

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 271**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

A23L 1/226 (2006.01)

C07C 33/12 (2006.01)

C07C 49/537 (2006.01)

C07C 49/557 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09711211 .4**

96 Fecha de presentación: **10.02.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2252674**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.11.2010**

54 Título: **COMPUESTOS ORGÁNICOS.**

30 Prioridad:
12.02.2008 GB 0802526

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2012

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

72 Inventor/es:
MARCH, Sébastien;
BAJGROWICZ, Jerzy, A.;
DERRER, Samuel;
KRAFT, Philip y
MUELLER, Urs

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 373 271 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

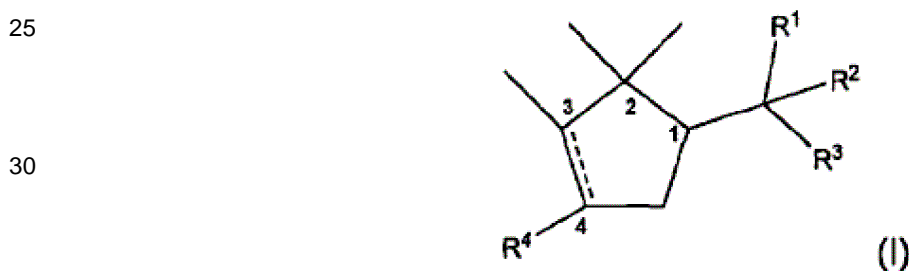
5 La presente invención se refiere a una clase nueva de derivados de aldehídos canfolíticos y a su utilización como odorantes. La presente invención se refiere además a un método para su producción y a composiciones de aromas y fragancias que los comprenden.

10 Todos los documentos EP-A-470426, DD-A-254382, EP-A-801049 y EP-A-466019 describen compuestos 2,2,3-trimetilciclopent-3-eno o 2,2,3-trimetilciclopentano con un grupo aldehído, cetona o alcohol en la posición 1 en un anillo de cinco miembros.

15 En la industria de las fragancias existe una constante demanda de nuevos compuestos que aumenten, modifiquen o mejoren las notas de los olores.

20 De manera sorprendente, se ha descubierto que una nueva clase de compuestos derivados de aldehídos α -canfolíticos posee características de olor valiosas, que los hacen útiles como ingredientes para fragancias. Los derivados de fórmula (I), tal como se define a continuación en la presente descripción, presenta olores que varían desde floral (a rosas), verde, afrutado hasta más agreste, especiado y pachulí, amaderado.

25 Por consiguiente, la presente invención se refiere en uno de sus aspectos a la utilización como aroma o fragancia de un compuesto de fórmula (I)



35 en la que

R^4 es hidrógeno y el enlace entre C-3 y C-4 es un enlace simple o la línea de puntos junto con el enlace entre C-3 y C-4 representa un doble enlace; o R^4 es metileno, formando con C-3 y C-4 un anillo de ciclopropano;

40 R^3 es hidrógeno, alquilo C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 (por ejemplo, metilo, etilo, isobutilo), o alqueno C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 (por ejemplo vinilo, propenilo, 3-butenilo); y

I) R^1 y R^2 junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un grupo carbonilo; o

45 II) R^1 es hidroxilo y R^2 se selecciona entre alquilo C_1 , C_2 , C_3 (por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo), y alqueno C_2 , C_3 , C_4 (por ejemplo vinilo, isopropenilo, 4-pentenilo).

50 Los compuestos de fórmula (I) pueden comprender varios centros quirales y, por tanto, pueden existir como una mezcla de estereoisómeros, o se pueden separar como formas isoméricamente puras. La separación de estereoisómeros aumenta la complejidad de fabricación y purificación de estos compuestos y, de este modo, es preferente utilizar los compuestos como mezclas de sus estereoisómeros simplemente por razones económicas. Sin embargo, si se desean preparar estereoisómeros individuales, esto se puede conseguir según los métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, HPLC preparativa y GC, cristalización o a partir de materiales iniciales quirales, por ejemplo, partiendo de materias primas enantioméricamente puras o enriquecidas, tales como terpenoides, y/o mediante la aplicación de síntesis estereoselectiva.

55 Ejemplos no limitantes son compuestos de fórmula (I) en los que R^4 es hidrógeno y la línea de puntos junto con el enlace entre C-3 y C-4 representa un doble enlace.

60 Es particularmente preferente la utilización como aroma o fragancia de un compuesto de fórmula (I) o una mezcla de los mismos seleccionados entre 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)propan-1-ol; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)propan-1-ona; 2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-2-ol; 2-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-1-ol; 3-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-1-ol; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-4-en-1-ol; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hex-5-en-1-ol; 2,2-dimetil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-3-en-1-ol; (E)-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ol; (Z)-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ol; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-3-en-1-ol; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)etanol; 2-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)prop-2-en-1-ol; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)prop-2-en-1-ol; 2-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-1-ona; 3-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-1-ona; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-4-en-1-ona; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hept-6-en-1-ona; 2,2-dimetil-

1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-3-en-1-ona; (E)-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ona; (Z)-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ona; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-3-en-1-ona; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)etanona; 3-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hex-5-en-3-ol; 2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pentan-2-ol; 6-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hept-1-en-4-ol; 2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hex-5-en-2-ol; 4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)oct-7-en-4-ol; 2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)oct-7-en-2-ol; 3,3-dimetil-2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-4-en-2-ol; 3,3-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hepta-1,6-dien-4-ol; 2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)propan-2-ol; 2,2,3-trimetilciclopentanecarbaldehído; 3-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopentil)butan-1-ol; 3-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopentil)butan-1-ona; 6-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopentil)hept-1-en-4-ol; 2-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopentil)prop-2-en-1-ol; (+)-(1*RS*,1'*S*,3'*RS*)-1-(2',2',3'-trimetilciclopentil); 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)propan-1-ol; y 1-(1,2,2-trimetilbicyclo[3.1.0]hex-3-il) etanol.

Los compuestos, según la presente invención, se pueden utilizar solos o en combinación con fragancias conocidas seleccionadas de la amplia gama de moléculas naturales y sintéticas actualmente disponibles, tales como aceites esenciales y extractos, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres y acetales, ésteres y lactonas, macrociclos y heterociclos.

En una realización adicional, los compuestos de fórmula (I) se pueden mezclar con uno o más ingredientes o excipientes utilizados de manera convencional junto con fragancias en aplicaciones de fragancias, por ejemplo, materiales portadores, y otros agentes auxiliares, tales como disolventes (por ejemplo, dipropilenglicol (DPG), isopropilmiristato (IPM), trietilcitrate (TEC) y alcohol (por ejemplo, etanol)), utilizados habitualmente en la técnica.

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

- 25 - aceites esenciales y extractos, por ejemplo musgo de roble absoluto, aceite de albahaca, aceites de frutas tropicales, tales como aceite de bergamota y aceite de mandarina, mástic absoluto, aceite de mirto, aceite de palmarosa, aceite de pachulí, aceite de petitgrain, aceite de ajeno, aceite de lavanda, aceite de rosa, aceite de jazmín, aceite ylang-ylang y aceite de sándalo.
- 30 - alcoholes, por ejemplo cis-3-hexenol, alcohol cinámico, citronelol, Ebanol[®] (3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-2-ol), eugenol, farnesol, geraniol, mentol, nerol, rodinol, Super Muguet[™] (6-etil-3-metil-6-octen-1-ol), linalool, alcohol feniletílico, Sandalore[®] (5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol), terpineol o Timberol[®] (1-(2,2,6-trimetilciclohexil)hexan-3-ol).
- 35 - aldehídos y cetonas, por ejemplo citral, hidroxicitronelal, Lilial[®] (3-(4-tert-butilfenil)-2-metilpropanal), metilnonilacetaldéhído, anisaldehído, alilionona, verbenona, nootkatona, geranilacetona, aldehído α -amilcinámico, 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[®] ((3-oxo-2-pentilciclopentil)acetato de metilo), maltol, metil cedril cetona, y vanilina.
- 40 - éteres y acetales, por ejemplo Ambrox[®] (3a,6,6,9a-tetrametildodecahidronafto[2,1-b]furano), geranil metil éter, óxido de rosa o Spirambrene[®] (2,2,3',7',7'-pentametilspiro(1,3-dioxan-5,2'-norcarano)).
- 45 - ésteres y lactonas, por ejemplo acetato de bencilo, acetato de cedrilo, γ -decalactona, Helvetolide[®] (2-[1-(3,3-dimetilciclohexil) etoxil]-2-metilpropan-1-ol propanoato), γ -undecalactona, acetato de vetivenilo, propionato de cinamilo, acetato de citronelilo, acetato de decilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetoacetato de etilo, acetilacetato de etilo, isobutirato de cis-3-hexenilo, acetato de linalilo y acetato de geranilo.
- 50 - macrociclos, por ejemplo Ambrettolide, brasilato de etileno o Exaltolide[®] (oxaciclohexadecan-2-ona).
- heterociclos, por ejemplo, isobutilquinolina.

Los compuestos de la presente invención se pueden utilizar en una amplia gama de aplicaciones de fragancias, por ejemplo, en cualquier sector de la perfumería fina y funcional, tal como perfumes, productos del hogar, productos para lavar ropa, productos de cuidado corporal y cosmética.

Los compuestos de fórmula (I) se pueden utilizar en cantidades ampliamente variables, dependiendo de la aplicación específica y de la naturaleza de la composición o la aplicación que se pretende dar a la fragancia, por ejemplo, la naturaleza y cantidad de los co-ingredientes y el particular efecto que busca el perfumista. En general, la proporción es habitualmente del 0,001 al 20 por ciento en peso de la aplicación. En una realización, los compuestos de la presente invención se pueden utilizar en un suavizante de tejidos en una cantidad del 0,001 al 0,05 por ciento en peso. En otra realización, los compuestos de la presente invención se pueden utilizar en una solución alcohólica en cantidades del 0,1 al 30 por ciento en peso, más preferentemente entre el 1 y el 20 por ciento en peso. Sin embargo, estos valores se dan solamente a modo de ejemplo, dado que el perfumista experimentado también puede

conseguir efectos o puede crear nuevos acordes con concentraciones inferiores o superiores, por ejemplo de hasta aproximadamente el 50 por ciento en peso en base a la composición.

5 Los compuestos de la presente invención se pueden utilizar en una base para un producto de consumo mediante la mezcla de un compuesto de fórmula (I), una mezcla de los mismos o una composición de la fragancia que lo comprende, con la base del producto de consumo, y/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, y/o se pueden unir químicamente a sustratos, que junto con el sustrato forman un precursor, que está adaptado para liberar el compuesto de fórmula (I) después de la aplicación de un estímulo externo, tal como luz, una enzima, o similar, mezclándose a continuación con la base del producto de consumo.

15 La presente invención da a conocer adicionalmente un método de fabricación de una aplicación de fragancia que comprende la incorporación de un compuesto de fórmula (I) como ingrediente de la fragancia, ya sea mediante la mezcla del compuesto con la base del producto de consumo o mediante la mezcla de una composición que comprende un compuesto de fórmula (I) o un precursor del mismo, que, a continuación, se puede mezclar con la base del producto de consumo utilizando técnicas y métodos convencionales. Mediante la adición de una cantidad organolépticamente aceptable de un compuesto de fórmula (I) o una mezcla de los mismos, se mejorarán, potenciarán o modificarán las propiedades organolépticas de la base del producto de consumo

20 Por "precursores" se entienden, en particular, productos de reacción de los aldehídos/cetonas de fórmula (I), es decir, compuestos de fórmula (I), en los que R^1 y R^2 junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un grupo carbonilo, comprendiendo un compuesto, como mínimo, un grupo funcional seleccionado del grupo de amina primaria, amina secundaria, sulfhidrilo (tiol), hidroxilo y carboxilo, en el que se forma un enlace covalente entre, como mínimo, un átomo de carbono del compuesto de fórmula (I) y, como mínimo, uno de los heteroátomos de dichos compuestos que comprende, como mínimo, un grupo funcional seleccionado del grupo de N, S y O.

25 La invención da a conocer además un método para mejorar, potenciar o modificar una de un producto de consumo mediante la adición a la misma de una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto de fórmula (I) o una mezcla de los mismos.

30 La invención da a conocer también una aplicación de fragancia que comprende:

- 35 a) como fragancia, un compuesto de fórmula (I) o una mezcla de los mismos; y
b) una base de un producto de consumo.

40 Tal como se utiliza en la presente invención, por "base para un producto de consumo" se entiende una formulación para utilizar como un producto de consumo para satisfacer acciones específicas, tales como limpiar, suavizar, y cuidar o similares. Entre los ejemplos de dichos productos se incluyen perfumería fina, por ejemplo perfumes y eau de toilette; productos para el cuidado de la ropa, productos para el hogar y productos para el cuidado personal, tales como detergentes para el cuidado de la ropa, acondicionador con enjuague, productos de limpieza personal, detergente para lavavajillas, limpiador de superficies; productos de lavandería, por ejemplo, suavizante, lejía, detergente; productos para el cuidado corporal, por ejemplo, champú, gel de ducha; productos para el cuidado del aire y cosméticos, por ejemplo, desodorante y crema evanescente. Esta lista de productos se proporciona a modo de ilustración y no debe considerarse, de ningún modo, como limitante.

45 La mayoría de los compuestos de fórmula (I) se han descrito anteriormente en la presente invención por primera vez y, de este modo, son novedosos por sí mismos. Para un mejor conocimiento, entre los compuestos de fórmula (I), sólo se conocen unos pocos. Se encontró el 2,2,3-trimetilciclopent-3-enocarbaldehído en trazas en aceite de bayas de enebro (Lamparsky y otros, Parfuemerie und Kosmetik (Perfumería y Cosmética) (1985), 66(9), 553-6, 558-60). El 2,2,3-trimetilciclopentanocarbaldehído se menciona como un intermedio por M.B. Rubin y A.L. Gutman en Journal of Organic Chemistry (1986), 51(13), 2511-5. El 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)etanol se menciona como intermedio en el documento WO 2008/046239. Sin embargo, no se describen propiedades de olor.

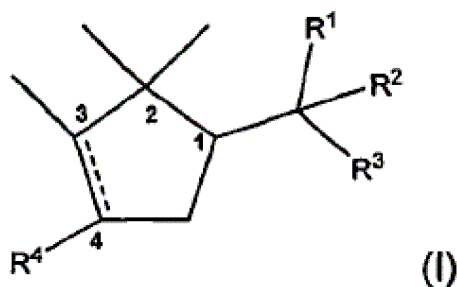
55 De este modo, la presente invención se refiere en un aspecto adicional a compuestos de fórmulas (I)

60

65

5

10



15 en los que

R^4 es hidrógeno y el enlace entre C-3 y C-4 es un enlace simple o la línea de puntos junto con el enlace entre C-3 y C-4 representa un doble enlace; o R^4 es metileno, formando con C-3 y C-4 un anillo de ciclopropano;

20 R^3 es hidrógeno, alquilo C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆ (por ejemplo, metilo, etilo, isobutilo), o alquenilo C₂, C₃, C₄, C₅, C₆ (por ejemplo vinilo, propenilo, 3-butenilo); y

I) R^1 y R^2 junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un grupo carbonilo; o

II) R^1 es hidroxilo y R^2 se selecciona entre alquilo C₁, C₂, C₃ (metilo, etilo, n-propilo, isopropilo), y alquenilo C₂, C₃, C₄ (por ejemplo vinilo, isopropenilo, 4-pentenilo).

25

con la condición de que se excluyan 2,2,3-trimetil-ciclopent-3-encarbaldehído, 2,2,3-trimetilciclopentancarbaldehído, y 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)etanol.

30

Los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar partiendo del aldehído α -canfolénico disponible comercialmente de cualquier proporción enantiomérica (*R*) o (*S*) puro o cualquier mezcla de ambos enantiómeros, por ejemplo desde aproximadamente 9:1 a aproximadamente 1:9 (*R/S*) mediante la correspondiente calidad de su homólogo inferior, aldehído α -canfolítico, descrito en la bibliografía por Ch. Chapuis y otros, Helvetica Chimica Acta 2006, 89, 2638-2653. Este último se puede convertir mediante una reacción con reactivos de Grignard en los correspondientes alcoholes secundarios, que, a su vez, se pueden oxidar con clorocromato de piridinio a las correspondientes cetonas. De nuevo, éstas se pueden someter a una reacción de Grignard para obtener los alcoholes terciarios descritos en la presente invención. De manera alternativa, el aldehído α -canfolítico se puede hidrogenar, por ejemplo, bajo catálisis de paladio sobre carbono, para obtener el correspondiente derivado saturado, 2,2,3-trimetilciclopentancarbaldehído, el cual se puede someter a la reacción descrita anteriormente a efectos de producir los correspondientes alcoholes secundarios o terciarios o las cetonas. Aún otra posibilidad es ciclopropanar el aldehído α -canfolítico o un alcohol derivado del mismo (véase anteriormente) y someter el producto a la transformación descrita anteriormente (es decir, la adición de reactivos de Grignard y la oxidación de alcoholes en las correspondientes cetonas) bajo condiciones conocidas por el experto en la materia.

35

40

45

El alcohol canfolítico se puede obtener a partir de aldehído α -canfolítico, por ejemplo mediante reducción con borohidruro sódico.

En los ejemplos se dan a conocer más particularidades en cuanto a las condiciones de reacción.

50

La presente invención se describe en detalle a continuación con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Estos ejemplos se proporcionan con fines únicamente ilustrativos y se entiende que un experto en la materia puede realizar variaciones y modificaciones.

55

Todos los productos descritos en los ejemplos se obtuvieron partiendo de calidades de aldehído canfolénico disponibles comercialmente de proporciones enantioméricas (*R/S*) de aproximadamente 9:1 ó 2:3. Cromatografía flash: Gel de sílice Merck 60 (malla 230-400).

60

Ejemplo 1: 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)propan-1-ol

65

Se añadió gota a gota una solución de aldehído α -canfolítico (10 g, 72 mmol, 20,6% de exceso enantiomérico (*R*)) en 11 ml de THF en una solución enfriada agitada mecánicamente de bromuro de etilmagnesio (40 mL, 87 mmol, 2,2 M en THF) a una velocidad que permitía mantener la temperatura de la mezcla entre -10°C y 0°C (aproximadamente 20 min). La solución resultante se agitó durante 2 horas mientras la temperatura se dejaba calentar hasta 0°C . La

mezcla heterogénea resultante se desactivó con 100 mL de HCl 2 M. La fase acuosa se extrajo con MTBE y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO₄, a continuación se evaporaron produciendo 11,9 g de un líquido amarillo (rendimiento del 98%). Este material se puede purificar mediante destilación o cromatografía, pero se utilizó directamente en la siguiente etapa.

5 Descripción del olor: muy natural, agreste, pachulí, un poco terroso/musgoso, afrutado (parecido a acetato de fenquilo), ligeramente verde.

10 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ5,26 (amplio s, 1H); 3,66 (dt, 8,1, 4,6 Hz, 1H); 2,24 (m, 2H); 1,87 (td, 8,2, 4,8 Hz, 1H); 1,58 (m, 3H); 1,6-1,4 (m, 2H); 1,42 (amplio s, 1H); 1,01 (s, 3H); 0,96 (t, 7,3 Hz, 3H); 0,95 (s, 3H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ148,2 (C^{IV}); 121,8 (CH); 73,4 (CH); 54,3 (CH); 46,7 (C^{IV}); 30,4 (CH₂); 29,6 (CH₂); 27,0 (CH₃); 20,5 (CH₃); 12,4 (CH₃); 10,3 (CH₃).

15 MS (EI, m/z) 168 (2, M⁺); 150 (16); 135 (18); 121 (100); 107 (18); 95 (88); 79 (14); 67 (20); 59 (16); 55 (16); 41 (23).

Ejemplo 2: 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)propan-1-ona

20 Se añadió gota a gota una solución del producto obtenido en el ejemplo 1 (7,3 g, 43 mmol) en 40 mL de DCM en 20 minutos en una suspensión agitada magnéticamente de clorocromato de piridinio (10,3 g, 48 mmol) y Celite (10,4 g) en 130 mL de DCM a temperatura ambiente. La mezcla marrón resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas y se filtró con un tapón de sílice. Los disolventes se evaporaron produciendo 6,77 g de un líquido amarillo (rendimiento del 94%). Este material se puede purificar mediante destilación o cromatografía, pero se utilizó directamente en la siguiente etapa.

25 Descripción del olor: herbáceo, ligeramente a menta; + 4h: verde, cítrico, herbáceo, floral.

30 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ5,21 (m, 1 H); 2,94 (t, 8,5 Hz, 1H); 2,7-2,6 (m, 1H); 2,5-2,3 (m, 2H); 2,2-2,1 (m, 1H); 1,57 (m, 3H); 1,22 (s, 3H); 1,03 (t, 7,2 Hz, 3H); 0,78 (s, 3H). ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ212,4 (C^{IV}); 145,6 (C^{IV}); 121,3 (CH); 61,7 (CH); 48,7 (C^{IV}); 37,2 (CH₂); 31,5 (CH₂); 27,6 (CH₃); 21,3 (CH₃); 12,1 (CH₃); 7,6 (CH₃).

MS (EI, m/z) 166 (36, M⁺); 151 (11); 137 (25); 123 (35); 109 (45); 93 (17); 79 (17); 67 (35); 57 (100); 41 (22).

Ejemplo 3: 2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-2-ol

35 Se añadió gota a gota una solución del producto obtenido en el ejemplo 2 (2,3 g, 14 mmol) en 2 mL de THF a una solución enfriada agitada magnéticamente de cloruro de metilmagnesio (6,4 mL, 18 mmol, 22% en THF) a una velocidad que permitía mantener la temperatura de la mezcla entre -10°C y 0°C (aproximadamente 30 min). La solución resultante se agitó durante 3,3 horas mientras la temperatura se dejaba calentar hasta 0°C. La mezcla heterogénea resultante se desactivó con HCl 2 M y se diluyó con MTBE. La capa acuosa se extrajo una vez con MTBE. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO₄ y se evaporaron produciendo 2,4 g de un líquido marrón (rendimiento cuantitativo). Este material se puede purificar mediante cromatografía.

45 Descripción del olor: terroso, ligeramente amaderado, afrutado, agreste, canforáceo; +4h: terroso, humus, verde; + 24h: terroso, verde, aguado, musgoso.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ5,24 (m, 1H); 2,3-2,2 (m, 1H); 2,2-2,1 (m, 1H); 2,01 (dd, 10,6 8,1 Hz, 1H); 1,64 (q, 7,6 Hz, 2H); 1,55 (m, 3H); 1,17 (s, 3H); 1,15 (s, 3H); 1,07 (s, 3H); 0,93 (t, 7,5 Hz, 3H).

50 ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ148,3 (C); 121,0 (CH); 75,4 (C^{IV}); 57,4 (CH); 47,8 (C^{IV}); 34,7 (CH₂); 31,6 (CH₂); 28,5 (CH₃); 26,0 (CH₃); 21,5 (CH₃); 12,3 (CH₃); 8,2 (CH₃).

MS (EI, m/z) 167 (1); 164 (8); 153 (5); 149 (3); 135 (28); 109 (10); 95 (68); 73 (100); 55 (33); 43 (64).

55 Ejemplo 4:

Siguiendo el procedimiento general según el ejemplo 1, se prepararon los compuestos 4.1 a 4.12 (véase la tabla 1) a partir de aldehído α-canfolítico de proporciones enantioméricas (R/S) de aproximadamente 9:1 ó 2:3.

60 Ejemplo 5:

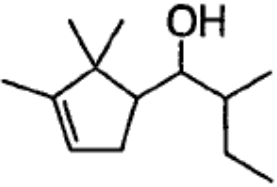
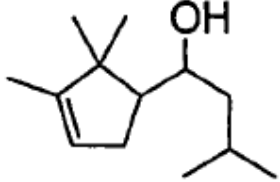
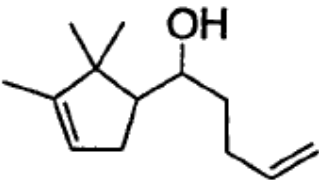
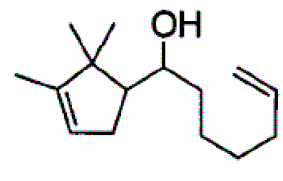
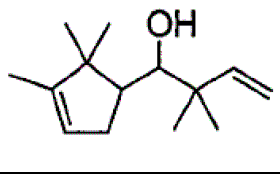
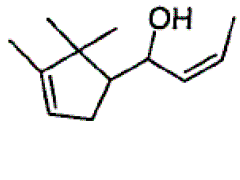
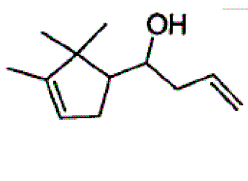
Siguiendo el procedimiento general según el ejemplo 2, se prepararon los compuestos 5.1 a 5.13 (véase la tabla 1) a partir del alcohol secundario apropiado obtenido como en el ejemplo 4.

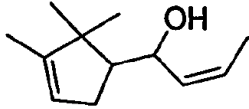
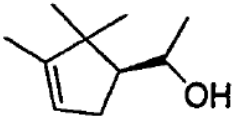
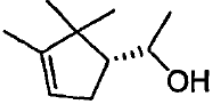
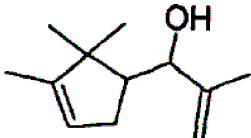
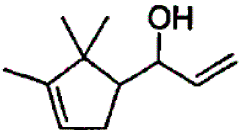
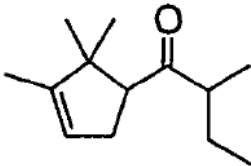
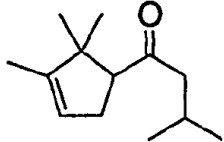
Ejemplo 6:

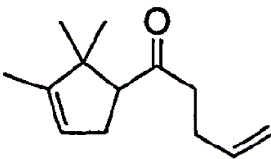
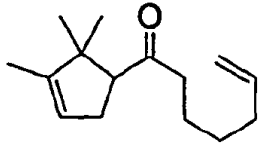
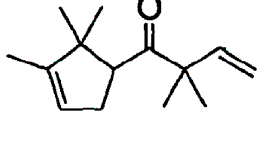
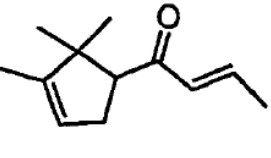
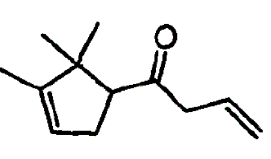
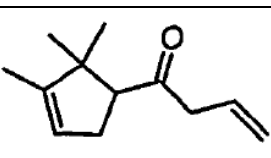
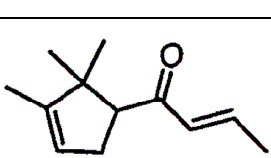
Siguiendo el procedimiento general según el ejemplo 3, se prepararon los compuestos 6.1 a 6.9 (véase la Tabla 1) a partir de la cetona apropiada obtenida como en el ejemplo 5.

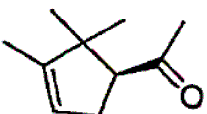
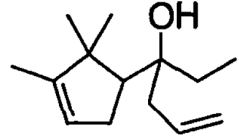
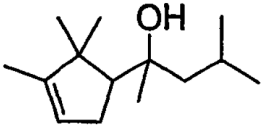
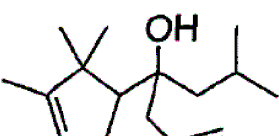
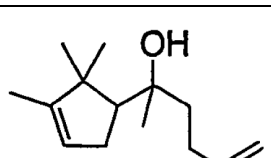
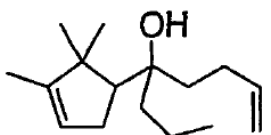
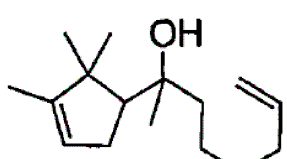
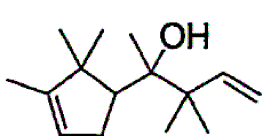
5

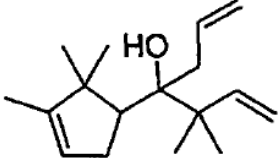
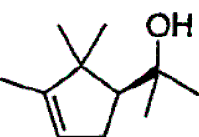
Tabla 1:

			Descripción del olor
4.1		MS (EI, m/z) 196 (1, M ⁺); 178 (9); 163 (7); 149 (8); 121 (100); 108 (41); 95 (60); 55 (20); 41 (32).	floral, verde; +4h: floral, verde, rosa, ligeramente metálico; +24h: débil, floral, verde, afrutado.
4.2		MS (EI, m/z) 196 (1, M ⁺); 178 (9); 163 (6); 135 (10); 121 (66); 107 (38); 95 (100); 79 (19); 67 (20); 55 (19); 41 (34).	metálico de salida, entonces floral, verde, afrutado, picante; +4h: floral, verde, ligeramente afrutado, rosa, suave; +24h: débil, verde, floral, ligeramente afrutado, rosa.
4.3		MS (EI, m/z) 194 (2, M ⁺); 176 (3); 161 (16); 139 (3); 135 (18); 121 (37); 109 (27); 95 (100); 67 (29); 55 (32); 41 (37).	ligeramente aromático, afrutado, floral; +4h: afrutado, ligeramente verde, balsámico; +24h: débil, ligeramente floral, fresco, verde.
4.4		MS (EI, m/z) 222 (1, M ⁺); 204 (7); 189 (4); 175 (3); 161 (5); 147 (8); 135 (8); 121 (73); 108 (26); 95 (100); 79 (19); 67 (25); 55 (34); 41 (39).	floral, verde, débil; +24 débil, floral
4.5		MS (EI, m/z) 208 (2, M ⁺); 190 (2); 175 (4); 138 (45); 123 (52); 121 (89); 109 (55); 95 (90); 79 (28); 70 (100); 55 (73); 43 (81); 41 (83).	floral, verde, pulverulento, ligeramente rosa; +4h: débil, agreste, ligeramente menta, amaderado; +24h: débil, casi sin olor
4.6*		MS: m/z (%) = 27 (5) [C ₂ H ₃ ⁺], 41 (26) [C ₃ H ₅], 55 (20) [C ₄ H ₇ ⁺], 71 (45) [C ₄ H ₆ OH ⁺], 79 (19), 95 (16) [C ₇ H ₁₁ ⁺], 109 (44) [C ₈ H ₁₃ ⁺], 121 (8) [C ₉ H ₁₃ ⁺], 147 (21) [M ⁺ - H ₂ O - CH ₃], 162 (12) [M ⁺ - H ₂ O], 180 (2) [M ⁺].	pulverulento, reminiscente de granos de cacao, agreste, verde, floral; +4h: débil, agreste; +24h: verde, floral, un poco sándalo
4.7*		MS: m/z (%) = 27 (5) [C ₂ H ₃ ⁺], 41 (31) [C ₃ H ₅], 55 (23) [C ₄ H ₇ ⁺], 67 (24), 79 (20), 95 (77) [C ₇ H ₁₁ ⁺], 105 (19), 121 (100) [M ⁺ - C ₃ H ₅ - H ₂ O], 139 (19) [M ⁺ - C ₃ H ₅], 147 (13) [M ⁺ - H ₂ O - CH ₃], 162 (6) [M ⁺ - H ₂ O], 180 (1) [M ⁺].	verde, agreste, afrutado; +4h: floral débil, agreste; +24h: verde, floral, afrutado

			Descripción del olor
4.8**		MS: m/z (%) = 27 (5) [C ₂ H ₃ ⁺], 41 (26) [C ₃ H ₅ ⁺], 55 (20) [C ₄ H ₇ ⁺], 71 (45) [C ₄ H ₆ OH ⁺], 79 (19), 95 (16) [C ₇ H ₁₁ ⁺], 109 (44) [C ₈ H ₁₃ ⁺], 121 (8) [C ₉ H ₁₃ ⁺], 147 (21) [M ⁺ - H ₂ O - CH ₃], 162 (12) [M ⁺ - H ₂ O], 180 (2) [M ⁺].	verde, agreste, floral; +4h: agreste; +24h: crema débil
4.9*		MS: m/z (%) = 41 (9) [C ₃ H ₅ ⁺], 45 (12) [C ₂ H ₄ OH ⁺], 55 (8) [C ₄ H ₇ ⁺], 67 (17) [C ₅ H ₇ ⁺], 79 (9) [C ₆ H ₇ ⁺], 91 (6) [C ₇ H ₇ ⁺], 95 (100) [C ₇ H ₁₁ ⁺], 105 (3) [C ₈ H ₉ ⁺], 109 (4) [C ₈ H ₁₃ ⁺], 121 (37) [M ⁺ - CH ₃ - H ₂ O], 136 (13) [M ⁺ - H ₂ O], 139 (1) [M ⁺ - CH ₃], 154 (4) [M ⁺]. Polarimetría (c 0,96 en EtOH): [α] _D ²² = + 6,8°, [α] ₅₇₈ ²² = +7,1°, [α] ₅₄₆ ²² = +8,2°, [α] ₄₃₆ ²² = + 14,7°, [α] ₃₆₅ ²² = +23,3°.	típico aroma de pachulí puro, amaderado-canforáceo-terroso, con acentos ligeramente especiados y características de afrutado-verde, y cierta reminiscencia a borneol
4.10**		MS: m/z (%) = 41 (11) [C ₃ H ₅ ⁺], 45 (16) [C ₂ H ₄ OH ⁺], 55 (10) [C ₄ H ₇ ⁺], 67 (18) [C ₅ H ₇ ⁺], 79 (9) [C ₆ H ₇ ⁺], 91 (6) [C ₇ H ₇ ⁺], 95 (100) [C ₇ H ₁₁ ⁺], 105 (3) [C ₈ H ₉ ⁺], 109 (4) [C ₈ H ₁₃ ⁺], 121 (35) [M ⁺ - CH ₃ - H ₂ O], 136 (12) [M ⁺ - H ₂ O], 139 (1) [M ⁺ - CH ₃], 154 (3) [M ⁺]. Polarimetría (c 0,37 en EtOH): [α] _D ²² = -26,3°, [α] ₅₇₈ ²² = -27,1°, [α] ₅₄₆ ²² = -31,1°, [α] ₄₃₆ ²² = -55,8°, [α] ₃₆₅ ²² = -94,2°.	nota parecida a borneol y pachulí, con aspectos amaderado-terroso
4.11*		MS: m/z (%) = 27 (6) [C ₂ H ₃ ⁺], 41 (40) [C ₃ H ₅ ⁺], 55 (27) [C ₄ H ₇ ⁺], 67 (52), 71 (28), 79 (22), 95 (100) [C ₇ H ₁₁ ⁺], 108 (69), 123 (6), 139 (8) [M ⁺ - C ₃ H ₅], 147 (8) [M ⁺ - CH ₃ - H ₂ O], 165 (31) [M ⁺ - CH ₃], 180 (2) [M ⁺].	Afrutado (pera), agreste; +4h: agreste, menta, afrutado; +24h: afrutado muy débil.
4.12		MS (EI, m/z) 166 (4, M ⁺); 151 (9); 148 (6); 133 (23); 109 (39); 95 (100); 67 (42); 57 (27); 41 (19). Polarimetría (c 1,06 en EtOH): [α] _D ²² = +0,4°, [α] ₅₇₈ ²² = +0,5°, [α] ₅₄₆ ²² = +0,6°, [α] ₄₃₆ ²² = +1,3°, [α] ₃₆₅ ²² = +2,3°.	pachulí, especiado, anisado, badiana, lineal; residual: canforáceo, amaderado, pachulí, anisado, regaliz negro, cinámico, terroso, miel.
5.1		MS (EI, m/z) 194 (30, M ⁺); 179 (5); 151 (17); 137 (61); 109 (100); 85 (24); 67 (41); 57(99); 41 (37).	floral, fresia, verde, afrutado glicolierral; +4h: floral, verde, afrutado, parecido a linalool; +24 floral débil.
5.2		MS (EI, m/z) 194 (36, M ⁺); 179 (13); 151 (30); 137 (36); 109 (55); 85 (61); 79 (19); 67 (31); 57 (100); 41 (43).	floral, verde, rosa; +4h: floral, verde, rosa, afrutado; +24h: floral débil.

			Descripción del olor
5.3		MS (EI, m/z) 192 (29, M ⁺); 177 (13); 149 (11); 137 (17); 109 (41); 93 (16); 83 (21); 79 (18); 67 (29); 55 (100); 41 (28).	dulce, agreste, verde, afrutado; +4h: verde, agreste; +24h: verde débil.
5.4		MS (EI, m/z) 220 (37, M ⁺); 205 (11); 177 (6); 137 (38); 109 (54); 93 (25); 83 (29); 67 (40); 55 (100); 41 (53).	verde, graso, ligeramente metálico; +4h: verde, lactónico, pulverulento; +24h: débil, ligeramente verde, pulverulento, amaderado.
5.5		MS (EI, m/z) 206 (4, M ⁺); 137 (19); 109 (100); 91 (6); 81 (14); 67 (37); 55 (13); 41 (29).	aromático, floral, amaderado, ligeramente especiado; +4h: floral, aromático, ligeramente cálamo, amaderado; +24h: aromático débil.
5.6*		MS: m/z (%) = 27 (2) [C ₂ H ₃ ⁺], 41 (30) [C ₃ H ₅ ⁺], 55 (10) [C ₄ H ₇ ⁺], 69 (100) [C ₄ H ₅ O ⁺], 79 (15), 93 (13), 109 (21) [C ₈ H ₁₃ ⁺], 121 (6) [C ₉ H ₁₃ ⁺], 135 (23) [M ⁺ - C ₃ H ₇], 163 (24) [M ⁺ - CH ₃], 178 (31) [M ⁺]	Verde metálico, afrutado, agreste; +4h: débil, afrutado, agreste; +24h: afrutado débil.
5.7**		MS: m/z (%) = 27 (3) [C ₂ H ₃ ⁺], 41 (35) [C ₃ H ₅ ⁺], 51 (3), 55 (15), 67 (46), 69 (26) [C ₄ H ₅ O ⁺], 77 (14), 81 (17), 91 (12), 109 (100) [C ₈ H ₁₃ ⁺], 137 (35) [C ₉ H ₁₃ O ⁺], 163 (5) [M ⁺ - CH ₃], 178 (16) [M ⁺]	afrutado, ligeramente tabacobalsámico y pulverulento, natural, a bit ruibarbo
5.8*		MS: m/z (%) = 27 (3) [C ₂ H ₃ ⁺], 41 (35) [C ₃ H ₅ ⁺], 51 (3), 55 (15), 67 (46), 69 (26) [C ₄ H ₅ O ⁺], 77 (14), 81 (17), 91 (12), 109 (100) [C ₈ H ₁₃ ⁺], 137 (35) [C ₉ H ₁₃ O ⁺], 163 (5) [M ⁺ - CH ₃], 178 (16) [M ⁺]	afrutado, apetitoso, parecido a alimento; +4h: aún afrutado, ciruela-higo; +24h: afrutado débil
5.9**		MS: m/z (%) = 27 (2) [C ₂ H ₃ ⁺], 41 (30) [C ₃ H ₅ ⁺], 55 (10) [C ₄ H ₇ ⁺], 69 (100) [C ₄ H ₅ O ⁺], 79 (15), 93 (13), 109 (21) [C ₈ H ₁₃ ⁺], 121 (6) [C ₉ H ₁₃ ⁺], 135 (23) [M ⁺ - C ₃ H ₇], 163 (24) [M ⁺ - CH ₃], 178 (31) [M ⁺]	afrutado, ligeramente verde-metálico; +4h: afrutado-verde, ligeramente piña; +24h: floral-verde, débil.

			Descripción del olor
5.10*		MS: m/z (%) = 43 (100) $[C_2H_3O^+]$, 67 (31) $[C_5H_7^+]$, 79 (16) $[C_6H_7^+]$, 91 (14) $[C_7H_7^+]$, 94 (7) $[M^+ - C_3H_6O^+]$, 95 (38) $[C_7H_{11}^+]$, 109 (67) $[M^+ - CH_3 - O]$, 119 (2) $[M^+ - CH_3 - H_2O]$, 137 (21) $[M^+ - CH_3]$, 152 (38) $[M^+]$. Polarimetría (c 1,02 en EtOH): $[\alpha]_D^{22} = +8,7^\circ$, $[\alpha]_{578}^{22} = +9,1^\circ$, $[\alpha]_{548}^{22} = +10,2^\circ$, $[\alpha]_{436}^{22} = +14,8^\circ$, $[\alpha]_{365}^{22} = +8,4^\circ$.	herbáceo, dulce, nota floral de jazmín, con etéreo, afrutado, verde-aromático y algunas características parecidas a pachulí.
6.1		MS (EI, m/z) 179 (2); 167 (5); 149 (6); 109 (7); 95 (12); 69 (10); 57 (100); 41 (17).	afrutado, agreste, ligeramente metálico; +4h: afrutado, agreste, ligeramente amaderado; +24h: floral, verde, afrutado.
6.2		MS (EI, m/z) 192(9); 177(3); 153(14); 135 (24); 121 (14); 109 (22); 101 (55); 95 (72); 79 (16); 67 (15); 57 (65); 43 (100).	débil, floral; +4h: débil, herbáceo, verde; +24h: débil, ligeramente herbáceo.
6.3		MS (EI, m/z) 218 (1); 195 (4); 179 (5); 177 (5); 137 (3); 121 (7); 109 (11); 95 (16); 85 (100); 69 (17); 57 (85); 41 (35).	verde, herbáceo, ligeramente afrutado; +4h: afrutado, metálico, ligeramente verde, floral; +24h: débil, verde, ligeramente afrutado.
6.4		MS (EI, m/z) 190 (2); 175 (3); 153 (5); 135 (7); 109 (8); 99 (12); 95 (33); 79 (8); 67 (7); 55 (14); 43 (100).	terroso, especiado, dulce, verde; +4h: terroso, especiado, cariofilénico, verde; +24h: terroso, floral, aguado, verde.
6.5		MS (EI, m/z) 218 (3); 203 (1); 193 (4); 181 (4); 175 (5); 163 (4); 127 (20); 109 (7); 95 (24); 83 (24); 71 (100); 55 (33); 43 (37).	ligeramente agreste, amaderado, débil; +4h: débil amaderado; +24h: débil, ligeramente amaderado.
6.6		MS (EI, m/z) 218 (6); 203 (3); 175 (2); 161 (1); 153 (11); 135 (29); 127 (4); 109 (29); 95 (47); 79 (11); 67 (14); 55 (24); 43 (100).	débil, verde, terroso; +4h: débil, verde; +24h: muy débil, verde
6.7		MS (EI, m/z) 153 (26); 113 (3); 109 (25); 95 (9); 69 (9); 55 (9); 43 (100).	ligeramente floral, verde, carácter floral agradable; +4h: débil, verde, ligeramente floral; +24h: débil, floral, verde, fresco.

			Descripción del olor
6.8		MS (EI, m/z) 207 (1); 179 (12); 161 (1); 137 (11); 121 (1); 109 (28); 95 (6); 79 (6); 69 (100); 55 (14); 41 (42).	Verde, graso, afrutado; +4h: débil; verde, afrutado +24h: verde muy débil.
6.9*		MS: m/z (%) = 43 (31) [C ₂ H ₃ O ⁺], 59 (100) [C ₃ H ₆ OH ⁺], 67 (13) [C ₅ H ₇ ⁺], 79 (10) [C ₆ H ₇ ⁺], 91 (9) [C ₇ H ₇ ⁺], 95 (83) [C ₇ H ₁₁ ⁺], 119 (3) [C ₉ H ₁₁ ⁺], 135 (51) [M ⁺ - H ₂ O - CH ₃], 150 (16) [M ⁺ - H ₂ O], 153 (3) [M ⁺ - CH ₃], 168 (1) [M ⁺]. Polarimetría (c 0,96 en EtOH): [α] _D ²² = +10,1°, [α] ₅₇₈ ²² = +10,5°, [α] ₅₄₆ ²² = +21,1°, [α] ₄₃₆ ²² = +21,6°, [α] ₃₆₅ ²² = +35,9°.	parecido a borneol, nota amaderada-terrosa que recuerda a aceite de pachulí con agreste adicional, acentos fresco aromático y ligeramente almizclado.
* 1S, aproximadamente 20% de exceso enantiomérico ** 1R, aproximadamente 80% de exceso enantiomérico			

Ejemplo 7: 2,2,3-trimetilciclopentancarbaldehído

A una solución de aldehído α -canfólico (5 g, 36 mmol, 20,6% de exceso enantiomérico (*R*)) en *n*-butanol/acetato de etilo (1:1, 36 mL), se añadió paladio sobre carbón (5%, 0,3 g). La mezcla se agitó magnéticamente durante 18 horas bajo una atmósfera de hidrógeno (globo ajustado), después de lo cual, el seguimiento por GC mostró que la reacción se había prácticamente completado. La mezcla se filtró a través de un tapón de celite y el filtrado se redujo al vacío para producir el 2,2,3-trimetilciclopentancarbaldehído requerido como un líquido odorífero incoloro (5,1 g, rendimiento cuantitativo, pureza > 95%). Este material se utilizó directamente en la siguiente etapa.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 9,75 (1H, d, 3,5, CHO), 2,39 (dt, 3,5, 9,5, C¹H), 2,08-1,97 (1H, m, CH), 1,92-1,83 (1H, m, CH), 1,76-1,60 (2H, m, 2x CH), 1,41-1,29 (1H, m, CH), 1,16 (3H, s, CH₃), 0,85 (3H, d, 6,5, Me-C³), 0,72 (3H, s, CH₃).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 205,4 (CHO); 62,4 (CH); 46,0 (CH); 44,8 (C^{IV}); 30,6 (CH₂); 26,6 (CH₃); 21,2 (CH₂); 15,8 (CH₃); 12,7 (CH₃).

MS (EI, m/z) 140 (8, M⁺); 125 (16); 107 (20); 97 (49); 83 (82); 69 (100); 55 (79); 41 (73).

Descripción del olor: agreste, canforáceo, balsámico, afrutado, pino.

Ejemplo 8: Compuestos adicionales

Siguiendo el procedimiento general según el ejemplo 1, el ejemplo 2 o el ejemplo 3, se preparó el siguiente compuesto a partir del 2,2,3-trimetilciclopentancarbaldehído (aldehído dihidro-canfólico).

8.1: 3-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopentil)butan-1-ol

Descripción del olor: agreste, verde

MS (EI, m/z) 180 (1); 165 (2); 141 (14); 123 (100); 112 (34); 95 (22); 81 (22); 69 (90); 57 (44); 41 (47).

8.2: 3-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopentil)butan-1-ona

Descripción del olor: afrutado a manzana, brillante, interesante; +4h: afrutado, como agrumex, herbáceo; +24h: débil, afrutado a manzana, agreste (agrumex).

MS (EI, m/z) 196 (6, M⁺); 178 (8); 139 (28); 126 (9); 111 (100); 96 (17); 85 (44); 69 (89); 57 (64); 41 (49).

8.3: 6-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopentil)hept-1-en-4-ol

Descripción del olor: afrutado, verde, ligeramente agreste; +4h: afrutado, verde (éster de hexenilo); +24h: débil, afrutado, ligeramente amaderado, a raíz.

MS (EI, m/z) 220 (2); 197 (14); 179 (9); 139 (20); 127 (13); 111 (63); 95 (18); 85 (100); 69 (40); 57 (63); 55 (46); 41 (49).

8.4 : 2-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopentil)prop-2-en-1-ol

Descripción del olor: afrutado, agreste, floral; +4h: afrutado, ligeramente agreste, pino, floral; +24h: afrutado, ligeramente agreste, especiado, floral.

MS (EI, m/z) 182 (1, M⁺); 164 (5); 139 (5); 123 (2); 111 (50); 95 (24); 83 (8); 69 (100); 55 (47); 41 (38); 29 (6).

8.5: (+)-(1RS,1'S,3'RS)-1-(2',2',3'-trimetilciclopentil)etanol (aproximadamente 20% de exceso enantiomérico)

Descripción del olor: pino, afrutado, agreste (borneol), amaderado, pachulí (pero no tan terroso), un poco especiado, resinoso (abeto).

IR (puro): $\nu = 3357$ (br. s, vO-H), 1468/1455 (m, $\delta_{as}CH_3$), 1372/1366 (s, δ_sCH_3), 1145/1126/1024 (s, vC-O).

¹H RMN (CDCl₃): $\delta = 0,64-1,25$ (varios s y d, 12 H, 1-Me, 2'-Me₂, 3'-Me), 1,05-1,25 (m_c, 1H, 4'-H), 1,41-1,86 (m_c, 5H, 1'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H₂), 3,4-3,97 (4 m_c, 1H, 1-H). ¹³C RMN (CDCl₃): $\delta = 13,2-16,5$ (varios q, 2Me), 23,1/23,2/25,0/27,5 (4t, C-4'), 23,6-27,8 (varios q, 2Me), 27,8/29,6/31,5/31,6 (4t, C-5'), 41,6/41,8/41,9/42,4 (4s, C-2'), 44,8/44,8/45,7/45,7 (4d, C-4'), 55,0/55,8/57,4/57,8 (4d, C-1'), 68,2/68,7/70,0/70,5 (4d, C-1).

MS (EI): m/z (%) = 41 (50) [C₃H₅⁺], 45 (42) [C₂H₄OH⁺], 55 (62) [C₄H₇⁺], 69 (100) [C₅H₉⁺], 81 (22) [C₆H₉⁺], 91 (6) [C₇H₇⁺], 95 (38) [C₇H₁₁⁺], 112 (21) [C₈H₁₆⁺], 123 (27) [M⁺ - CH₃-H₂O], 138 (11) [M⁺ - H₂O], 141 (1) [M⁺ - CH₃], 156 (1) [M⁺].

Polarimetría (c 1,02 en EtOH): $[\alpha]_D^{23} = +0,4^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +0,4^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +0,5^\circ$, $[\alpha]_{438}^{23} = +1,0^\circ$, $[\alpha]_{365}^{23} = +1,5^\circ$.

8.6: 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)propan-1-ol

Descripción del olor: muy natural, agreste, pachulí, un poco terroso/musgoso, afrutado (parecido a acetato de fenquilo), ligeramente verde.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 5,26 (amplio s, 1H); 3,66 (dt, 8,1, 4,6 Hz, 1H); 2,24 (m, 2H); 1,87 (td, 8,2, 4,8 Hz, 1H); 1,58 (m, 3H); 1,6-1,4 (m, 2H); 1,42 (amplio s, 1H); 1,01 (s, 3H); 0,96 (t, 7,3 Hz, 3H); 0,95 (s, 3H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 148,2 (C^{IV}); 121,8 (CH); 73,4 (CH); 54,3 (CH); 46,7 (C^{IV}); 30,4 (CH₂); 29,6 (CH₂); 27,0 (CH₃); 20,5 (CH₃); 12,4 (CH₃); 10,3 (CH₃).

MS (EI, m/z) 168 (2, M⁺); 150 (16); 135 (18); 121 (100); 107 (18); 95 (88); 79 (14); 67 (20); 59 (16); 55 (16); 41 (23).

Ejemplo 9: 1-((3S)-1,2,2-trimetilbicyclo[3,1,0]hex-3-il)etanol; aproximadamente 20% de exceso enantiomérico

Se añadió una gota de bromuro de acetilo (1 gota) a una mezcla de zinc activado (con HCl 1 N) (19,6 g, 0,3 moles), bromuro cuproso (1,5 g, 0,01 moles) y 1-((1S)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)etanol (aproximadamente 20% de exceso enantiomérico, 15,4 g, 0,3 moles) en dietil éter (50 ml). Después de 10 minutos de agitación, se añadió dibromometano (52,0 g, 0,3 mol) y se continuó la agitación a reflujo durante 6 horas. El sólido se separó por filtración y se lavó con MTBE. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua y una solución diluida de ácido cítrico, se secaron (MgSO₄), se concentraron al vacío y se destilaron utilizando una columna Widmer de 5 cm para producir el 1-((3S)-1,2,2-trimetilbicyclo[3.1.0]hex-3-il)etanol (2,1 g, 12,5% de rendimiento, líquido incoloro; GC/MS: 3 parejas diastereoméricas principales de enantiómeros 33 + 30,5 + 20%). Las muestras analíticas de las tres parejas principales de enantiómeros se obtuvieron mediante cromatografía flash (MTBE/hexano 1:3).

Descripción del olor: agreste, menta, canforáceo, amaderado, ligeramente pachulí.

Diastereoisómero principal (eluido primero): ¹H RMN: δ 3,67 (dq, $J = 9,6, 6,1, 1H$), 1,57 (dd, $J = 12,0, 7,1, 1H$), 1,37 (dt, $J = 11,7, 4,2, 1H$), 1,30 (sb, 1H), 1,21-1,15 (m, 1H), 1,11 (d, $J = 6,1, 3H$), 1,10 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 0,99-0,94 (m, 1H), 0,97 (s, 3H), 0,42 (t, $J = 4,1, 1H$), 0,03 (dd, $J = 7,8, 4,7, 1H$). ¹³C RMN: δ 70,0 (d), 52,0 (d), 41,5 (s), 32,1 (s), 30,6 (t), 25,0 (q), 24,0 (q), 22,4 (d), 19,8 (q), 17,1 (q), 14,1 (t). MS: 153(1), 150(7), 135(56), 122(17), 121(100), 109(67), 107(71), 95(28), 93(29), 91 (25), 83(33), 81 (52), 79(23), 67(43), 55(43), 45(40), 43(50), 41 (43).

Segundo diastereoisómero principal (eluido segundo): ¹H RMN: δ 3,71 (dq, $J = 6,5, 6,3, 1H$). 1,84-1,70 (m, 2H), 1,32 (sb, 1H), 1,20 (d, $J = 6,3, 3H$), 1,15 (m, 1H), 1,05-1,00 (m, 1H), 1,02 (s, 3H), 0,97 (s, 3H), 0,87 (s, 3H), 0,74 (t, $J = 4,2, 1H$), 0,11 (dd, $J = 7,9, 4,8, 1H$). ¹³C RMN: δ 68,7 (d), 51,7 (d), 41,0 (s), 32,0 (s), 28,6 (t), 23,8 (2q), 22,1 (d), 20,0

(q), 17,1 (q), 14,2 (t). MS: 168 (M⁺, 0,1), 153(15), 150(7), 135(43), 123(15), 121(100), 109(81), 107(49), 95(31), 93(27), 91 (23), 85(27), 83(53), 81(61), 79(22), 68(32), 67(47), 55(46), 45(46), 43(67), 41 (46).

5 Tercer diastereoisómero principal (eluido tercero): ¹H RMN: δ3,81 (m, 1H), 2,12-2,02 (m, 1H), 1,76-1,67 (m, 2H), 1,27 (sb, 1H), 1,11 (d, J = 6,3, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,05-0,98 (m, 1H), 1,01 (s, 6H), 0,74 (t, J = 4,0, 1H), 0,11 (ddd, J = 8,1, 4,3, 1,3, 1H). ¹³C RMN: δ67,2 (d), 57,1 (d), 44,3 (s), 33,2 (s), 31,3 (q), 27,2 (t), 25,4 (q), 24,4 (d), 20,8 (q), 18,2 (q), 17,4 (t). MS: 153(6), 150(5), 135(36), 122(12), 121(100), 109(33), 107(39), 95(14), 93(19), 91 (15), 83(24), 81 (30), 67(26), 55 (27), 45(25), 43(38), 41 (28).

10 Ejemplo 10: Composición verde-afutada aromática de fougère para gel de ducha

Ingrediente	partes en peso
Glicolato de alil amilo	6
Ambrofix (dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametil-nafto-(2,1-b)-furano)	2
Salicilato de amilo	60
Carvone laevo ((R)-2-metil-5-(prop-1-en-2-il)ciclohex-2-enona)	10
Cedrilacetato	40
Citronelol	60
Coumarin	30
Dihidro eugenol 6	6
Dihidro mircenol (2,6-dimetiloct-7-en-2-ol)	60
Etil vanilina al 10% en dipropilenglicol (DPG)	2
Acetato de fenquilo	30
Galaxolide [®] 50 (1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopentagamma-2-benzopiran) al 50% en isopropilmiristato (IPM)	100
Heliotropina	10
Hexenol-3-cis	6
Acetato de hexilo	12
Aldehído de hexil cinámico	100
Ionona beta	40
Iso E super (1-(2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidronaftalen-2-il)-etanona)	60
Labienoxima (oxima de 2,4,4,7-tetrametil-6,8-nonadien-3-ona) al 1% en IPM-TEC (mezcla de isopropilmiristato – trietilcitrate 90/10)	2
Linalool	160
Isobutirato de maltol al 10% en DPG	4
Radjanol (2-etil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ol)	16
Stemone [®] (Oxima de 5-metil-3-heptanona)	4
Acetato de terpinilo (acetato de 2-(4-metilciclohex-3-enil)propan-2-ilo)	80
1-(2,2,3-Trimetilciclopent-3-en-1-il)etanol (compuesto 4.9)	100
Total: 1000	

15 Esta fragancia de fougère con un efecto de hoja de menta verde y subtonos de verde afrutado en la dirección de manzana, proporciona un frescor verde-aromático a las formulaciones de gel de ducha, que en general se aumenta ampliamente por el carácter del pachulí de 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)etanol. La incorporación de este nuevo olor transmite un carácter natural resinoso-amaderado, balsámico que aumenta el tema fresco-aromático de la composición sin dominar la fragancia con su nota de pachulí. El 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)etanol también acentúa el efecto fresco de eucalipto y menta verde, pero, lo más importante, es que posibilita la construcción de un tema de fougère sin la incorporación de musgo de roble. Sin el aroma de pachulí amaderado-canforáceo-terroso del 20 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)etanol con sus acentos ligeramente especiados y verde-afrutado confirma esa idea.

Ejemplo 11: Composición de lavanda aromática de fougère para un eau-de-cologne masculino

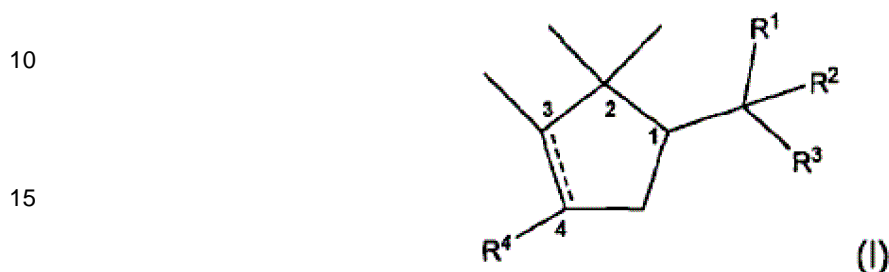
<u>Ingrediente</u>	<u>partes en peso</u>
Agrumex (acetate de 2-tert-butilciclohexilo)	80
Glicolato de alil amilo	6
Ambrofix (dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametil-nafto-(2,1-b)-furano)	20
Aceite de anís	2
Bourgeonal T (3-(4-tert-butilfenil)propanal)	6
Aceit de capullo de clavo	2
Ciclohexal	80
Damascenona (1-(2,6,6-trimetilciclohexa-1,3-dienil)but-2-en-1-ona) al 10% en dipropilenglicol (DPG)	4
Dimetil fenil etil carbinol (2-metil-4-fenil-2-butanol)	20
Fenaldehído (3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal)	10
Fixolida (1-(3,5,5,6,8,8-hexametil-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-il)-etanona)	120
Floralozona (3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal)	2
Hedione® HC (2-(3-oxo-2-pentilciclopentil)acetato de metilo)	160
Hexenol-3-cis	4
Irone alfa (4-(2,5,6,6-tetrametilciclohex-2-enil)but-3-en-2-ona)	2
Iso E super (1-(2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidronaftalen-2-il)-etanona)	120
Aceite de lavanda	80
Aceite de limón	40
Liffarome (carbonato de (Z)-hex-3-enil metilo)	2
Ligustral (2,4-dimetilciclohex-3-encarbaldehído)	2
Aceite de mandarina	14
Metil cedril cetona	80
Radjanol (2-etil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ol)	20
Aceite de menta verde	2
Tropional (3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-il)-2-metilpropanal)	30
Vanilina	2
1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)prop-2-en-1-ol	90
Total: 1000	

5

Esta composición presenta un carácter fresco de colonia con un énfasis particular en un efecto verdadero de lavanda natural. La lavanda se mezcla con una base rica en ámbar, pulverulento y amaderada, mientras que el núcleo es floral suave con connotaciones aguadas. El 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)prop-2-en-1-ol (ejemplo 4.12) aporta un carácter pachulí agreste a la composición. Aumenta también la sensación almidonada y natural a la vez que se mejora el lift y el frescor.

REIVINDICACIONES

5 1. Utilización como aroma o fragancia de un compuesto de fórmula (I)



20 en el que

R^4 es hidrógeno y el enlace entre C-3 y C-4 es un enlace simple o la línea de puntos junto con el enlace entre C-3 y C-4 representa un doble enlace; o

R^4 es metileno, formando con C-3 y C-4 un anillo de ciclopropano;

R^3 es hidrógeno, alquilo C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , o alquenilo C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 ; y

25 I) R^1 y R^2 junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un grupo carbonilo; o

II) R^1 es hidroxilo y R^2 se selecciona entre alquilo C_1 , C_2 , C_3 , y alquenilo C_2 , C_3 , C_4 .

30 2. Utilización, según la reivindicación 1, en la que R^4 del compuesto de fórmula (I) es hidrógeno y la línea de puntos junto con el enlace entre C-3 y C-4 representa un doble enlace.

35 3. Utilización, según la reivindicación 1, en la que el compuesto de fórmula (I) se selecciona entre 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)propan-1-ol; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)propan-1-ona; 2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-2-ol; 2-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-1-ol; 3-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-1-ol; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-4-en-1-ol; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hex-5-en-1-ol; 2,2-dimetil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ol; (E)-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ol; (Z)-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ol; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)etanol; 2-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)prop-2-en-1-ol; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)prop-2-en-1-ol; 2-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-1-ona; 3-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-1-ona; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-4-en-1-ona; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hept-6-en-1-ona; 2,2-dimetil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-3-en-1-ona; (E)-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ona; (Z)-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ona; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-3-en-1-ona; 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)etanona; 3-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hex-5-en-3-ol; 2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pentan-2-ol; 6-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hept-1-en-4-ol; 2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hex-5-en-2-ol; 4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)oct-7-en-4-ol; 2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)oct-7-en-2-ol; 3,3-dimetil-2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-4-en-2-ol; 3,3-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hepta-1,6-dien-4-ol; 2-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)propan-2-ol; 2,2,3-trimetilciclopentancarbaldehído; 3-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-1-ol; 3-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)butan-1-ona; 6-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hept-1-en-4-ol; 2-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)prop-2-en-1-ol; (+)-(1*RS*,1'*S*,3'*RS*)-1-(2',2',3'-trimetilciclopentil); 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)propan-1-ol; y 1-(1,2,2-trimetilbicyclo[3.1.0]hex-3-il)etanol.

40 4. Método para mejorar, aumentar o modificar una aplicación de fragancia mediante la adición a la misma de una cantidad olfativa aceptable de un compuesto de fórmula (I), tal como se define en la reivindicación 1, o una mezcla de los mismos.

55 5. Aplicación de fragancia que comprende como fragancia un compuesto de fórmula (I), tal como se define en la reivindicación 1, o una mezcla de los mismos; y la base de un producto de consumo.

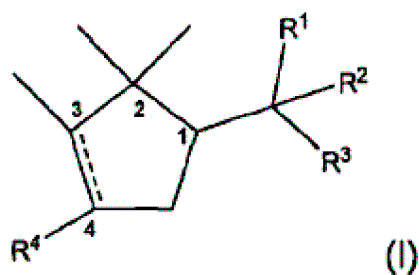
60 6. Aplicación de fragancia, según la reivindicación 4, en la que la base del producto de consumo se selecciona entre fragancias finas, productos del hogar, productos para lavar ropa, productos de cuidado corporal, cosméticos y productos para el cuidado del aire.

7. Compuesto de fórmula (I)

65

5

10



15

en el que

20 R^4 es hidrógeno y el enlace entre C-3 y C-4 es un enlace simple o la línea de puntos junto con el enlace entre C-3 y C-4 representa un doble enlace; o

R^4 es metileno, formando con C-3 y C-4 un anillo de ciclopropano;

R^3 es hidrógeno, alquilo C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , o alqueno C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 ; y

25 I) R^1 y R^2 junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un grupo carbonilo; o

II) R^1 es hidroxilo y R^2 se selecciona entre alquilo C_1 , C_2 , C_3 , y alqueno C_2 , C_3 , C_4 ;

con la condición de que se excluyen 2,2,3-trimetil-ciclopent-3-encarbaldehído, 2,2,3-trimetilciclopentancarbaldehído, y 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)etanol.