



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 945**

51 Int. Cl.:
C07C 31/135 (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07816228 .6**
96 Fecha de presentación : **02.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2076481**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.07.2009**

54 Título: **Compuestos orgánicos.**

30 Prioridad: **03.11.2006 GB 0621805**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.07.2011

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

72 Inventor/es: **Bajgrowicz, Jerzy, A.**

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 362 945 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).

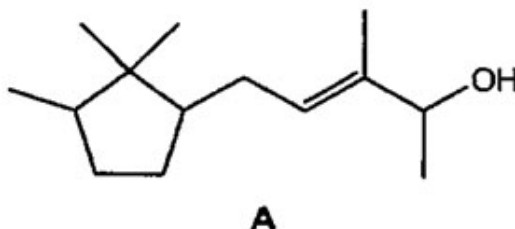
DESCRIPCIÓN

Compuestos orgánicos

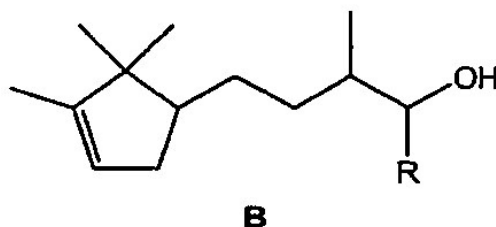
5 La presente invención se refiere a una nueva clase de derivados de 2,2,3-trimetilciclopentano que poseen un perfil de olor excepcionalmente natural a aceite de madera de sándalo. Además, la presente invención se refiere a composiciones olorosas que comprenden dichos derivados.

10 Los aceites de madera de sándalo, en particular el aceite de madera de sándalo del este de la India, se encuentran entre las materias primas más apreciadas pero desafortunadamente más escasas para perfumería. Como resultado, se han buscado durante más de 50 años sustitutivos sintéticos efectivos que proporcionan el mismo olor natural, en particular, para utilización en perfumes finos.

15 Se describen compuestos basados en un sistema de anillo saturado, tal como 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopentil)pent-3-en-2-ol (**A**), por ejemplo, en el documento EP 0 466 019. De acuerdo con la descripción, las notas de olor se caracterizan como afrutadas, florales y de madera (particularmente) como notas secundarias. De acuerdo con Ernst-Joachim Brunke y otros (en "Fragrance Chemistry, the Science of the Sense of Smell"; Theimer E.T.; Ed., Academic Press, Nueva York, 1982, páginas 424-429) la saturación del doble enlace en el sistema de ciclopenteno de 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-1-ol (compuesto **B** en el que R = H) tiene como resultado un olor débil a madera.



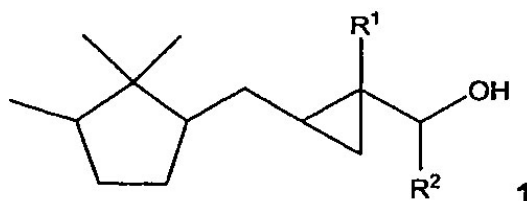
25 Brunke observó también que la pérdida del olor a madera de sándalo es detectable después de la hidrogenación de 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pentan-2-ol (compuesto **B** en el que R es metil) y de 4-metil-6-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hexan-3-ol (compuesto **B** en el que R es etilo).



30 Brunke indicó finalmente que para conseguir el olor de la madera de sándalo es necesario un doble enlace en C-3 en el anillo que, no obstante, puede ser sustituido por un anillo de ciclopropano, un grupo éter o un entorno con un impedimento estérico. En otras palabras, la pérdida de la característica estructural que incrementa la densidad electrónica en el sistema del anillo de ciclopropano que puede ser un doble enlace carbono-carbono o un anillo isoelectrónico de ciclopropano aportará, por lo tanto, muy probablemente una pérdida o reducción de sus notas típicas de olor a madera de sándalo.

35 De manera sorprendente, los inventores han descubierto que ciertos derivados de 2,2,3-trimetilciclopentano, es decir, compuestos basados en un sistema de ciclopentano saturado, poseen un olor a aceite de madera de sándalo excepcionalmente natural.

40 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere en uno de sus aspectos a compuestos de fórmula **1**.

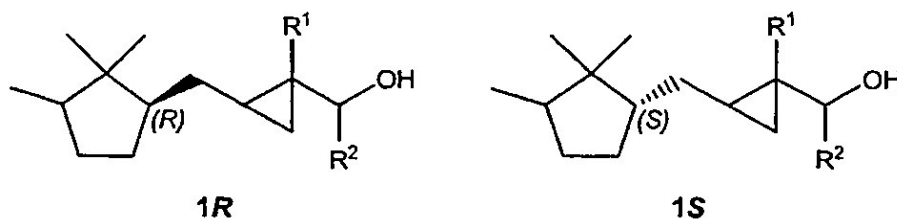


45 en la que

R¹ es metilo o etilo; y
R² es hidrógeno, metilo o etilo.

Los compuestos de fórmula 1 pueden comprender varios centros quirales y como tales puede existir como mezcla de estereoisómeros, o se pueden resolver como formas isoméricamente puras. La resolución de estereoisómeros aumenta la complejidad de la fabricación y purificación de estos compuestos y, por lo tanto, es preferible utilizar los compuestos en forma de mezclas de sus estereoisómeros simplemente por razones económicas. No obstante, si se desea preparar estereoisómeros individuales, ello puede ser conseguido de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, HPLC y GC de preparación, cristalización o partiendo de materiales iniciales quirales, por ejemplo, empezando por materias primas enriquecidas o enantioméricamente puras, tales como terpenoides y/o aplicando síntesis estereoselectiva.

Por lo tanto, la presente invención se refiere en un aspecto adicional a compuestos de fórmula 1 enriquecidos en un compuesto de fórmula 1 **R** o 1 **S**, preferentemente en la proporción aproximada de 1:9 a 9:1 (*R/S*), por ejemplo, desde aproximadamente 2:3, o aproximadamente 2:7 hasta aproximadamente 6:1 ó 11:1, o enantiómeros puros de compuestos de fórmula 1, a saber, compuestos de fórmula 1**R** ó 1**S**



en las que R¹ y R² tienen los mismos significados que se han indicado anteriormente para la fórmula 1.

Son compuestos especialmente preferentes de fórmula 1 [1-etil-2-[(2,2,3-trimetilciclopentil)metil]ciclopropil] metanol, [1-metil-2-[(2,2,3-trimetilciclopentil)metil]ciclopropil]metanol y 1-[1-metil-2-[(2,2,3-trimetilciclopentil)metil]ciclopropil]etanol.

Los compuestos según la presente invención pueden ser utilizados solos o en combinación con moléculas olorosas conocidas seleccionadas desde una amplia gama de moléculas naturales o sintéticas habitualmente disponibles, tales como aceites y extractos esenciales, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres y acetales, ésteres y lactonas, macrociclos y heterociclos, y/o en mezcla con uno o varios ingredientes o excipientes convencionalmente utilizados conjuntamente con materiales olorosos en compuestos de fragancias, por ejemplo, materiales portadores, y otros agentes auxiliares habitualmente utilizados en esta técnica.

A continuación se indican ejemplos de moléculas olorosas conocidas que se pueden combinar con los compuestos de la presente invención:

- aceites y extractos esenciales, por ejemplo, musgo absoluto, aceite de albahaca, aceites de frutos, tales como aceite de bergamota, y aceite de mandarina, aceite de mirtilo, aceite de palmarosa, aceite de patchulí, aceite de petitgrain, aceite de jazmín, aceite de rosas, aceite de madera de sándalo, aceite de ajeno, aceite de lavanda o aceite de ylang-ylang;
- alcoholes, por ejemplo, alcohol cinámico, cis-3-hexenol, citronelol, Ebanol® (3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-2-ol), eugenol, farnesol, geraniol, Super Muguet™ (6-etil-3-metil-6-octen-1-ol), linalool, mentol, nerol, feniletil alcohol, rhodinol, Sandalore® (5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol), terpineol o Timberol® (1-(2,2,6-trimetilciclohexil)hexan-3-ol);
- aldehídos y cetonas, por ejemplo, anisaldehído, α-amilcinnamaldehído, Georgywood™ (1-(1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidronaftalen-2-il)etanona), hidroxicitronelal, Iso E Super® (1-(2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidronaftalen-2-il)etanona), Isoraldeine® (4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexenil)-3-metil-3-buten-2-ona), Hedione® (metil (3-oxo-2-pentilciclopentil)acetato), Lilial® (3-(4-tert-butilfenil)-2-metilpropanal), maltol, metil cedril cetona, metilionona, verbenona o vanilina;
- éteres y acetales, por ejemplo, Ambrox® (3a,6,6,9a-tetrametildodecahidronafto[2,1-b]furan), geranil metil éter, óxido de rosas o Spirambrene (2,2,3',7',7'-pentametilspiro(1,3-dioxan-5,2'-norcarano));
- ésteres y lactonas, por ejemplo, bencil acetato, cedril acetato, γ-decalactona, Helvetolide® (2-[1-(3,3-dimetilciclohexil)etoxi]-2-metilpropan-1-ol propanoato), γ-undecalactona o vetivenil acetato;
- macrociclos, por ejemplo, ambretolida, brasilato de etileno o Exaltolide® (oxaciclohexadecan-2-ona);

- heterociclos, por ejemplo, isobutilquinolina.

Los compuestos de la presente invención pueden ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones de fragancias, por ejemplo en cualquier sector de perfumería fina y funcional, tal como perfumes, productos para el hogar, productos de lavado, productos para cuidados corporales y cosméticos. Los compuestos pueden ser utilizados en cantidades ampliamente variables, dependiendo de la aplicación específica y de la naturaleza y cantidad de otros ingredientes olorosos. La proporción es típicamente de 0,001 a 20 por ciento en peso de la aplicación. En una realización, se pueden utilizar compuestos de la presente invención en un suavizante para prendas textiles en una cantidad de 0,001 a 0,05 por ciento en peso. En otra realización, se pueden utilizar compuestos de la presente invención en una solución alcohólica en cantidades de 0,1 a 30 por ciento en peso, más preferentemente entre 5 y 20 por ciento en peso. No obstante, estos valores se indican solamente a título de ejemplo, dado que los perfumistas experimentados pueden conseguir también efectos o crear nuevos acordes con concentraciones más bajas o más altas, por ejemplo, hasta aproximadamente 50 por ciento en peso basado en el compuesto de fragancia.

Los compuestos de la presente invención pueden ser utilizados en la aplicación de fragancia simplemente por mezcla directa del compuesto de fragancia con la aplicación de fragancia, o se pueden atrapar, en una etapa previa, con un material de retención, tal como polímeros, cápsulas, microcápsulas y nanocápsulas, liposomas, formadores de película, absorbentes, tales como carbono o ceolitas, oligosacáridos cíclicos y mezclas de los mismos, o se pueden unir químicamente a sustratos, que están adaptados para liberar la molécula de fragancia después de la aplicación de un estímulo externo, tal como luz, una encima, o similar, mezclándose a continuación con la aplicación.

Por lo tanto, la invención proporciona adicionalmente un método de fabricación de una aplicación de fragancia y productos de consumo resultantes de ella. El método comprende la incorporación en el mismo de un compuesto de fórmula 1 como ingrediente de fragancia, de manera directa por mezcla del compuesto a la aplicación o por mezcla de un compuesto de fragancia que comprende, un compuesto de fórmula 1, que a continuación se puede mezclar a una aplicación de fragancia, utilizando técnicas y métodos convencionales. Por la adición de una cantidad olfactivamente aceptable de un compuesto de la presente invención, las notas de olor se mejorarán, reforzarán o modificarán las notas de una aplicación de fragancia.

Por lo tanto, la invención da a conocer además un método para mejorar, reforzar o modificar una aplicación de fragancia mediante la adición a la misma de una cantidad olfactivamente aceptable de un compuesto de fórmula 1 ó una mezcla del mismo.

La invención proporciona también una aplicación de fragancia que comprende:

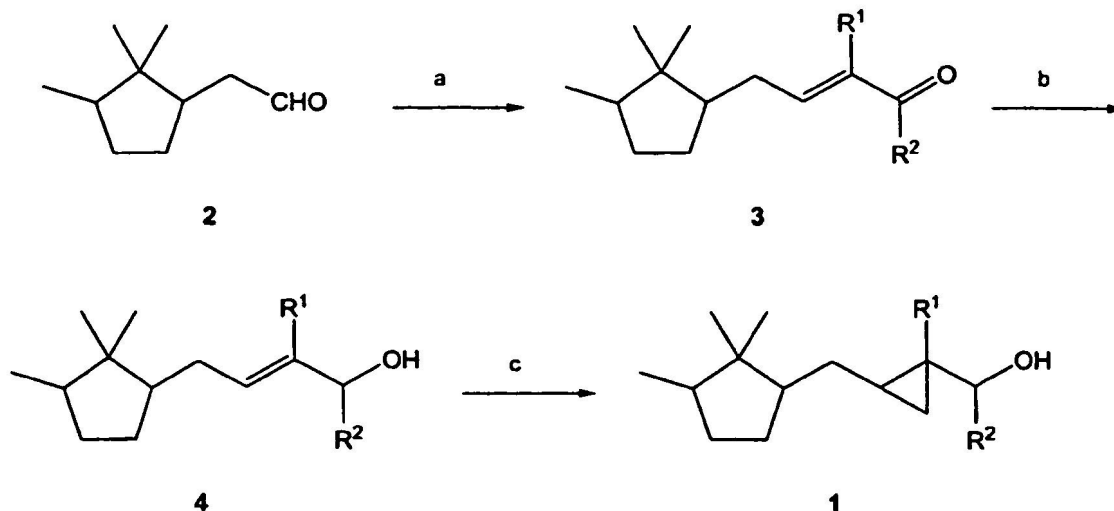
- a) como odorante, un compuesto de fórmula 1 o una mezcla del mismo; y
- b) una base de producto de consumo.

Tal como se utiliza en esta descripción, los términos "aplicación de fragancia" significan cualesquiera productos, tales como fragancias finas, por ejemplo aguas de perfume y aguas de toilettes; productos domésticos, por ejemplo, detergentes para lavaplatos, productos de limpieza de superficies, desodorantes de ambiente; productos de lavado, por ejemplo, suavizantes, blanqueantes, detergentes; productos de cuidados corporales, por ejemplo, loción post-afeitado, champú, gel de ducha, sales de ducha y de baño, productos de higiene; y cosméticos, por ejemplo, desodorantes, cremas de tratamiento que comprenden un perfumante. La lista de productos se indica solamente de forma ilustrativa y no se tiene que considerar limitativa en modo alguno.

Tal como se utiliza en esta descripción, los términos "composición de fragancia" significa cualquier composición que comprende, como mínimo, una molécula perfumante y un diluyente utilizados convencionalmente de forma conjunta con composiciones perfumantes en la fragancia, tales como dipropilenglicol (DPG), isopropilmiristato (IMP), trietilcitrate (TEC) y alcohol (por ejemplo, etanol).

Los compuestos de la presente invención pueden ser preparados de acuerdo con el Esquema 1, empezando con un aldehído α -canfolénico de cualquier proporción enantiomérica ((*R*) o (*S*) puros o cualquier mezcla de ambos enantiómeros) con intermedio del correspondiente dihidroanálogo (2,2,3-trimetilciclopentilacetaldehído; **2**), tal como se describe en el ejemplo del documento EP 0 466 019. Éste último puede ser condensado con un aldehído o una cetona para conseguir el aldehído o cetona α , β -insaturado **3**. La reducción de **3** a los correspondientes alcoholes **4**, seguido de una ciclopropanación (por ejemplo, utilizando la reacción de Simmons-Smith o el método de Yamamoto) facilita [2-[(2,2,3-trimetilciclopentil)metil]ciclopropil]metanoles **1** como mezclas de estereoisómeros. Se pueden separar o enriquecer en uno o varios estereoisómeros por metodologías conocidas en esta técnica.

Esquema 1:



a) $\text{R}^1\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^2$, base p. ej. MeONa; b) NaBH_4 o LiAlH_4 ; c) CH_2Br_2 , Zn, CuBr ; o CH_2I_2 , Et_3Al . R^1 y R^2 tienen el mismo significado que el indicado anteriormente para la fórmula 1.

La invención se describirá a continuación haciendo referencia a los siguientes **ejemplos** no limitativos. Estos ejemplos tienen solamente objetivo ilustrativo y se comprenderá que se pueden llevar a cabo variaciones y modificaciones por un técnico en la materia.

Todos los productos descritos en los ejemplos han sido obtenidos partiendo de cantidades comercialmente disponibles de aldehído α -camfolénico con relaciones enantioméricas aproximadas 9:1 ó 2:3 (*R/S*). Se transformaron en las correspondientes mezclas enantioméricas de aldehído dihidro- α -camfolénico (**2**). Cromatografía Flash: gel de sílice Merck 60 (malla 230-400).

Los espectros NMR se midieron en CDCl_3 ; los desplazamientos químicos (δ) se indican en el campo de ppm a partir de TMS; constantes de acoplamiento *J* en Hz.

Ejemplo 1: [1-Etil-2-[(1 *R*)-2,2,3-trimetilciclopentil]metil]ciclopropil]metanol (**1a**); e. e. (exceso enantiomérico) = 80%

a) 2-Etil-4-[(1 *R*)-2,2,3-trimetilciclopentil]but-2-enal (**3a**)

Se añadieron sucesivamente gota a gota durante 2 horas metilato sódico (0,75 g, 14 mmol) y butanol (21,6 g, 0,30 mol); a una solución en agitación de (1 *R*)-2,2,3-trimetilciclopentil-acetaldehído (**2**, e. e. = 80%; 25,0 g, 0,16 mol) en metanol (100 ml) a $5 - 10^\circ\text{C}$. Después de otras 18 horas de agitación a temperatura ambiente se añadió ácido acético (3 ml) y la mezcla de reacción fue extraída con MTBE (200 ml). El extracto fue lavado con salmuera enfriada con hielo (5 x 150 ml), seca (MgSO_4), concentrado en vacío y el residuo fue destilado a presión reducida consiguiendo el producto **2** sin reaccionar (14 g) y 2-etil-4-[(1 *R*)-2,2,3-trimetilciclopentil]but-2-enal (**3a**; $95^\circ\text{C}/0,08$ mbar) que fue purificado adicionalmente por cromatografía flash (MTBE/hexano 1:15; 8,7 g, rendimiento 29%, líquido incoloro; GC/MS: 2 pares isoméricos de enantiómeros 3,5 + 91%).

Isómero principal: $^1\text{H NMR}$: δ 9,35 (s, 1H), 6,45 (t, $J = 7,6$, 1H), 2,46 (ddd, $J = 14,4, 7,4, 3,9$, 1H), 2,27 (q, $J = 7,6$, 2H), 2,12 (ddd, $J = 14,7, 10,6, 7,6$, 1 H), 1,87-1,72 (m, 2H), 1,60-1,48 (m, 2H), 1,26-1,19 (m, 2H), 0,98 (t, $J = 7,6$, 3H), 0,93 (s, 3H), 0,86 (d, $J = 6,8$, 3H), 0,59 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$: δ 195,1 (d), 154,9 (d), 145,0 (s), 50,5 (d), 44,9 (d), 42,6 (s), 30,0 (t), 29,9 (t), 28,2 (t), 25,6 (q), 17,3 (t), 14,5 (q), 13,9 (q), 13,3 (q). MS: 208(M^+ , 1), 193(2), 165(3), 123(27), 111(23), 110(19), 109(88), 98(51), 95(42), 81(16), 69(100), 67(20), 55(10), 41(49).

b) 2-Etil-4-[(1 *R*)-2,2,3-trimetilciclopentil]but-2-en-1-ol (**4a**)

2-Etil-4-[(1 *R*)-2,2,3-trimetilciclopentil]but-2-enal (**3a**; 8,5 g, 41 mmol) fue añadido gota a gota dentro de un tiempo de 10 minutos a una suspensión en agitación de borohidruro sódico (1,9 g, 50 mmol) en etanol (100 ml) a $5 - 10^\circ\text{C}$. Después de otras 2 horas de agitación adicionales a temperatura ambiente, la mezcla de reacción fue vertida en una solución 0,1 N de HCl enfriada en hielo y extraída con MTBE (200 ml). El extracto fue lavado con salmuera enfriada con hielo (2 x 100 ml), secada (MgSO_4), concentrada en vacío y el residuo fue destilado a presión reducida para

conseguir 2-etil-4-[(1 *R*)-2,2,3-trimetilciclopentil]but-2-en-1-ol (**4a**) que fue purificado adicionalmente por cromatografía flash (MTBE/hexano 1:5; 5,8 g, rendimiento 68%, líquido incoloro; GC/MS: 2 pares isoméricos de enantiómeros 0,5 + 88,5%).

5 Isómero principal: $^1\text{H NMR}$: δ 7,39 (t, $J = 7,2$, 1H), 4,04 (q, $J = 1,0$, 1H), 2,16 (m, 1H), 2,13 (q, $J = 7,6$, 2H), 1,84-1,68 (m, 3H), 1,55-1,36 (m, 3H), 1,22-1,11 (m, 2H), 1,01 (t, $J = 7,6$, 3H), 0,89 (s, 3H), 0,83 (d, $J = 6,8$, 3H), 0,54 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$: δ 140,2 (s), 126,4 (d), 67,0 (t), 51,3 (d), 45,1 (d), 42,3 (s), 30,0 (t), 28,3 (2t), 25,7 (q), 21,0 (t), 14,4 (1), 13,9 (q), 13,2 (q). MS: 210(M^+ , 2), 195(3), 177(5), 123(12), 111(34), 110(29), 109(35), 95(45), 82(19), 69(100), 67(18), 57(28), 55(49), 43(17), 41(36).

10

c) 1-Etil-2-[(1 *R*)-2,2,3-trimetilciclopentil]metil]ciclopropil]metanol (**1a**)

15 Dibromometano (2 ml) y bromuro de acetilo (1 gota) se añadieron a una suspensión de una mezcla molida de zinc (6,5 g, 0,10 mol) y bromuro cuproso (0,86 g, 6 mmol) en dietil éter (40 ml). La reacción empezó por calentamiento del matraz con una pistola de calentamiento. Después de 10 minutos, se añadió una solución de 2-etil-4-[(1 *R*)-2,2,3-trimetilciclopentil]but-2-en-1-ol (**4a**; 5,0 g, 24 mmol) en dietil éter (50 ml), seguido de más dibromometano (total 17,4 g, 0,10 mol; durante 6 horas) disuelto en el mismo disolvente (30 ml). Después de otras 18 horas adicionales con agitación a temperatura ambiente, la mezcla de reacción fue diluida con MTBE (100 ml) y filtrada sobre Celite®. El filtrado fue lavado con HCl 1N (50 ml) frío y salmuera (2 x 100 ml), se secó (MgSO_4), se concentró en vacío y el residuo (4,8 g) fue purificado por cromatografía flash (MTBE/hexano 1:5) consiguiendo 1-ethyl-2-[(1 *R*)-2,2,3-trimetilciclopentil]metil]ciclopropil]metanol (**1a**, 2,9 g, rendimiento 54%, líquido incoloro; GC/MS: 2 pares principales de enantiómeros diastereómeros 49,5 + 47,5%).

20

25 Diastereoisómero principal (eluido en primer lugar (GC)): $^1\text{H NMR}$: δ 3,43 (d, $J_{AB} = 11,1$, 1H), 3,31 (d, $J_{AB} = 11,1$, 1H), 1,96-1,82 (m, 1H), 1,81-1,70 (m, 1H), 1,62-1,29 (m, 5H), 1,28-1,11 (m, 4H), 0,99 (t, $J = 7,4$, 3H), 0,85 (s, 3H), 0,83 (d, $J = 6,8$, 3H), 0,71-0,59 (m, 1H), 0,50 (s, 3H), 0,43 (dd, $J = 9,0$, 4,5, 1 H), -0,08 (dd, $J = 5,7$, 4,5, 1 H). $^{13}\text{C NMR}$: δ 69,3 (t), 51,3 (d), 45,2 (d), 42,2 (s), 30,1 (t), 29,1 (t), 28,3 (t), 27,9 (s), 25,6 (q), 22,1 (d), 22,0 (t), 15,6 (t), 14,4 (q), 13,9 (q), 11,2 (q). MS: 224(M^+ , <1), 209(2), 191(4), 137(23), 123(25), 111(28), 110(22), 109(55), 96(22), 95(63), 83(26), 81(36), 72(27), 70(100), 69(93), 67(33), 53(14), 55(63), 43(29), 41(58).

30

Segundo diastereoisómero principal: $^1\text{H NMR}$: δ 3,49 (d, $J_{AB} = 11,1$, 1H), 3,22 (d, $J_{AB} = 11,1$, 1H), 1,96-1,82 (m, 1H), 1,81-1,70 (m, 1H), 1,62-1,29 (m, 5H), 1,28-1,11 (m, 3H), 1,03 (ddd, $J = 13,3$, 11,0, 7,1, 1H), 0,99 (t, $J = 7,4$, 3H), 0,85 (s, 3H), 0,83 (d, $J = 6,8$, 3H), 0,71-0,59 (m, 1H), 0,49 (s, 3H), 0,48 (dd, $J = 9,0$, 4,5, 1H), 0,00 (dd, $J = 5,8$, 4,5, 1 H). $^{13}\text{C NMR}$: δ 69,4 (t), 51,8 (d), 45,0 (d), 42,4 (s), 30,2 (t), 29,6 (t), 28,4 (t), 27,0 (s), 25,6 (q), 22,3 (d), 21,4 (t), 16,1 (t), 14,3 (q), 13,9 (q), 11,3 (q). MS: 224(M^+ , 1), 209(3), 191(4), 137(23), 123(26), 111(28), 110(22), 109(53), 96(24), 95(61), 83(27), 81(35), 72(27), 70(100), 69(93), 67(33), 53(14), 55(62), 43(28), 41(57).

35

Descripción del olor: madera de sándalo, natural, seca.

40 Ejemplo 2: [1-Metil-2-[(1 *R*)-2,2,3-trimetilciclopentil]metil]ciclopropil]metanol (**1b**); e. e. = 80%

Fue preparado a partir del compuesto conocido 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopentil)but-2-en-1-ol (**4b**) de acuerdo con el proceso experimental descrito en el ejemplo 1c en forma de líquido incoloro; GC/MS: 2 pares principales diastereoméricos de enantiómeros 47 + 50%.

45

$^1\text{H NMR}$: δ 3,35 (d, $J_{AB} = 10,9$, 1H), 3,34 (d, $J_{AB} = 9,9$, 1H), 3,32 (d, $J_{AB} = 9,9$, 1 H), 3,30 (d, $J_{AB} = 10,9$, 1H), 1,96-1,69 (m, 6H), 1,57-1,37(m, 5H), 1,29-1,05 (m, 7H), 1,14 (s, 3H), 1,13 (s, 3H), 0,86 (2s, 6H), 0,83 (2d, $J = 6,8$, 6H), 0,67 (m, 2H), 0,55 (m, 2H), 0,50 (s, 3H), 0,49 (s, 3H), 0,00 (dd, $J = 5,3$, 4,5, 1 H), -0,08 (dd, $J = 5,6$, 4,2, 1 H). $^{13}\text{C NMR}$: δ 72,7 (t), 72,6 (t), 51,8 (d), 51,3 (d), 45,1 (d), 45,0 (d), 42,4 (s), 42,1 (s), 30,2 (t), 30,1 (t), 30,0 (t), 29,3 (t), 28,3 (2t), 25,7 (q), 25,6 (q), 22,7 (s), 21,8 (s), 21,4 (d), 21,1 (d), 17,1 (t), 16,5 (t), 15,7 (q), 15,1 (q), 14,4 (q), 14,3 (q), 13,9 (2q). MS: Diastereoisómero principal (eluido en segundo lugar (GC)): 210(M^+ , 1), 195(4), 177(4), 153(18), 137(30), 123(26), 111(32), 110(23), 109(56), 96(24), 95(58), 83(28), 82(25), 81(40), 69(100), 67(30), 58(33), 57(32), 55(58), 43(33), 41(57); segundo diastereoisómero principal: 210(M^+ , 1), 195(5), 177(5), 153(17), 137(29), 123(25), 111(32), 110(24), 109(58), 96(23), 95(59), 83(28), 82(23), 81(41), 69(100), 67(30), 58(33), 57(31), 55(59), 43(34), 41(58).

55

Descripción de olor: madera de sándalo, cremoso, muy natural, reminiscencia de madera de cedro del Atlas.

Ejemplo 3: 1-[1-Metil-2-[(1 *S*)-2,2,3-trimetilciclopentil]metil]ciclopropil]etanol (**1c**); e. e. = 25%

60 Preparado a partir del compuesto conocido 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopentil)pent-3-en-2-ol (**4c**) según el proceso experimental descrito en el ejemplo 1c en forma de líquido incoloro; GC/MS: 4 pares diastereómeros principales de enantiómeros principales (19,5 + 21+ 20,5 + 25,5%) separados por cromatografía flash (MTBE/hexano 1:5) en 2 x 2 fracciones de pares.

- 5 2 pares de enantiómeros eluidos en primer lugar (FC): ¹H NMR: δ 3,04 (q, J = 6,4, 1 H), 3,03 (q, J = 6,4, 1 H), 1,96-1,84 (m, 2H), 1,82-1,70 (m, 2H), 1,57-1,35 (m, 7H), 1,28-1,06 (m, 7H), 1,19 (d, J = 6,4, 3H), 1,19 (d, J = 6,4, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 0,86 (s, 3H), 0,86 (s, 3H), 0,83 (2d, J = 6,8, 3H), 0,67-0,57 (m, 2H), 0,50 (s, 3H), 0,49 (s, 3H), 0,48-0,42 (m, 2H), -0,03 (dd, J = 5,4, 4,6, 1 H), -0,11 (dd, J = 5,5, 4,6, 1 H). ¹³C NMR: δ 76,4 (d), 76,1 (d), 51,9 (d), 51,4 (d), 45,2 (d), 45,0 (d), 42,4 (s), 42,2 (s), 30,2 (t), 30,1 (t), 30,0 (t), 29,5 (t), 28,4 (t), 28,3 (t), 25,7 (q), 25,7 (s), 25,6 (q), 24,8 (s), 23,0 (d), 22,5 (d), 19,1 (q), 19,1 (q), 17,0 (t), 16,5 (t), 14,4 (q), 14,3 (q), 13,9 (q), 13,9 (q), 12,1 (q), 11,6 (q). MS: 224 (M⁺, <1), 206(1), 191(5), 165(5), 137(12), 123(16), 111(23), 110 (20), 109(43), 96(20), 95(52), 85(22), 82(22), 81(31), 72(63), 70(100), 69(78), 57(24), 55(48), 43(52), 41(48).
- 10 2 pares de enantiómeros eluidos en último lugar (FC): ¹H NMR: δ 2,97 (q, J = 6,3, 1H), 2,96 (q, J = 6,3, 1H), 1,95-1,82 (m, 2H), 1,80-1,70 (m, 2H), 1,57-1,29 (m, 7H), 1,28-1,09 (m, 7H), 1,19 (d, J = 6,3, 3H), 1,19 (d, J = 6,3, 3H), 1,04 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 0,86 (s, 3H), 0,85 (s, 3H), 0,83 (2d, J = 6,8, 6H), 0,55-0,50 (m, 4H), 0,50 (s, 3H), 0,48 (s, 3H), -0,01 (m, 1H), -0,07 (m, 1H). ¹³C NMR: δ 76,5 (d), 76,4 (d), 51,7 (d), 51,3 (d), 45,2 (d), 45,0 (d), 42,4 (s), 42,2 (s), 30,2 (t), 30,1 (t), 29,7 (t), 29,0 (t), 28,4 (t), 28,2 (t), 25,9 (s), 25,7 (q), 25,6 (q), 25,0 (s), 21,2 (d), 20,6 (d), 19,3 (q), 19,2 (q), 18,8 (t), 18,3 (t), 14,4 (q), 14,2 (q), 13,9 (q), 13,9 (q), 12,1 (q), 11,4 (q). 224(M⁺, <1), 206(1), 191(4), 165(3), 137(12), 123(13), 111(19), 110 (16), 109(36), 96(17), 95(45), 85(18), 82(19), 81(27), 72(48), 70(100), 69(67), 57(20), 55(43), 43(45), 41(42).

20 Descripción del olor: madera de sándalo, olor de madera, balsámico.

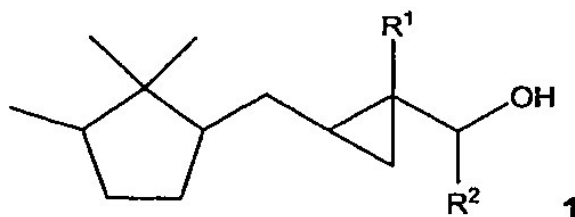
Ejemplo 4: Composición floral-madera para una fragancia femenina fina

Ingrediente	Partes en peso
Cepionate® (metil 2-(3-oxo-2-pentilciclopentil)acetato)	150
Cosmone™ ((Z)-3-metilciclotetradec-5-enona)	20
Ciclohexal (4-(4-hidroxi-4-metilpentil)ciclohex-3-enecarbaldehído)	75
Dipropilén glicol	19
Etilén brasílato	90
Florol® (2-isobutil-4-metiltetrahidro-2H-piran-4-ol)	55
Linalil acetato	45
Miraldene™ (4-(4-metilpent-3-enil)ciclohex-3-enecarbaldehído)	8
Nirvanolide™ ((Z)-13-metiloxaciclopentadec-10-en-2-ona)	100
Melocotón puro	1
Pepperwood™ (3,7-dimetilocta-1,6-dien-3-il dimetilcarbamato)	20
Feniletil alcohol	20
Radjanol (2-etil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ol)	25
Aceite de rosas de Bulgaria	2
Sandela® (3-(5,5,6-trimetilbicyclo[2.2.1]hept-2-il)-ciclohexan-1-ol & isómeros)	200
Thibetolide (oxaciclohexadecan-2-ona)	40
	870

- 25 La adición de 100 partes de [1-metil-2-[(1 R)-2,2,3-trimetilciclopentil]metil]-ciclopropil]metanol (**1b**) a este acorde lo hace más natural y más "redondo". Aumenta la frescura del acorde floral de rosa y ayuda a desarrollar el confort y sensualidad de la fragancia.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula 1



5

en el que

R¹ es metilo o etilo; y

10

R² es hidrógeno, metilo o etilo.

2. Compuesto, según la reivindicación 1, seleccionado entre el grupo que consiste en 1-etil-2-[(2,2,3-trimetilciclopentil)metil]ciclopropil]metanol, [1-metil-2-[(2,2,3-trimetilciclopentil)metil]ciclopropil]metanol y 1-[1-metil-2-[(2,2,3-trimetilciclopentil)metil]ciclopropil]etanol.

15

3. Compuesto de fragancia que comprende un compuesto tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

20

4. Aplicación de fragancia que comprende

a) un compuesto de fórmula 1, tal como se define en la reivindicación 1 ó 2; y

b) una base para producto de consumo.

25

5. Aplicación de fragancia, según la reivindicación 4, en el que la base para producto de consumo es seleccionada entre el grupo que consiste en fragancias finas, productos del hogar, producto de lavado, producto de cuidados corporales y cosméticos.

30

6. Utilización del ingrediente de fragancia de un compuesto, según la reivindicación 1 ó 2.

7. Método para la fabricación de un compuesto de fragancia, que comprende la incorporación de una cantidad efectiva de un compuesto de fórmula 1, tal como se ha definido en la reivindicación 1 ó 2, o una mezcla del mismo a un material de base.

35

8. Método para mejorar, reforzar o modificar una fragancia de una composición de fragancia o aplicación de fragancia, que comprende la fase de incorporar una cantidad efectiva de un compuesto de fórmula 1, según las reivindicaciones 1 ó 2, o una mezcla de los mismos a un material de base.