

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 095**

51 Int. Cl.:

A23L 1/03 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

C07C 33/12 (2006.01)

C07D 307/93 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08805128 .9**

96 Fecha de presentación: **08.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2209389**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2010**

54 Título: **Derivados canfolénicos bicíclicos**

30 Prioridad:
09.10.2007 EP 07118147
09.10.2007 US 978465 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.05.2012

73 Titular/es:
V. MANE FILS
620, ROUTE DE GRASSE
06620 BAR SUR LOUP, FR

72 Inventor/es:
MANE, Jean y
PLESSIS, Caroline

74 Agente/Representante:
Aznárez Urbietta, Pablo

ES 2 380 095 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

Derivados canfolénicos bicíclicos

CAMPO DE LA INVENCIÓN

- 5 La presente invención se refiere al campo de las fragancias. Más en particular, la invención se refiere a nuevos derivados canfolénicos, a su método de preparación y a su utilización en el campo de la perfumería.

ANTECEDENTES

En la literatura, por ejemplo en la patente US 5.276.211 se describen diversos éteres bicíclicos derivados de canfolenal sustituidos con un grupo fenilo o con un grupo alquilo(C₁-C₂) fenil-sustituido que tienen olor a sudoración, a animal, a ámbar (o a madera).

- 10 En un artículo (Narula, Perfumer & Flavourist, 2003, pp. 62 a 73) se mencionan éteres bicíclicos derivados de canfolenal sustituidos con un grupo etilo, fenilo, bencilo, *n*-propilo o etilo en posición 2. La solicitante no conoce que ningún otro éter bicíclico derivado de canfolenal sustituido con alquilo o alquenilo haya sido descrito o reivindicado por ser un buen odorante. Además, todos los procesos para preparar éteres bicíclicos derivados de canfolenal descritos en la literatura conducen a combinaciones de derivados, obteniéndose estos éteres bicíclicos en forma de una mezcla de isómeros. La solicitante no conoce ningún proceso que permita la síntesis selectiva de un isómero bicíclico.

PROBLEMA A RESOLVER

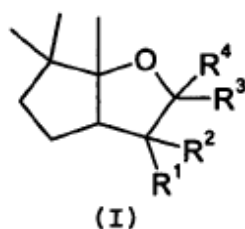
En vista de las desventajas del estado anterior de la técnica, la Solicitante se ha centrado en un proceso para preparar nuevos éteres bicíclicos sustituidos con alquilo o alquenilo derivados de canfolenal.

- 20 La necesidad de nuevos compuestos es de gran importancia en el desarrollo de la industria perfumera, que recientemente se ha enfrentado a unos requisitos de reglamentación internacional más estrictos en cuanto al uso de determinados materiales, así como a aspectos de importancia medioambiental y a demandas por parte de los clientes de un mayor rendimiento. Por consiguiente, un objeto de la invención es proporcionar nuevos compuestos fragantes y medios para producir selectivamente estos compuestos, en particular como un único derivado.

- 25 En otras palabras, un objeto de la presente invención es proporcionar nuevos compuestos fragantes y métodos para producir estos compuestos.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de fórmula (I)



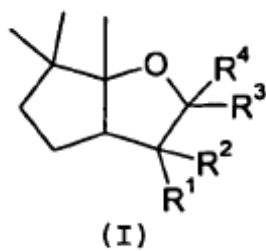
donde

- 30 R¹, R², R³ y R⁴ son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C₁-C₆) o alquenilo(C₂-C₆) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido,

con la condición de que, cuando R¹, R² y R³ son en cada caso un átomo de hidrógeno, R⁴ no es un grupo alquilo(C₁-C₆) o alquenilo(C₂-C₆) lineal o ramificado sustituido con fenilo; y

- 35 con la condición de que el compuesto de fórmula (I) no sea 6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano, 6,6,6a-trimetil-2-etil-hexahidro-ciclopenta[b]furano, 6,6,6a-trimetil-2-propil-hexahidro-ciclopenta[b]furano ni 3-metil-3-(6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furan-2-il)butanona.

La invención también se refiere a un método para la preparación de los compuestos de fórmula (I)



donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C_1-C_6) o alqueno(C_2-C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido;

y a productos intermedios o subproductos obtenidos mediante tal método.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

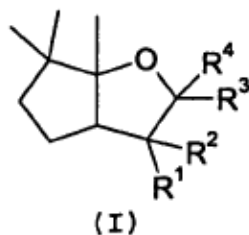
Tal como se ha indicado más arriba, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I), donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C_1-C_6) o alqueno(C_2-C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido, con la condición de que, cuando R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno, R^4 no es un grupo alquilo(C_1-C_6) o alqueno(C_2-C_6) lineal o ramificado sustituido con fenilo y con la condición de que el compuesto de fórmula (I) no sea 6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano, 6,6,6a-trimetil-2-etil-hexahidro-ciclopenta[b]furano, 6,6,6a-trimetil-2-propil-hexahidro-ciclopenta[b]furano ni 3-metil-3-(6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]-furan-2-il)butanona.

Los sustituyentes adecuados para los grupos alquilo o alqueno incluyen hidroxilo, grupos amino, grupos arilo tales como fenilo, toliilo (por ejemplo *p*-tolilo u *o*-tolilo), *p*-metoxifenilo, grupos heterocicloalquilo tales como pirolidinilo, tetrahydrofuranilo y tetrahydropiranilo, grupos heteroarilo tales como piridinilo, furanilo y piranilo, grupos O-alquilo tales como metoxi, etoxi, *i*-propoxi, fenoxi.

Compuestos preferentes de fórmula (I) son aquellos donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, *i*-pentilo, *t*-amilo, 1-etilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, *n*-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo opcionalmente sustituidos; o un grupo vinilo, 1-propenilo, 1-*i*-propenilo, 2-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo o 2,4-pentadienilo opcionalmente sustituidos, con la condición de que, tal como se ha mencionado anteriormente, cuando R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno, R^4 no es un grupo alquilo(C_1-C_6) o alqueno(C_2-C_6) lineal o ramificado sustituido con fenilo. De forma especialmente preferente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo, vinilo o propenilo opcionalmente sustituido, con la condición de que, cuando R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno, R^4 no está sustituido con fenilo. De forma todavía más preferente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo etilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo o vinilo opcionalmente sustituido, con la condición de que, cuando R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno, R^4 no está sustituido con fenilo.

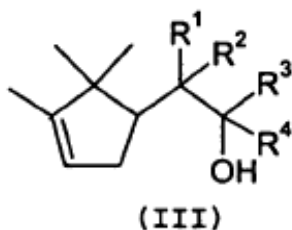
Compuestos particularmente preferentes de fórmula (I) son aquellos donde R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno y R^4 es un grupo alquilo(C_1-C_6) o alqueno(C_2-C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido, tal como un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, *i*-pentilo, *t*-amilo, 1-etilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, *n*-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo opcionalmente sustituido; o un grupo vinilo, 1-propenilo, 1-*i*-propenilo, 2-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo o 2,4-pentadienilo opcionalmente sustituido, con la condición de que el sustituyente opcional no sea un grupo fenilo. De forma especialmente preferente, R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno y R^4 es un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo, vinilo o propenilo opcionalmente sustituido, con la condición de que R^4 no esté sustituido con fenilo. De forma todavía más preferente, R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno y R^4 es un grupo etilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo o vinilo opcionalmente sustituido, con la condición de que R^4 no esté sustituido con fenilo.

La invención también se refiere a un método para preparar un compuesto de fórmula general (I)



donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C_1-C_6) o alqueni(C_2-C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido;

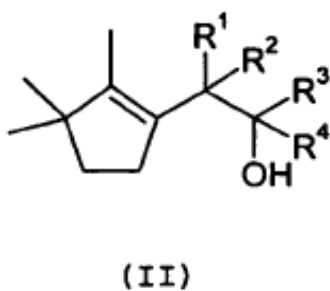
consistiendo dicho método en someter a reacción un compuesto de fórmula (III)



5

donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen el significado definido en relación con la fórmula (I),

con ácido fosfórico, preferentemente con ácido fosfórico concentrado, en un disolvente orgánico, para obtener una mezcla que comprende un compuesto de fórmula (I) y un compuesto de fórmula (II)

10 donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen el significado definido en relación con la fórmula (I).

Sustituyentes adecuados para los grupos alquilo o alqueni son los citados anteriormente en relación con los compuestos de fórmula (I).

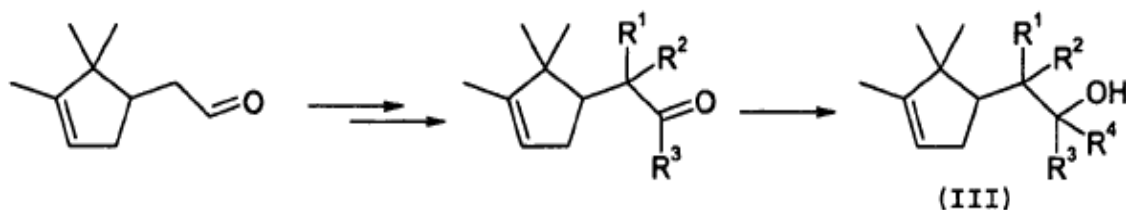
15 Compuestos preferentes de fórmula (I) obtenidos de acuerdo con el método de la invención son aquellos donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, *i*-pentilo, *t*-amilo, 1-etilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, *n*-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metil-pentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo opcionalmente sustituido, o un grupo vinilo, 1-propenilo, 1-*i*-propenilo, 2-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo o 2,4-pentadienilo opcionalmente sustituido. De forma especialmente preferente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo, vinilo o propenilo opcionalmente sustituido, con la condición de que, cuando R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno, R^4 no está sustituido con fenilo. De forma todavía más preferente, R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno y R^4 es un grupo etilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo o vinilo opcionalmente sustituido, con la condición de que, cuando R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno, R^4 no está sustituido con fenilo.

25 Compuestos particularmente preferentes de fórmula (I) obtenidos de acuerdo con el método de la invención son aquellos donde R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno y R^4 es un grupo alquilo(C_1-C_6) o alqueni(C_2-C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido, tal como un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, *i*-pentilo, *t*-amilo, 1-etilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, *n*-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, o

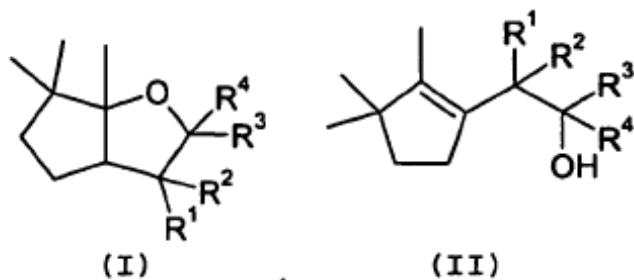
30

- un grupo vinilo, 1-propenilo, 1-*i*-propenilo, 2-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo o 2,4-pentadienilo opcionalmente sustituido. Preferentemente, el sustituyente opcional no es un grupo fenilo. De forma especialmente preferente, R¹, R² y R³ son en cada caso un átomo de hidrógeno y R⁴ es un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo, vinilo o propenilo
- 5 opcionalmente sustituido, con la condición de que R⁴ no esté sustituido con fenilo. De forma todavía más preferente, R¹, R² y R³ son en cada caso un átomo de hidrógeno y R⁴ es un grupo etilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo o vinilo opcionalmente sustituido, con la condición de que R⁴ no esté sustituido con fenilo.
- La reacción del compuesto de fórmula (III) con ácido fosfórico se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura entre temperatura ambiente y la temperatura de reflujo del disolvente, preferentemente de 50°C a 80°C y de forma
- 10 especialmente preferente de 70°C a 80°C.
- El disolvente orgánico se puede seleccionar de entre el grupo que comprende tolueno, xileno, trimetilbenceno, ciclohexano y metilciclohexano. De acuerdo con una realización preferente, el disolvente orgánico es tolueno.
- La relación entre el compuesto (I) y el compuesto (II) depende, entre otras cosas, de la temperatura de reacción. Por ejemplo, cuando se utiliza tolueno como disolvente orgánico, la relación es de 20:80 a una temperatura de 80°C y de
- 15 50:50 a 110°C (reflujo).
- El ácido fosfórico se utiliza ventajosamente en una cantidad del 1 al 10% en peso del compuesto (III), preferentemente del 2 al 5% en peso del compuesto (III). En una realización particularmente preferente, el ácido fosfórico es ácido fosfórico concentrado.
- El compuesto de fórmula (II) se puede separar del compuesto de fórmula (I) mediante cualquier técnica adecuada conocida, por ejemplo por destilación, HPLC o cromatografía en columna de gel de sílice.
- 20 La ventaja principal del método de la invención es que el producto secundario, esto es el compuesto de fórmula (II), se puede transformar fácilmente en el compuesto correspondiente de fórmula (I). La transformación del compuesto (II) en el compuesto (I) se lleva a cabo sometiendo a reacción el compuesto (II) con ácido trifluorometanosulfónico en un disolvente orgánico.
- 25 Por tanto, de acuerdo con una variante ventajosa del método de la invención, el método de la invención comprende la reacción del compuesto de fórmula (II) con ácido trifluorometanosulfónico (ácido triflico). De este modo se pueden sintetizar selectivamente los compuestos de fórmula (I).
- La reacción con ácido trifluorometanosulfónico se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura de entre aproximadamente temperatura ambiente y la temperatura de reflujo del disolvente, preferentemente a una temperatura
- 30 de 50°C a 80°C y de forma especialmente preferente de 70°C a 80°C.
- De acuerdo con una variante ventajosa del método de la invención, la transformación se puede llevar a cabo bien como una reacción en un solo recipiente, es decir, el ácido trifluorometanosulfónico se añade directamente a la mezcla de reacción obtenida por reacción del compuesto de fórmula (III) con ácido fosfórico tal como se ha descrito anteriormente, o bien después de separar el compuesto de fórmula (II) del compuesto de fórmula (I) (reacción en dos recipientes).
- 35 Si la transformación del compuesto (I) en el compuesto (II) se lleva a cabo como una reacción en un solo recipiente, las condiciones con respecto a la temperatura y el disolvente son las arriba indicadas.
- La cantidad de ácido trifluorometanosulfónico utilizado oscila ventajosamente entre el 0,5 y el 5% en peso del compuesto (III), preferentemente entre el 0,7 y el 3% en peso del compuesto (III) y de forma especialmente preferente entre el 1 y el 2% en peso del compuesto (III).
- 40 Cuando el compuesto de fórmula (II) se separa de la mezcla de reacción antes de su transformación en el compuesto correspondiente de fórmula (I) (reacción en dos recipientes), la separación se puede llevar a cabo mediante cualquier técnica adecuada conocida, por ejemplo por destilación, HPLC o cromatografía en columna de gel de sílice.
- El disolvente orgánico utilizado en la reacción en dos recipientes se selecciona de entre el grupo que comprende tolueno, xileno, trimetilbenceno, ciclohexano y metilciclohexano. De acuerdo con una realización preferente, el
- 45 disolvente orgánico es tolueno.
- En el caso de la reacción en dos recipientes, la transformación se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura de entre aproximadamente temperatura ambiente y la temperatura de reflujo del disolvente, preferentemente a una temperatura de 50°C a 80°C y de forma especialmente preferente de 70°C a 80°C.
- En la reacción en dos recipientes, el ácido trifluorometanosulfónico se utiliza ventajosamente en una cantidad entre el
- 50 0,5 y el 5% en peso del compuesto (II), preferentemente entre el 0,7 y el 3% en peso del compuesto (II) y de forma especialmente preferente entre el 1 y el 2% en peso del compuesto (II).
- El compuesto inicial del método de la invención, es decir, el compuesto de fórmula (III), se puede preparar fácilmente mediante condensación de un reactivo organometálico apropiadamente sustituido (por ejemplo un reactivo de Grignard)

con compuestos derivados de canfolenal (preparados de acuerdo con procedimientos conocidos por el especialista en la materia).



- 5 La invención también se refiere a los compuestos de fórmula (II), donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C_1-C_6) o alquenilo(C_2-C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido, con la condición de que, cuando R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno, R^4 no es un grupo alquilo(C_1-C_6) o alquenilo(C_2-C_6) lineal o ramificado sustituido con fenilo; y con la condición de que el compuesto de fórmula (II) no sea 2-(2,3,3-trimetil-ciclopent-1-enil)etanol, 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-butanol ni 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-3-penten-2-ol.
- 10 Otro objeto de la invención es una composición fragante que contiene al menos un compuesto de fórmula (I) o de fórmula (II)



- 15 donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C_1-C_6) o alquenilo(C_2-C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido, con la condición de que, cuando R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno, R^4 no es un grupo alquilo(C_1-C_6) o alquenilo(C_2-C_6) lineal o ramificado sustituido con fenilo; y con la condición de que el compuesto de fórmula (I) no sea 6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano, 6,6,6a-trimetil-2-etil-hexahidro-ciclopenta[b]furano ni 6,6,6a-trimetil-2-propil-hexahidro-ciclopenta[b]furano y de que el compuesto de fórmula (II) no sea 2-(2,3,3-trimetil-ciclopent-1-enil)etanol, 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-butanol ni 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-3-penten-2-ol.
- 20 La presente invención incluye cualquier composición que comprenda uno o más isómeros de un compuesto de fórmula (I) y/o de un compuesto de fórmula (II). De acuerdo con una realización preferente, la invención se refiere a una composición que comprende al menos dos o tres isómeros de un compuesto de fórmula (I) y/o de un compuesto de fórmula (II).

- 25 La composición fragante de la invención puede comprender adicionalmente otros ingredientes de perfume, disolventes, aditivos o fijadores utilizados comúnmente y que el experto en la materia puede elegir en función del efecto deseado y de la naturaleza del producto a perfumar.

- 30 Otro objeto de la invención es la utilización de un compuesto de fórmula (I) o de fórmula (II), donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C_1-C_6) o alquenilo(C_2-C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido, o de una composición fragante tal como se ha descrito anteriormente, en el campo de la perfumería, para la preparación de bases y concentrados perfumados, fragancias, perfumes; composiciones tópicas; composiciones cosméticas, por ejemplo cremas faciales y corporales, leches limpiadoras, tratamientos faciales, polvos de talco, aceites para el pelo, champús, lociones capilares, aceites y sales de baño, geles de ducha y baño, jabones, antitranspirantes y desodorantes corporales, cremas y lociones para antes del afeitado, para durante y para después del afeitado, cremas, dentífricos, colutorios, pomadas; y productos de limpieza como suavizantes, detergentes, desodorizadores de aire y materiales de limpieza doméstica.
- 35

- La invención también se refiere a la utilización de un compuesto de fórmula (I) o de fórmula (II), donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C_1-C_6) o alquenilo(C_2-C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido, o de una composición fragante tal como se ha descrito anteriormente, como agente enmascarador de olores, por ejemplo en composiciones farmacéuticas o cosméticas.

- 40 La invención también prevé el uso de un compuesto de fórmula (I) o de fórmula (II), donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C_1-C_6) o alquenilo(C_2-C_6) lineal o ramificado y

opcionalmente sustituido, o de una composición fragante tal como se ha descrito anteriormente, en combinación con otros ingredientes perfumados, disolventes o aditivos o fijadores.

- 5 Los compuestos de la invención se pueden utilizar en una concentración de entre el 0,001% y el 99% en peso, preferentemente de entre el 0,1% y el 50% en peso, de forma especialmente preferente de entre el 0,1% y el 30% en peso. Los expertos en la materia saben que estos valores dependen de la naturaleza de la composición/artículo a perfumar, de la intensidad deseada del perfume y de la naturaleza de los otros ingredientes presentes en dicha composición o artículo. De acuerdo con una realización preferente de la invención, los compuestos se utilizan en una cantidad olfativamente eficaz.

DEFINICIONES

- 10 Tal como se utilizan aquí, los términos “fragancia” y “fragante” se emplean de manera intercambiable siempre que se haga referencia a un compuesto o una mezcla de compuestos destinados a estimular agradablemente el sentido del olfato.

Tal como se utiliza aquí, el concepto “cantidad olfativamente eficaz” se refiere al nivel o a la cantidad de compuestos fragantes presentes en un material, gracias a la cual el compuesto incorporado tiene un efecto sensorial.

- 15 El término “enmascarador” significa que reduce o elimina la percepción de mal olor generada por una o más moléculas que forman parte de la composición de un producto.

En la presente invención, el concepto “alquilo” o “grupo alquilo” se refiere a cualquier cadena de hidrocarburo saturado lineal o ramificada que tenga preferentemente 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono y que se designa aquí como grupo alquilo(C₁-C₆), por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, t-butilo, pentilo o hexilo.

- 20 En la presente invención, el concepto “alqueno” o “grupo alqueno” se refiere a cualquier cadena de hidrocarburo mono- o poliinsaturado lineal o ramificada que tenga preferentemente 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono y que se designa aquí como grupo alqueno(C₂-C₆), por ejemplo etenilo (vinilo), propenilo, butenilo, pentenilo o hexenilo.

- 25 En la presente invención, el término “isómero” se refiere a moléculas que tienen la misma fórmula química, lo que significa la misma cantidad y los mismos tipos de átomos, pero en las cuales los átomos están dispuestos de forma diferente. El término “isómero” incluye isómeros geométricos, isómeros ópticos y estereoisómeros.

Tal como se utiliza aquí, el concepto “temperatura ambiente” se refiere a una temperatura de 18°C a 25°C.

Ejemplo 1:

Preparación de 2-isobutil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano y 4-metil-1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-pentan-2-ol

- 30 Una solución de 4-etil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)-2-pentanol (obtenido a partir de canfolenal y bromuro de 2-metilpropil-magnesio) en tolueno se calienta a reflujo con un 3% en peso de ácido fosfórico concentrado hasta completar la reacción. Después de enfriamiento, la mezcla de reacción se lava con una disolución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y con salmuera. Después, la capa orgánica se seca sobre sulfato de magnesio y se filtra y se evaporan los disolventes.

- 35 Los compuestos simples se obtienen mediante destilación de una mezcla (50:50) de 2-isobutil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano y de 4-metil-1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-pentanol.

2-isobutil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano

Obtenido como una relación (87:13) de isómeros.

- 40 Menta, grosella negra (notas de brotes de grosella negra), olor a tierra con notas de sudación, reminiscencia de aceite esencial de *bucchu*.

Punto de ebullición = 35°C/0,4 torr - 94°C/6 torr.

Isómero principal:

- 45 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0,81 (t, 3H), 0,88 (d, 3H, J = 6,4 Hz), 0,89 (d, 3H, J = 6,4 Hz), 0,99 (s, 3H), 1,07 (s, 3H), 1,05-1,4 (m, 3H), 1,4-1,78 (m, 5H), 1,78-2,1 (m, 1H), 2,25-2,44 (m, 1H), 3,89 (dt, 1H, J = 6,3 Hz, J = 12,0 Hz).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 20,81, 22,17, 22,83, 23,10, 25,37, 25,83, 29,44, 40,41, 40,97, 46,39, 46,46, 47,69, 78,49, 94,26.

Isómero secundario:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, datos seleccionados): δ 0,98 (s, 3H), 1,05 (s, 3H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 18,15, 22,16, 22,93, 23,23, 24,48, 25,73, 31,25, 38,43, 42,07, 44,72, 45,20, 47,94, 75,98, 94,06.

IR (película, cm⁻¹): 896w, 1010m, 1073m, 1092m, 1118m, 1368m, 1383m, 1444m, 1465m, 2870s, 2954s.

5 4-metil-1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-pentanol

Ligero olor a madera.

Punto de ebullición = 65°C/0,4 torr.

10 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0,89 (d, 1H, J = 3,0 Hz), 0,93 (d, 1H, J = 3,1 Hz), 0,97 (s, 3H), 0,99 (s, 3H), 1,20 (ddd, 1H, J = 4,1 Hz, J = 8,8 Hz, J = 13,7 Hz), 1,41 (ddd, 1H, J = 5,3 Hz, J = 8,8 Hz, J = 16,9 Hz), 1,53 (t, 3H, J = 1,9 Hz), 1,57-1,68 (m, 2H), 1,68-1,95 (m, 1H), 2,0-2,4 (m, 4H), 3,76 (qd, 1H, J = 4,4 Hz, J = 12,9 Hz).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 9,62, 22,11, 23,49, 24,77, 26,16, 26,78, 32,92, 37,86, 38,86, 46,29, 47,0, 67,82, 129,93, 143,21.

IR (película, cm⁻¹): 1019w, 1074m, 1360m, 1383w, 1464m, 2843m, 2867m, 2932s, 2955s, 3360m ancho.

MS (EI, intensidad (%)): 210(M+, 3), 195(1), 177(4), 109(100), 69(12), 43(12), 41(12).

15 **Ejemplo 2:**

Preparación de 2-isobutil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b] furano a partir de 4-metil-1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-pentanol

20 Una solución de 4-metil-1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-pentanol en tolueno se calienta a 80°C y se añade un 1% en peso de ácido trifílico. Una vez completa la reacción, la mezcla de reacción se enfría y se lava con una disolución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y con salmuera. Después, la capa orgánica se seca sobre sulfato de magnesio y se filtra y se evaporan los disolventes. El 2-isobutil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano crudo se purifica por destilación.

Ejemplo 3:

Preparación "en un solo recipiente" de 2-isobutil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano

25 Una solución de 4-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)-2-pentanol (obtenido a partir de canfolenal y bromuro de 2-metilpropil-magnesio) se calienta en tolueno con un 3% en peso de ácido fosfórico a 80°C hasta que el 4-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)-2-pentanol se convierte por completo en 4-metil-1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-pentanol. Después de enfriar la solución a temperatura ambiente, se añade un 1% en peso de ácido trifílico y la mezcla de reacción se agita hasta que el 4-metil-1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-pentanol se convierte en 2-isobutil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano.

Una vez completa la reacción, el procesamiento se lleva a cabo de acuerdo con el Ejemplo 2.

Ejemplo 4:

Preparación de 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-3-buten-2-ol

35 Una solución de 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)-3-buten-2-ol (obtenido a partir de canfolenal y bromuro de vinil-magnesio) se calienta en tolueno con un 3% en peso de ácido fosfórico concentrado a 80°C hasta que se completa la reacción. Después de enfriar, la mezcla de reacción se lava con una disolución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y con salmuera. Después, la capa orgánica se seca sobre sulfato de magnesio y se filtra y se evaporan los disolventes.

40 El producto crudo consiste en una mezcla (20:80) de 6,6,6a-trimetil-2-vinil-hexahidro-ciclopenta[b]furano y 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-3-buten-2-ol.

1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-3-buten-2-ol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0,97 (s, 3H), 0,99 (s, 3H), 1,0-1,4 (m, 1H), 1,4-1,6 (m, 3H), 1,6-2 (m, 2H), 2,0-2,4 (m, 3H), 4,2 (m, 1H), 5,09 (td, 1H, J = 1,5 Hz, J = 10,4 Hz), 5,24 (td, 1H, J = 1,5 Hz, J = 17,2 Hz), 5,87 (ddd, 1H, J = 5,8 Hz, J = 10,4 Hz, J = 17,2 Hz).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 9,63, 26,22, 26,65, 32,96, 37,15, 38,84, 46,95, 71,09, 114,26, 137,81, 140,66, 143,36.

MS (EI, intensidad (%)): 180(M+, 4), 165(12), 147(11), 124(17), 123(68), 109(92), 95(18), 93(20), 91(24), 81(100), 79(23), 77(21), 67(38), 57(36), 55(33), 43(15), 41(28), 39(15).

5 Ejemplo 5:

Preparación de 6,6,6a-trimetil-2-vinil-hexahidro-ciclopenta[b]furano

El 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-3-buten-2-ol obtenido en el Ejemplo 4 se convierte en 6,6,6a-trimetil-2-vinil-hexahidro-ciclopenta[b]furano según el Ejemplo 2.

6,6,6a-trimetil-2-vinil-hexahidro-ciclopenta[b]furano

10 Obtenido en una relación de isómeros (80:20).

Olor a madera, alcanfor.

Punto de ebullición = 65°C/5 torr.

Isómero principal:

15 **¹H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ 0,83 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 1,08-1,47 (m, 2H), 1,12 (s, 3H), 1,47-1,75 (m, 1H), 1,75-2,5 (m, 4H), 4,28 (dd, 1H, J = 7,0 Hz, J = 16,6 Hz), 5,05 (ddd, 1H, J = 0,8 Hz, J = 1,8 Hz, J = 10,1 Hz), 5,21 (ddd, 1H, J = 0,9 Hz, J = 1,8 Hz, J = 17,1 Hz), 5,79 (ddd, 1H, J = 7,2 Hz, J = 10,1 Hz, J = 17,2 Hz).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 20,36, 22,12, 25,38, 29,09, 40,13, 41,08, 46,39, 47,84, 81,44, 95,61, 115,32, 140,55.

Isómero secundario (datos seleccionados):

20 **¹H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ 0,89 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 1,1 (s, 3H), 2,5-2,7 (m, 1H), 4,3 (m, 1H), 5,04 (ddd, 1H, J = 1,1 Hz, J = 1,8 Hz, J = 10,3 Hz), 5,23 (ddd, 1H, J = 1,3 Hz, J = 1,8 Hz, J = 17,2 Hz), 5,87 (ddd, 1H, J = 6,6 Hz, J = 10,4 Hz, J = 17 Hz).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 18,25, 22,23, 24,63, 30,84, 38,4, 42,11, 44,86, 48,15, 78,71, 95,16, 114,44, 139,42.

25 Ejemplo 6:

Preparación "en un solo recipiente" de 6,6,6a-trimetil-2-vinil-hexahidro-ciclopenta[b]furano

Se preparó un 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)-3-buten-2-ol (obtenido a partir de canfolenal y bromuro de vinil-magnesio) de acuerdo con el Ejemplo 3, utilizando un 5% en peso de ácido fosfórico y un 2% en peso de ácido trifílico.

Ejemplo 7:

30 Preparación de 2-etil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano y 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-butanol

Los compuestos simples se obtuvieron mediante destilación de una mezcla (50:50) preparada, mediante bromuro de etil-magnesio con canfolenal, según el Ejemplo 1.

2-etil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano

35 2 isómeros en una relación (85:15), intenso olor a alcanfor, notas verdes, animal y casis, reminiscencia de aceite esencial de *bucchu*.

Punto de ebullición = 65°C/5 torr.

Isómero principal:

40 **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ 0,82 (s, 3H), 0,87 (t, 3H, J = 7,5 Hz), 1,0 (s, 3H), 1,09 (s, 3H), 1,17-1,25 (m, 1H), 1,32 (dd, 1H, J = 8,2 Hz, J = 12,1 Hz), 1,40 (td, 1H, J = 7,4 Hz, J = 13,2 Hz), 1,55-1,78 (m, 4H), 1,97 (m, 1H), 2,37 (m, 1H), 3,79 (td, 1H, J = 5,3 Hz, J = 12,4 Hz).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 10,09, 20,61, 22,15, 25,39, 29,41, 29,46, 39,69, 40,35, 46,4, 47,68, 81,46, 94,56.

Monómero secundario:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, datos seleccionados): δ 0,89 (t, 1H, J = 7,6 Hz), 2,29-2,33 (m, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 10,09, 18,17, 22,15, 24,52, 28,50, 31,21, 38,50, 40,80, 44,82, 47,84, 78,79, 94,38.

IR (película, cm⁻¹): 985m, 1079m, 1117m, 1368m, 1383m, 1453m, 1465m, 2870s, 2959s.

MS (EI, intensidad (%)): 182 (21), 167(2), 153(2), 126(9), 125(100), 112(10), 111(6), 109(8), 83(9), 81(5), 71(8), 69(8), 55(18), 43(37), 41(20).

1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-butanol

Olor a madera, alcanfor, con notas de moho.

Punto de ebullición = 91-92°C/5 torr.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0,93-1,0 (m, 3H), 1,35-1,51 (m, 2H), 1,53 (s, 3H), 1,55-1,68 (m, 3H), 2,10-2,23 (m, 2H), 2,23-2,32 (m, 1H), 3,57-3,65 (m, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 9,59, 10,06, 26,18, 26,74, 29,72, 32,90, 36,88, 38,85, 46,97, 71,15, 129,95, 143,07.

IR (película, cm⁻¹): 971m, 1114m, 1359w, 1460m, 2865m, 3031s, 3058s, 3383m ancho.

MS (EI, intensidad (%)): 182(M+, 8), 167(9), 149(8), 109(100), 59(11).

15 **Ejemplo 8:**

Preparación de 2-etil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano a partir de 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-butanol

El 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-butanol se convirtió en 2-etil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano de acuerdo con el Ejemplo 2.

20 **Ejemplo 9:**

Preparación de 2-sec-butil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano

El 2-sec-butil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano se preparó a partir de 3-metil-1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)-2-pentanol (obtenido a partir de canfolenal y bromuro de 1-metilpropil-magnesio) de acuerdo con el Ejemplo 3, utilizando un 3% en peso de ácido fosfórico, a 100°C en tolueno, y después un 1% en peso de ácido triflico a 80°C.

25 Se obtuvo en una relación de isómeros 45:45:5.

Grosella negra, efecto de brotes de grosella negra, alcanfor, citral.

Punto de ebullición = 96-98°C/8 torr.

Isómeros principales:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0,76-0,9 (m, 3H), 0,82 (s, 3H), 0,90 (d, 1H, J = 6,7 Hz), 0,99 (s, 3H), 1,05 & 1,06 (s, 3H), 1,1-1,35 (m, 2H), 1,35-1,65 (m, 4H), 1,65-1,85 (m, 2H), 1,85-2,1 (m, 1H), 2,27-2,41 (m, 1H), 3,66 (td, 1H, J = 5,5 Hz, J = 11,1 Hz).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 11,55 & 11,64, 14,13 & 15,62, 20,32, 22,16, 25,06 & 26,73, 25,41, 29,49, 36,68 & 37,09, 39,79, 40,49, 47,43 & 47,48, 84,12 & 84,42, 93,91 & 94,07.

Isómeros secundarios:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, datos seleccionados): δ 1,02 & 1,03 (s, 3H), 3,47 (m, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, datos seleccionados): δ 81,09 & 81,5.

IR (película, cm⁻¹): 896w, 1009m, 1077s, 1118m, 1370m, 1382m, 1458m, 1464m, 2873s, 2960s.

35

Ejemplo 10:**Preparación de 2-butil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano**

El 2-butil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano se preparó a partir de 1-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)-2-hexanol, 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-hexanol (obtenido a partir de canfolenal y butil-litio) de acuerdo con el Ejemplo 3.

Se obtuvo en una relación de isómeros 90:10.

5 Grosella negra, brotes de grosella negra, bayas rojas.

Punto de ebullición = 93-94°C/7 torr.

Isómero principal:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0,81 (s, 3H), 0,82-0,94 (m, 3H), 1,0 (s, 3H), 1,08 (s, 3H), 1,10-1,45 (m, 6H), 1,5-1,8 (m, 4H), 1,8-2,1 (m, 2H), 2,3-2,45 (m, 1H), 3,82 (m, J = 5,9 Hz, J = 12,2 Hz).

10 ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 14,05, 20,68, 22,146, 22,88, 25,376, 28,32, 29,40, 36,72, 40,35 (2C), 46,38, 47,71, 80,27, 94,42.

Isómero secundario:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, datos seleccionados): δ 3,55-3,75 (m, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, datos seleccionados): δ 46,98, 47,90, 77,61, 94,23.

15 IR (película, cm⁻¹): 899w, 1010m, 1074m, 1090m, 1117m, 1368m, 1382m, 1458m, 1464m, 2868s, 2936s, 2956s.

Ejemplo 11:**Composición de fragancia que contiene 2-etil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano**

Se preparó un tipo de grosella negra tal como se describe partir de los siguientes ingredientes:

| Ingrediente | Acorde 1 | Acorde 2 | Acorde 3 | Acorde 4 |
|--|----------|----------|----------|----------|
| DIMETIOCTANOL | 15 | 15 | 15 | 15 |
| DYNASCONE® 10 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| JASMOLACTONE | 10 | 10 | 10 | 10 |
| METIL DIHIDRO JASMONATO | 120 | 120 | 120 | 120 |
| NEROL | 20 | 20 | 20 | 20 |
| ÓXIDO DE ROSA 10% DPG | 40 | 40 | 40 | 40 |
| FURANONA DE FRESA 30% Alc. | 15 | 15 | 15 | 15 |
| TRIPLAL® | 15 | 15 | 15 | 15 |
| VELOUTONE® | 20 | 20 | 20 | 20 |
| DIPROPILEN GLICOL | 725 | 715 | 675 | 625 |
| 2-etil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano | - | 10 | 50 | 100 |

20

Estas 4 composiciones que contenían diferentes cantidades del éter bicíclico se utilizaron en un gel de ducha a la dilución usual, conocida por los especialistas, y las muestras que contenían el compuesto de fórmula (I) tenían una nota metálica verde.

Ejemplo 12:**Composición de fragancia que contiene 2-etil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano o 2-isobutil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano**

5 A un acorde de tipo grosella negra, preparado tal como se describe a partir de los siguientes ingredientes (columna 2), se añade 2-etil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano (columna 3) o 2-isobutil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano (columna 4). Las 2 composiciones nuevas se comparan con la principal para evaluar el impacto del ingrediente añadido.

| | Acorde 1 | Acorde 2 | Acorde 3 | Acorde 4 | Acorde 5 |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| ESENCIA DE TERESENTINA | 105 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| BETA-PINENO | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| TERPENOS NARANJA BRESIL | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| ACETATO DE HEXILO | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| LINALOOL | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| VERDOX | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| VERTENEX | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| TERPINEOL | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| ACETATO DE TERPENILO | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| CIS-3-HEXENOL | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| TRIPLAL | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| CITRONELLOL | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| ALDEHÍDO HEXILCINÁMICO | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| DIHIDROJASMONATO DE METILO | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| VAINILLINA | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ALCOHOL FENILETÍLICO | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| GERANIOL | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| ALDEHÍDO C14 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| GAMMA-DECALACTONA | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ACETATO DE BENCILO | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| BETA IONONA | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| FRAMBINONA | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| FRUCTONA | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| EUCALIPTOL | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| DIHYDROFLORIFFONE | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ETIL MALTOL 5% ALCOHOL BENCÍLICO | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| DULCINYL | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| DPG | 333 | 313 | 303 | 303 | 303 |
| 2-etil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano | - | 20 | - | - | - |

ES 2 380 095 T3

| | Acorde 1 | Acorde 2 | Acorde 3 | Acorde 4 | Acorde 5 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| 2-sec-butil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano | - | - | 30 | - | - |
| 2-butil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano | - | - | - | 30 | - |
| 2-isobutil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano | - | - | - | - | 30 |

La adición de 2-etil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano a la composición realza el olor y la fuerza. Además provoca un efecto de *bucchu* fresco y chispeante, y se aumenta la nota a baya.

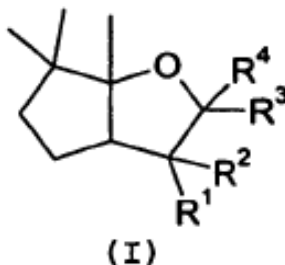
5 La adición de 2-sec-butil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano a la composición da fuerza al olor y aumenta la nota a frutos rojos. También realza las notas lactónicas y vainilla impartiendo un aspecto "gourmand".

La adición de 2-butil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano a la composición aumenta realmente la nota a bayas rojas, pero con una ligera disminución de la fuerza del olor. Sin embargo, de este modo el acorde 4 tiene una nota más duradera.

10 La adición de 2-isobutil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano a la composición da fuerza al olor y este acorde tiene ahora una nota a brotes de grosella negra muy fuerte.

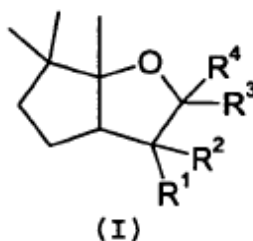
REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula general (I):



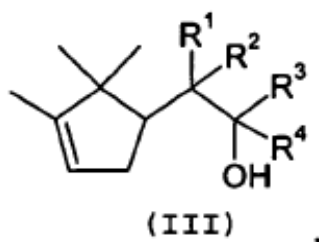
donde

- 5 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C_1 - C_6) o alqueni(C_2 - C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido,
- con la condición de que, cuando R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno, R^4 no es un grupo alquilo(C_1 - C_6) o alqueni(C_2 - C_6) lineal o ramificado sustituido con fenilo; y
- 10 con la condición de que el compuesto de fórmula (I) no sea 6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano, 6,6,6a-trimetil-2-etil-hexahidro-ciclopenta[b]-furano, 6,6,6a-trimetil-2-propil-hexahidro-ciclopenta[b]furano ni 3-metil-3-(6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furan-2-il)butanona.
- 15 2. Compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *s*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, *i*-pentilo, *t*-amilo, 1-etilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, *n*-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo opcionalmente sustituido, o un grupo vinilo, 1-propenilo, 1-*i*-propenilo, 2-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo o 2,4-pentadienilo opcionalmente sustituido, con la condición de que el sustituyente opcional no sea un grupo fenilo.
- 20 3. Compuesto según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno y R^4 es un grupo alquilo(C_1 - C_6) o alqueni(C_2 - C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido, con la condición de que el sustituyente opcional no es un grupo fenilo.
- 25 4. Compuesto de fórmula (I), seleccionado de entre el grupo consistente en 2-isobutil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano, 2-sec-butil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano, 2-butil-6,6,6a-trimetil-hexahidro-ciclopenta[b]furano, 6,6,6a-trimetil-2-vinil-hexahidro-ciclopenta[b]furano.
5. Método para preparar un compuesto de fórmula general (I):



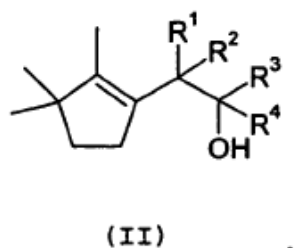
donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C_1 - C_6) o alqueni(C_2 - C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido,

- 30 consistiendo dicho método en someter a reacción un compuesto de fórmula (III):



donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen el significado definido para la fórmula (I),

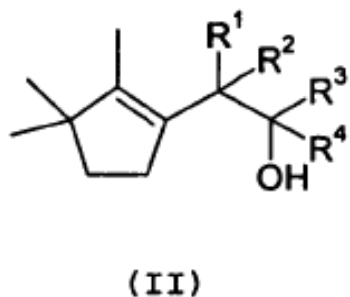
con ácido fosfórico, en un disolvente orgánico, para obtener una mezcla que comprende un compuesto de fórmula (I) y un compuesto de fórmula (II):



5

donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen el significado definido para la fórmula (I).

6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el disolvente se selecciona de entre el grupo que comprende tolueno, xileno, trimetilbenceno, ciclohexano y metilciclohexano.
7. Método según la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque el ácido fosfórico se utiliza en una cantidad del 1 al 10% en peso del compuesto (III).
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque adicionalmente comprende la reacción del compuesto de fórmula (II) con ácido trifluorometanosulfónico.
9. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque comprende, antes de la reacción con ácido trifluorometanosulfónico, la separación y purificación del compuesto de fórmula (II).
10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque el ácido trifluorometanosulfónico se utiliza en una cantidad del 0,5 al 2% en peso del compuesto (II).
11. Compuesto de fórmula general (II):



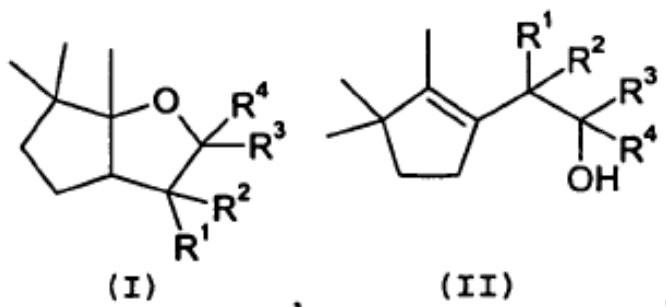
donde

- 20 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C_1-C_6) o alquenilo(C_2-C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido,

con la condición de que, cuando R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso un átomo de hidrógeno, R^4 no es un grupo alquilo(C_1-C_6) o alquenilo(C_2-C_6) lineal o ramificado sustituido con fenilo; y

con la condición de que el compuesto de fórmula (II) no sea 2-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)etanol, 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-2-butanol ni 1-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)-3-penten-2-ol.

12. Composición fragante que contiene al menos un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 11.
 13. Utilización de un compuesto de fórmula (I) o de fórmula (II):

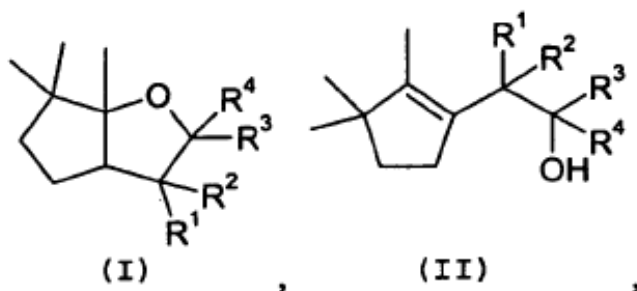


5

donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_6) o alqueno (C_2-C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido, o de una composición según la reivindicación 12, en el campo de la perfumería para la preparación de bases y concentrados perfumados, fragancias, perfumes; composiciones tópicas; composiciones cosméticas, por ejemplo cremas faciales y corporales, leches limpiadoras, tratamientos faciales, polvos de talco, aceites para el pelo, champús, lociones capilares, aceites y sales de baño, geles de ducha y baño, jabones, antitranspirantes y desodorantes corporales, cremas y lociones para antes del afeitado, para durante el afeitado y para después del afeitado, cremas, dentífricos, colutorios, pomadas; y productos de limpieza, como suavizantes, detergentes, desodorizadores de aire y materiales de limpieza doméstica.

10

- 15 14. Utilización de un compuesto de fórmula (I) o de fórmula (II):



donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_6) o alqueno (C_2-C_6) lineal o ramificado y opcionalmente sustituido, o de una composición según la reivindicación 12, como agente enmascarador de olores.