidas incluyen refrescos, bebidas elaboradas, productos lácteos, yogur líquido, leche, blanqueadores de café, bebidas nutritivas. Los ejemplos no limitantes de alimentos para animales pueden incluir: alimentos para mascotas, especialmente alimentos para perros y gatos, alimentos para roedores, alimentos para ganado, alimentos para bovinos, alimentos para caballos y similares.

40 Un tercer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de los compuestos de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente.

Dicho procedimiento tiene la ventaja de que se lleva a cabo en una sola etapa y permite la utilización de materias primas disponibles en grandes cantidades. El rendimiento de dicho procedimiento también es ventajoso porque es muy alto (cerca del 80 %).

45 Los compuestos de la presente invención se obtienen mediante una reacción de ciclación entre una cicloalcanona de fórmula (II) y un tiolácido de fórmula (III) en presencia de un ácido:



en la que:

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

- R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> lineal y saturado;
- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden formar juntos un grupo ciclopentilo;
- siendo el número total de átomos de carbono estrictamente mayor que 9.

En una primera realización, el tiolácido es ácido tioglicólico.

5 En una segunda realización, el tiolácido es ácido tioláctico.

Preferiblemente, el ácido utilizado es ácido *para*-toluenosulfónico. Aún más preferiblemente, se utilizan entre el 1 % y el 5 % en moles de ácido *para*-toluenosulfónico con respecto a los reactivos. La reacción se lleva a cabo, en particular, a reflujo a aproximadamente 70 °C en ciclohexano.

10 Finalmente, el último objeto de la invención es la utilización de al menos un compuesto de fórmula (I) según la invención en forma de estereoisómero o de mezcla de estereoisómeros, o de mezcla racémica para conferir, modificar o reforzar las propiedades organolépticas de una sustancia, composición o artículo.

«Propiedades organolépticas» significa cualquier propiedad capaz de modificar, mejorar o reforzar la percepción organoléptica de una sustancia, composición o artículo por parte de un usuario.

15 En una primera realización, al menos un compuesto de fórmula (I) se utiliza como agente fragante, solo o junto con al menos otra sustancia odorante y/o al menos un disolvente y/o al menos un adyuvante. Los odorantes, disolventes y adyuvantes adicionales son conocidos por los expertos en la materia, quienes podrán elegir el o los más apropiados en función del efecto deseado.

El término «fragante» se utiliza, en la presente memoria, para designar cualquier compuesto organoléptico que estimule agradablemente el sentido del olfato.

20 Los compuestos según la invención se pueden utilizar, en particular, como agente de enmascaramiento o como agente de neutralización de olores. El término «agente enmascarante» o «agente neutralizador de olores» tiene por objeto reducir o eliminar la percepción de un mal olor generado por una o más moléculas que entran en la composición de un producto.

25 En una segunda realización, se utiliza como compuesto aromático al menos un compuesto de fórmula general (I), solo o junto con al menos otra sustancia aromática y/o al menos un disolvente y/o al menos un adyuvante.

30 El(los) agente(s) aromatizante(s), disolvente(s) y adyuvantes adicionales son conocidos por los expertos en la materia, quienes podrán elegir el(los) más apropiado(s) en función del efecto deseado. Los disolventes utilizados no solo permiten una dosificación exacta del compuesto según la invención para alimentos y bebidas, sino que también facilitan una distribución uniforme del compuesto según la invención en alimentos y bebidas. Los disolventes adecuados pueden ser disolventes hidrófilos como agua, propilenglicol, glicerol, etanol y triacetina o disolventes hidrófobos como aceites vegetales, por ejemplo, aceite de palma, aceite de soja, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cacahuete, triglicéridos de cadena media (MCT, por sus siglas en inglés). Los triglicéridos de cadena media son triglicéridos a base de ácidos grasos alifáticos que comprenden de 6 a 12 átomos de carbono.

35 Por aromático se entiende cualquier utilización de los compuestos de la invención para la aromatización de cualquier alimento líquido o sólido, humano o animal, en particular, bebidas, productos lácteos, helados, pero también en aplicaciones aromatizantes del tabaco.

40 En particular, los compuestos según la invención pueden utilizarse solos o junto con compuestos moduladores del sabor, es decir, compuestos que modifican el sabor y las percepciones sensoriales. En cualquier caso, la especificidad de tales compuestos moduladores del sabor es que no exhiben propiedades aromáticas y de sabor perceptibles (insípidas y sin aroma). Dichos compuestos modificadores del aroma pueden ser de origen sintético o de origen natural.

Los siguientes ejemplos ilustran una forma particular de preparar los compuestos de la invención, así como el perfil olfativo/aromático de cada uno de los compuestos ejemplificados. Estos ejemplos se proporcionan únicamente con fines ilustrativos y no deben entenderse como limitativos del alcance general de la invención.

Ejemplo 1: Preparación de 7,7-dimetil-1-oxa-4-tiaspiro[4.5]decan-2-ona

45 Se pone 3,3-dimetilciclohexanona (cuya preparación se describe, por ejemplo, en la Solicitud WO 2010043522) en 1,1 equivalentes de ácido tioglicólico y 4 volúmenes de ciclohexano. A temperatura ambiente, se añaden 0,05 equivalentes de ácido *para*-toluenosulfónico. El medio de reacción se lleva a reflujo mientras que el agua formada se elimina por destilación azeotrópica. Cuando se completa la reacción, el medio de reacción se vierte en una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio. La fase orgánica se lava con agua hasta pH neutro. Después de secado sobre sulfato de magnesio, filtración y concentración, el producto bruto se destila a presión reducida: su punto de ebullición es de 89 °C a 35 Pa (0,26 torr).

50

## ES 2 909 792 T3

Descripción olfativa: afrutado, efecto de melocotón, frambuesa.

La 7,7-dimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona así obtenida tiene las siguientes características espectrales:

RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,73 (s; 1H); 3,72 (s; 1H); 2,10 - 1,90 (m; 2H); 1,85 - 1,58 (m; 4H); 1,46 - 1,29 (m; 1H); 1,34 - 1,16 (m; 1H); 1,04 (s; 3H); 0,97 (s; 3H).

5 RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 172,34; 92,16; 51,31; 39,82; 37,74; 32,23; 31,11; 28,37; 19,90.

SM [IE<sup>+</sup>] (*m/z*) (%): 200 (M+; 9); 127(100); 109(55); 83(25); 69(34); 56(10); 55(35); 46(12); 43(26); 41(25); 39(10).

IR (puro, cm<sup>-1</sup>): 2946m, 1765s, 1455w, 1215m, 1144m, 1060m, 1025m, 993m, 954m, 914w, 811w, 797w, 607w.

Ejemplo 2: Preparación de 8-etil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona

10 Se prepara 8-etil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona según el protocolo descrito en el ejemplo 1 utilizando 4-etilciclohexanona en lugar de 3,3-dimetilciclohexanona. El producto bruto, obtenido en forma de dos diastereoisómeros en proporciones 54 : 46, se destila a presión reducida: su punto de ebullición es de 98 °C a 0,18 torr.

Descripción olfativa: frutas exóticas, mango, guayaba, papaya.

La 8-etil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona así obtenida presenta las siguientes características espectrales:

Isómero principal (54 %):

15 RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,62 (s; 2H); 2,21-2,06 (m; 1H); 2,05-1,88 (m; 2H); 1,80-1,60 (m; 3H); 1,40-1,23 (m; 1H); 1,26 -1,04 (m; 4H); 0,81 (td; *j* = 7,2 Hz; 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 172,24; 94,34; 38,70; 37,43; 31,69; 39,34; 11,57.

SM [EI<sup>+</sup>] (*m/z*) (%): 200 (M+; 10); 127 (100); 109 (37); 67 (33); 55(41); 46(12); 43 (13); 41 (22).

Isómero minoritario (46 %):

20 RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,69 (s; 2H); 2,21-2,06 (m; 1H); 2,05-1,88 (m; 2H); 1,80-1,60 (m; 3H); 1,40-1,23 (m; 1H); 1,26 -1,04 (m; 4H); 0,81 (td; *j* = 7,2 Hz; 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 172,26; 91,48; 39,49; 37,17; 32,25; 29,12; 28,69; 11,47.

SM [e/m (%): 200 (M+; 10); 129(10); 127 (100); 109 (35); 67 (33); 55(42); 46(12); 43 (14); 41 (23).

IR (puro; cm<sup>-1</sup>): 2926m; 1767s; 1442w; 1197m; 1139m; 1041m; 966m; 915w; 892w; 854w; 796w.

25 Ejemplo 3: Preparación de 8-etil-3-metil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona

Se prepara 8-etil-3-metil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona según el protocolo descrito en el ejemplo 1 utilizando 4-etilciclohexanona en lugar de 3,3-dimetilciclohexanona, ácido tioláctico (1,3 equivalentes) en lugar de ácido tioglicólico y tolueno en lugar de ciclohexano. El producto bruto, obtenido en forma de dos diastereoisómeros en proporciones 42 : 58, se destila a presión reducida: su punto de ebullición es de 88 °C a 40 Pa (0,4 mbar).

30 Descripción olfativa: melocotón, olor a hierba, a hoja de tomate.

La 8-etil-3-metil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona así obtenida presenta las siguientes características espectrales:

Isómero principal (58 %):

RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,99 (c; *j* = 7,0 Hz; 1H); 2,28 - 2,09 (m; 1H); 2,09 - 1,61 (m; 5H); 1,57 (d; *j* = 7,0 Hz; 3H); 1,52 - 0,95 (m; 5H); 0,88 (t; *j* = 7,0 Hz; 3H).

35 RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 175,19; 91,63; 40,90; 39,61; 38,96; 37,52; 29,78; 29,15; 28,71; 18,40; 11,60.

SM [IE<sup>+</sup>] (*m/z*) (%): 210 (M+; 0,3); 195 (100); 137 (24); 109 (34); 101 (998); 93 (10); 91 (14); 81 (11); 79 (15); 76 (15); 67 (16); 43 (64); 41 (16).

Isómero minoritario (42 %):

40 RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,99 (c; *j* = 7,0 Hz; 1H); 2,28 - 2,09 (m; 1H); 2,09 - 1,61 (m; 5H); 1,58 (d; *j* = 7,0 Hz; 3H); 1,52 - 0,95 (m; 5H); 0,87 (t; *j* = 7,0 Hz; 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 175,25; 88,74; 41,43; 40,27; 39,74; 37,28; 29,23; 29,06; 28,76; 18,54; 11,50.

## ES 2 909 792 T3

SM [IE<sup>+</sup>] (*m/z*) (%): 214 [M<sup>+</sup>] (6); 127 (100); 109 (19); 67 (12); 60 (20); 55 (23); 41 (15).

IR (película, cm<sup>-1</sup>): 1039m, 1209m, 1447s, 1761s, 2928m.

Ejemplo 4: Preparación de 8,8-dimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona

5 Se prepara 8,8-dimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona según el protocolo descrito en el ejemplo 1 utilizando 4,4-dimetilciclohexanona en lugar de 3,3-dimetilciclohexanona. El producto bruto se destila a presión reducida: su punto de ebullición es de 92 °C bajo 52 Pa (0,39 torr).

Descripción olfativa: afrutado, olor a hierba, a frutas exóticas.

La 8,8-dimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona así obtenida presenta las siguientes características espectrales:

10 RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,71 (s; 2H); 2,19-2,01 (m; 2H); 1,98-1,80 (m; 2H); 1,63-1,30 (m; 4H); 0,94 (2s; 6H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 172,35; 93,19; 36,05; 35,74; 31,95; 29,11.

SM [IE<sup>+</sup>] (*m/z*) (%): 200 (M<sup>+</sup>; 12); 127(100); 109 (35); 71(15); 67 (16); 55(33); 46 (15); 43(24); 41 (24); 39(10).

IR (puro; cm<sup>-1</sup>): 2950m; 1767s; 1444w; 1232m; 1215m; 1156m; 1045s; 1001m; 972m; 877m; 791w; 585w.

Ejemplo 5: Preparación de 8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona

15 Se prepara 8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona según el protocolo descrito en el ejemplo 1 utilizando 4-propilciclohexanona en lugar de 3,3-dimetilciclohexanona. El producto bruto, obtenido en forma de dos diastereoisómeros en proporciones 46 : 54, se destila a presión reducida: su punto de ebullición es de (106-110) °C a 27 Pa (0,2 torr).

Descripción olfativa: olor a melocotón, albaricoque, jugoso, carnoso.

20 La 8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona así obtenida presenta las siguientes características espectrales:

Isómero principal (54 %):

RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,74 (s; 2H); 2,22-2,16 (m; 1H); 2,05-1,95 (m; 2H); 1,85-1,64 (m; 3H); 1,40-1,11 (m; 7H); 0,89 -0,84 (t; *j* = 7,2 Hz; 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 172,38; 94,50; 38,79; 38,27; 31,78; 29,73; 20,12; 14,27.

25 SM [IE<sup>+</sup>] (*m/z*) (%): 214 (M<sup>+</sup>; 7); 142(10); 141(100); 81(43); 67(20); 55(28); 46(10); 43(10); 41(18).

Isómero minoritario (46 %):

RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,68 (s; 2H); 2,22-2,16 (m; 1H); 2,05-1,95 (m; 2H); 1,85-1,64 (m; 3H); 1,40-1,11 (m; 7H); 0,89 -0,84 (t; *j* = 7,2 Hz; 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 172,38; 91,65; 39,58; 38,24; 32,24; 29,50; 20,00; 14,27.

30 MS [e/*m*] (%): 214 (M<sup>+</sup>; 9); 141(100); 81(39); 67(19); 55(22); 41(15).

IR (puro; cm<sup>-1</sup>): 2926m; 1768s; 1443w; 1223m; 1193m; 1137w; 1043m; 969m; 912w; 842w; 796w; 589w.

Ejemplo 6: Preparación de 3-metil-8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona

35 Se prepara 3-metil-8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona según el protocolo descrito en el ejemplo 1 utilizando 4-propilciclohexanona en lugar de 3,3-dimetilciclohexanona, ácido tioláctico (1,3 equivalentes) en lugar de ácido tioglicólico y tolueno en lugar de ciclohexano. El producto bruto, obtenido en forma de dos diastereoisómeros en proporciones 44 : 56, se destila a presión reducida: su punto de ebullición es de 95 °C a 40 Pa (0,4 mbar).

Descripción olfativa: olor a melocotón, afrutado, a hierba.

La 3-metil-8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona así obtenida presenta las siguientes características espectrales:

Isómero principal (56 %):

40 RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,98 (c; *J* = 7,0 Hz; 1H); 2,26 - 1,61 (m; 6H); 1,56 (d; *j* = 7,0 Hz; 3H); 1,51 - 0,95 (m; 7H); 0,87 (t; *j* = 7,0 Hz; 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 175,12; 91,56; 41,39; 40,86; 39,60; 38,95; 38,25; 35,48; 30,12; 20,11; 18,38;

14,26.

SM [IE<sup>+</sup>] (*m/z*) (%): 228 [M<sup>+</sup>] (3); 142 (10); 141 (100); 81 (20); 67 (10)

Isómero minoritario (44 %):

5 RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 4,06 (c; *J* = 7,0 Hz; 1H); 2,26 - 1,61 (m; 6H); 1,57 (d; *j* = 7,0 Hz; 3H); 1,51 - 0,95 (m; 7H); 0,86 (t; *j* = 7,0 Hz; 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 175,18; 88,68; 41,39; 40,24; 39,73; 38,30; 35,22; 29,56; 29,40; 19,99; 18,52; 14,26.

SM [IE<sup>+</sup>] (*m/z*) (%): 228 [M<sup>+</sup>] (3); 142 (10); 141 (100); 81 (20); 67 (10); 60 (13)

IR (película; cm<sup>-1</sup>): 1036m; 1224m; 1443m; 1755s; 1926m.

10 Ejemplo 7: Preparación de la espiro[4.5]decan-8-ona-oxatolanona

La espiro[4,5]decan-8-ona-oxatolanona se prepara según el protocolo descrito en el ejemplo 1 utilizando espiro[4,5]decan-8-ona en lugar de 3,3-dimetilciclohexanona. El producto bruto se recristaliza en ciclohexano.

Descripción olfativa: olor a melocotón, aterciopelado, a hierba, efecto avainillado.

La espiro[4,5]decan-8-ona-oxatolanona así obtenida presenta las siguientes características espectrales:

15 RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 3,74 (s; 2H); 2,16-2,07 (m; 2H); 1,97-1,88 (m; 2H); 1,69-1,59 (m; 6H); 1,54-1,43 (m; 6H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 172,42; 93,38; 41,20; 37,02; 34,68; 32,00; 24,45; 24,39.

SM [IE<sup>+</sup>] (*m/z*) (%): 226 (M<sup>+</sup>; 6); 154(11); 153(100); 135(10); 67(14); 55(15).

20 IR (puro; cm<sup>-1</sup>): 2943m; 1771s; 1443m; 1267m; 1221s; 1209s; 1131m; 1041s; 978m; 933m; 900w; 838m; 794m; 608w.

Ejemplo 8: Preparación de 7,7,9-trimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona

25 Se prepara 7,7,9-trimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona según el protocolo descrito en el ejemplo 1 usando 3,5,5-trimetilciclohexanona en lugar de 3,3-dimetilciclohexanona. El producto bruto, obtenido en forma de dos diastereoisómeros en proporciones 74 : 26, se destila a presión reducida: su punto de ebullición es de 87 °C a 4 Pa (0,04 torr).

Descripción olfativa: olor a melocotón, amaderado, alcanforado, a hierba.

La 7,7,9-trimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona así obtenida presenta las siguientes características espectrales:

Isómero principal (74 %):

30 RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,73 (s; 2H); 2,19-2,06 (m; 1H); 2,04-1,84 (m; 2H); 1,57-1,25 (m; 3H); 1,06 (s; 3H); 0,97-0,80 (m; 7H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 172,53; 91,83; 51,48; 48,37; 46,93; 33,48; 32,74; 32,18; 26,67; 25,98; 21,89.

SM [IE<sup>+</sup>] (*m/z*) (%): 214 (M<sup>+</sup>; 7); 142(10); 141(100); 123(14); 83(85); 69(15); 55(25); 46(10); 43(11); 41(22).

Isómero minoritario (26 %):

35 RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,65 (s; 2H); 2,19-2,06 (m; 1H); 2,04-1,84 (m; 2H); 1,57-1,25 (m; 3H); 1,04 (s; 3H); 0,97-0,80 (m; 7H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 171,99; 93,57; 49,67; 47,62; 47,15; 33,56; 32,46; 32,29; 26,59; 26,38; 21,64.

SM [IE<sup>+</sup>] (*m/z*) (%): 214 (M<sup>+</sup>; 5); 142(11); 141(100); 123(16); 83(88); 69(16); 55(25); 46(10); 43(13); 41(24); 39(10).

IR (puro; cm<sup>-1</sup>): 2951m; 1766s; 1456w; 1210m; 1167m; 1139w; 1022m; 1005m; 958m; 896w; 859w; 798w; 612w.

40 Ejemplo 9: Preparación de 8-pentil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona

Se prepara 8-pentil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona según el protocolo descrito en el ejemplo 1 utilizando 4-pentilciclohexanona en lugar de 3,3-dimetilciclohexanona. El producto bruto, obtenido en forma de dos

## ES 2 909 792 T3

diastereoisómeros en proporciones 45 : 55, se destila a presión reducida: su punto de ebullición es de 135 °C a 20 Pa (0,2 torr).

Descripción olfativa: olor a melocotón, afrutado, herbáceo.

La 8-pentil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona así obtenida presenta las siguientes características espectrales:

5 Isómero principal (55 %):

RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,67 (s; 2H); 2,21-2,14 (m; 1H); 2,06-1,90 (m; 2H); 1,84-1,64 (m; 3H); 1,40-1,11 (m; 11H); 0,88 -0,83 (t; *j* = 7,2 Hz; 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 172,32; 94,45; 38,79; 35,94; 35,76; 32,02; 31,99; 29,76; 22,60 14,06.

SM [IE<sup>+</sup>] (*m/z*) (%): 242 (M+; 4); 170(12); 169(100); 95(24); 81(24); 67(12); 55(24); 43(12); 41(23).

10 Isómero minoritario (45 %):

RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,73 (s; 2H); 2,21-2,14 (m; 1H); 2,06-1,90 (m; 2H); 1,84-1,64 (m; 3H); 1,40-1,11 (m; 11H); 0,88 -0,83 (t; *j* = 7,2 Hz; 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 172,32; 91,61; 39,58; 35,97; 35,49; 32,31; 31,75; 29,53; 26,58; 22,62; 14,27.

SM [e/m (%): 242 (M+; 4); 170(12); 169(100); 95(21); 81(21); 67(12); 55(25); 43(13); 41(23).

15 IR (puro; cm<sup>-1</sup>): 2922m; 2853m; 1769s; 1443w; 1209m; 1184m; 1133w; 1041m; 982m; 901w; 796w.

Ejemplo 10: Composición perfumante que comprende los derivados obtenidos en los ejemplos 2, 5 o 7 aplicada en una base de champú (hasta un 0,6 %)

En un acorde de rosas hecho de acuerdo con la siguiente tabla (acorde A) se añaden:

- 8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona (compuesto 16025-37, ejemplo 5, acorde B)
- 20 - 8-etil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona (compuesto 16025-43, ejemplo 2, acorde C)
- espiro[4.5]decan-8-ona-oxatiolanona (compuesto 16025-56, ejemplo 7, acorde D)

Ingredientes	A	B	C	D
CITRONELOL	300	300	300	300
GERANIOL	150	150	150	150
ALCOHOL FENILETÍLICO	150	150	150	150
ISOBUTIRATO DE FENOXIETILO	80	80	80	80
ÓXIDO DE DIFENILO	80	80	80	80
NEROL	75	75	75	75
ACETATO DE ISOAMILO 10 % DPG	25	25	25	25
ES GERANIO	20	20	20	20
ÓXIDO DE ROSA	20	20	20	20
CITRAL	15	15	15	15
OXACICLOHEXADECAN-2-ONA	15	15	15	15
MAGNOLAN™	7	7	7	7
DAMASCENONA 10 % DPG	7	7	7	7
FRUCTONE™	5	5	5	5
CETONA DE FRAMBUESA	5	5	5	5
METIL FENILETIL ÉTER 10 % DPG	5	5	5	5
OXANO 50 %TEC	3	3	3	3
SULFURO DE DIMETILO	3	3	3	3
VAINILLINA	1	1	1	1
DIPROPILENGLICOL - DPG	34	29	29	29

<b>Ingredientes</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
Compuesto 16025-37	-	5	-	-
Compuesto 16025-43	-	-	5	-
Compuesto 16025-56	-	-	-	5
	1000	1000	1000	1000

5 Añadir 5 partes del compuesto 16025-37 al acorde A potencia el efecto rosado-afutado del acorde de una manera elegante, dando un efecto más natural y parecido a un pétalo, mientras que añadir el compuesto 16025-43 en las mismas proporciones aporta un efecto más amaderado y efecto de melocotón, dando un rosa más rico y opulento. La adición del compuesto 16026-56 proporciona una faceta «más dura», por la hierba. El acorde es menos rosado que en los dos casos anteriores, más afutado, a pomelo y siempre con más potencia que el acorde A.

En todos los casos, la adición de una molécula según la invención proporciona potencia y una nota a hierba que armoniza bien con el acorde general de la composición perfumante.

10 Ejemplo 11: Composición perfumante que comprende los derivados obtenidos en los ejemplos 2, 5 o 7 aplicada en una base suavizante de tejidos (hasta el 1 %)

En un acorde afutado-goloso elaborado según la siguiente tabla (acorde A) se añaden:

- 8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona (compuesto 16025-37, ejemplo 5, acorde B)
- 8-etil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona (compuesto 16025-43, ejemplo 2, acorde C)
- espiro[4.5]decan-8-ona-oxatiolanona (compuesto 16025-56, ejemplo 7, acorde D)

<b>Ingredientes</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
ALDEHÍDO HEXILCINÁMICO	125	125	125	125
DIHIDROJASMONATO DE METILO	80	80	80	80
VAINILLINA ETÍLICA	75	75	75	75
ISO-E	45	45	45	45
SALICILATO DE HEXILO	45	45	45	45
ACETATO DE 4 tBu CICLOHEXILO	40	40	40	40
HABANOLIDA	40	40	40	40
VAINILLINA	38	38	38	38
ACETATO DE VERDILO	35	35	35	35
ACETATO DE 2 tBu CICLOHEXILO 50 % DPG	30	30	30	30
ROSAFIX	25	25	25	25
TETRAHIDROLINALOL	25	25	25	25
ALDEHÍDO ANÍSICO	25	25	25	25
FLOROL™	25	25	25	25
ISOBUTIRATO DE FENOXIETILO	25	25	25	25
TERPENOS DE NARANJA	25	25	25	25
GERANIOL	23	23	23	23
GAMMA-UNDECALACTONA	23	23	23	23
ALCOHOL FENILETÍLICO	18	18	18	18
GLICIDATO DE ETIL METIL FENILO	17	17	17	17
GAMMA-NONALACTONA	17	17	17	17
ETILMALTOL	14	14	14	14
SILVIAL™ 10 % DPG	14	14	14	14

<b>Ingredientes</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
ALFA ISOMETIL IONONA	12	12	12	12
ACETATO DE GERANILO 10 % DPG	12	12	12	12
ACETATO DE LINALILO	10	10	10	10
1-(2,3-DIMETIL-BICICLO[2.2.1]HEPT-2-IL)-ETANONA 1 % DPG	9	9	9	9
CUMARINA	7	7	7	7
SALICILATO DE CIS-3-HEXENILO	7	7	7	7
ACETATO DE BENCILO	6	6	6	6
ANTRANILATO DE METILO	6	6	6	6
FRAMBINONA	6	6	6	6
BUTIRATO DE DMBC	6	6	6	6
CINAMATO DE ETILO	6	6	6	6
MADERAL™	5	5	5	5
DAMASCENONA 10 % DPG	5	5	5	5
LIFAROME™ 10 % DPG	5	5	5	5
METILVALERATO DE ETILO 10 % DPG	4	4	4	4
DELTA DAMASCONA	4	4	4	4
HELIOTROPINA	4	4	4	4
CICLOGALBANATO™10 % DPG	4	4	4	4
PATCHULY EO	2	2	2	2
6-[2,4,4-TRIMETIL-CICLOPENTILIDENO]-HEXANAL 1 % DPG	2	2	2	2
ORCANOX™	2	2	2	2
Compuesto 16025-37	-	3	-	-
Compuesto 16025-43	-	-	3	-
Compuesto 16025-56	-	-	-	3
DIPROPILENGLICOL - DPG	50	47	47	47
	1000	1000	1000	1000

Añadir 3 partes del compuesto 16025-37 al acorde A aporta mucha potencia y da una nota exultante a hierba, mientras que añadir el compuesto 16025-43 redondea aún más la nota, con un efecto goloso, avainillado más presente y potente.

La adición del compuesto 16025-56 también redondea el acorde, al tiempo que empaca las notas afrutadas en esta dosis.

- 5 Ejemplo 12: Composición aromática que comprende el derivado obtenido en el ejemplo 5 aplicada en un yogur (hasta el 0,08 % o 160 ppb)

<b>Ingredientes</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
ACETIL METIL CARBINOL 50 % PG	2	2
FURANONA DE FRESA 30 % PG	3	3
ÁCIDO PROPIÓNICO	12,5	12,5
ÁCIDO BUTÍRICO	15	15
ALCOHOL BUTÍLICO	15,5	15,5
GAMMA-DECALACTONA	17,5	17,5
ÁCIDO ACÉTICO C02	20	20
ACETATO DE ETILO	20	20
LINALOL	25	25

<b>Ingredientes</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
ÁCIDO C05 BUTÍRICO METILO 2	25	25
ALBARICOQUE B.P.L.	48,5	48,5
PROPILENGLICOL	796	794,5
Compuesto 16025-37 10 % PG	-	2
	1000	1000

Añadir el compuesto 16025-37 a 160 ppb al yogur le confiere un aroma a melocotón, un perfil de néctar de melocotón más auténtico y redondo.

- 5 Ejemplo 13: Composición aromática que comprende el derivado obtenido en el ejemplo 5 aplicada en un yogur (hasta el 0,02 % o 140 ppb)

<b>Ingredientes</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
ÁCIDO BUTÍRICO	15	15
GAMMA-DECALACTONA	7	7
ÁCIDO ACÉTICO C02	12	12
LINALOL	1,5	1,5
ÁCIDO C05 BUTÍRICO METILO 2	6	6
THIAZOL ISOPROPIL METILO 1 % ALC	1	1
BUCHU ESENCIA DE TERPENO 1 % ALC	1,4	1,4
ACETATO DE GERANILO	1,5	1,5
GAMMA-HEXALACTONA S	2,5	2,5
ACETATO DE HEXILO	3	3
ALDEHÍDO BENZOICO	3	3
DELTA DECALACTONA	3	3
MALTOL	3	3
GAMMA-DODECALACTONA S	3,5	3,5
HEXENOL CIS 3	4,5	4,5
ACETATO DE HEXENILO CIS 3	9	9
LIMONENO	9	9
ACETATO DE ISOAMILO	15	15
ALCOHOL ETÍLICO C02	899,1	897,1
Compuesto 16025-37 10 % PG		7
	1000	1000

La adición del compuesto 16025-37 a 140 ppb hace que el perfil de albaricoque sea más complejo, aporta un lado muy natural, de carne de albaricoque, jugoso, muy bueno. El perfil de este aroma a albaricoque es muy particular y no podría reproducirse utilizando otros compuestos del estado de la técnica.

- 10 Ejemplo 14: Pruebas de olfatometría

Generalmente se acepta que la relación entre la volatilidad y el umbral de detección de un olor permite obtener un «valor de olor» (o «Odor value», en inglés), sin unidad, que da cuenta del poder olfativo de una molécula. Cuanto mayor sea este valor, más poderosa será la molécula en cuestión. Por lo tanto, para calcular este valor de olor, se debe determinar la volatilidad y el umbral de detección.

- 15 En el presente estudio se ensayan dos moléculas de la invención para determinar su potencia (a través de su valor de olor) frente a una molécula de referencia del estado de la técnica, la gamma-undecalactona. Las dos moléculas según la invención que se ensayan son la del ejemplo 2 (8-etil-1-oxa-4-tiaespiro[4,5]decan-2-ona) y la del ejemplo 5 (8-propil-

1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona).

En primer lugar, se determinan por ebuliometría los valores de la volatilidad a 20 °C de las moléculas del ejemplo 2 y del ejemplo 5. Estos valores son, respectivamente, 19,8 µg.l<sup>-1</sup> y 7,8 µg.l<sup>-1</sup>.

5 En segundo lugar, se realizaron estudios psicosensoriales para determinar el umbral de detección de las dos moléculas según la presente invención y también el de la gamma-undecalactona.

10 El valor umbral de detección se obtiene utilizando un olfatómetro dinámico construido de acuerdo con las líneas directrices de las normas ISO 13725 e ISO 13301. Corresponde a la concentración estadística crítica de gas necesaria para desencadenar una respuesta positiva para un conjunto de diez-ocho panelistas mínimo cuya edad era de 22 a 57 años según un modelo de elección forzada entre dos. Una de estas opciones es la dilución controlada de un flujo de aire saturado de materia prima, la otra opción es un flujo de aire neutro. La repetición aleatoria de estas elecciones para un conjunto de cinco a ocho concentraciones gaseosas permite, así, determinar el umbral de detección después del tratamiento estadístico de los datos obtenidos. Así, se determinó el umbral de detección para las moléculas del ejemplo 2 y el ejemplo 5 y son, respectivamente, 0,016 ng.l<sup>-1</sup> y 0,075 ng.l<sup>-1</sup>.

15 Así, después de estas medidas, es posible calcular el valor de olor de las moléculas según la invención en comparación con el de la gamma-undecalactona.

$$\text{Valor de olor} = \text{Valor de la volatilidad} / \text{Umbral de detección}$$

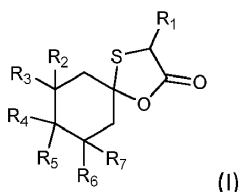
El valor de olor es igual a 1 222 223 para la molécula del ejemplo 2 y a 104 133 para la molécula del ejemplo 5. Sin embargo, para la gamma-undecalactona, el valor de olor determinado en idénticas condiciones experimentales es de 5473.

20 En conclusión, el valor de olor de las moléculas según la invención (de los ejemplos 2 y 5) es muy superior al de la gamma-undecalactona, lo que indica que dichas moléculas según la invención son mucho más potentes que la gamma-undecalactona.

Asimismo, la sustantividad evaluada por los panelistas es igual a 2,59 para la molécula según el ejemplo 2, y a 2,62 para la molécula según el ejemplo 5.

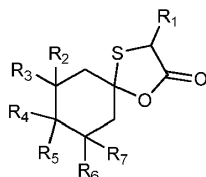
## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la siguiente fórmula general (I):



en la que:

- 5            -R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;  
               -R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> lineal y saturado;  
               -R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden formar juntos un grupo ciclopentilo;  
               - el número total de átomos de carbono es estrictamente mayor que 9.
2. El compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que R<sub>5</sub> representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> lineal y saturado.
- 10          3. El compuesto según la reivindicación 1 o 2 caracterizado por que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> representan un átomo de hidrógeno.
4. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el número total de átomos de carbono es 10 u 11.
- 15          5. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se selecciona entre 7,7-dimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8-etil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8-etil-3-metil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8,8-dimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 3-metil-8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; espiro[4.5]decan-8-ona oxatolanona; 7,7,9-trimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona y 8-pentil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona.
6. Una composición que comprende al menos un compuesto de la siguiente fórmula general (I):

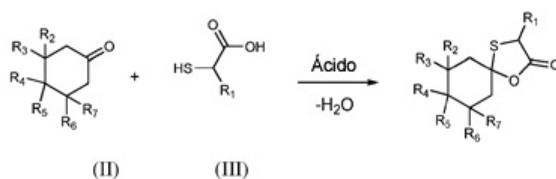


20

en la que:

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;  
               -R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> lineal y saturado;  
               -R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden formar juntos un grupo ciclopentilo;
- 25            - el número total de átomos de carbono es estrictamente mayor que 9.
7. La composición según la reivindicación 6; comprendiendo dicha composición al menos un compuesto seleccionado entre 7,7-dimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8-etil-1-oxa-4-tiaespiro [4.5]decan-2-ona; 8-etil-3-metil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8,8-dimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; 3-metil-8-propil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona; espiro[4.5]decan-8-ona oxatolanona; 7,7,9-trimetil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona y 8-pentil-1-oxa-4-tiaespiro[4.5]decan-2-ona.
- 30            8. La composición según la reivindicación 6 o 7, caracterizada por que el compuesto de fórmula (I) está presente en una concentración entre el 0,000001 % y el 50 % en peso con respecto al peso total de la composición, más particularmente entre el 0,000005 % y el 20 %.
- 35            9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada por que es una composición de perfume que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos otra sustancia odorante.
10. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada por que es una composición aromática que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos otra sustancia aromática.

11. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I) como se describe en las reivindicaciones 1 a 5 mediante una reacción de ciclación entre una cicloalcanona de fórmula (II) y un tiolácido de fórmula (III) en presencia de un ácido



5 en las que:

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
- R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> lineal y saturado;
- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden formar juntos un grupo ciclopentilo;
- el número total de átomos de carbono es estrictamente mayor que 9.

10 12. El procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que el tiolácido es ácido tioglicólico.

13. El procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que el tiolácido es ácido tioláctico.

14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que el ácido utilizado es *para*-ácido toluenosulfónico.

15 15. Utilización de al menos un compuesto de fórmula general (I) tal como se define en las reivindicaciones 1 a 5 en forma de estereoisómero o mezcla de estereoisómeros o mezcla racémica para conferir, modificar o reforzar las propiedades organolépticas de una sustancia, composición o artículo.

16. Utilización según la reivindicación 15 de al menos un compuesto de fórmula (I) como agente de fragancia, solo o junto con al menos otra sustancia odorante y/o al menos un disolvente y/o al menos un adyuvante.

20 17. Utilización según la reivindicación 15 de al menos un compuesto de fórmula general (I) como compuesto aromático, solo o junto con al menos otra sustancia aromática y/o al menos un disolvente y/o al menos un adyuvante.