

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 931**

51 Int. Cl.:  
**C07D 317/70** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09771890 .2**  
96 Fecha de presentación: **29.06.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2315758**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.05.2011**

54 Título: **Derivados isolongifolanílicos adecuados como odorantes**

30 Prioridad:  
**01.07.2008 GB 0812006**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2012**

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

72 Inventor/es:  
**BAJGROWICZ, Jerzy, A. y**  
**FURNISS, Christopher**

74 Agente/Representante:  
**Durán Moya, Carlos**

ES 2 381 931 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 isolongifolanílicos adecuados como odorantes

5 La presente invención se refiere a derivados de 5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano que tienen notas de olor de ámbar y madera y a su utilización como odorantes. La presente invención se refiere además a un método para su producción y a composiciones de fragancia que los comprenden.

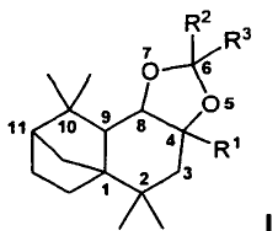
10 Todos los documentos EP 0 543 470, EP 0 669 308, EP 1 178 105 y WO 2007/030963 dan a conocer compuestos que tienen una estructura basada en el isolongifoleno.

15 En la perfumería moderna, las notas de ámbar juegan un papel decisivo. Forman la base de muchos perfumes y es difícil imaginar un perfume sin ninguna nota de madera o ámbar. De este modo, existe una demanda actual de nuevos compuestos que posean estas notas de olor.

20 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que algunos 5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecanos sustituidos constituyen odorantes de ámbar y madera muy potentes. Además, los compuestos poseen una sustantividad muy elevada (longevidad del olor) cuando se aplica sobre superficies animadas o inanimadas, tales como tejidos, pelos y piel.

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

25



30

en el que

35 R<sup>1</sup> se selecciona entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo; y  
R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo; o  
R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> juntos son un radical bivalente -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, en el que n es 2 ó 3;  
con la condición de que el número total de átomos de carbono del compuesto de fórmula I sea 20 o inferior, por  
ejemplo 16, 17, 18 ó 19 átomos de carbono.

40

45 Los compuestos de fórmula I comprenden varios centros quirales y, por lo tanto, pueden existir como una mezcla de estereoisómeros, o se pueden separar como formas isoméricamente puras. La separación de estereoisómeros se añade a la complejidad de la fabricación y purificación de estos compuestos y, por tanto, 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 métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, HPLC preparativa y GC, cristalización o síntesis estereoselectiva.

50 Entre los ejemplos no limitantes se encuentran compuestos de fórmula I, en los que la configuración relativa del sistema anular es (1R\*, 4S\*, 8R\*, 9S\*, 11R\*).

Además, entre los ejemplos no limitantes se encuentran compuestos de fórmula I, en los que R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo y R<sup>2</sup> es metilo y R<sup>3</sup> es hidrógeno.

55 Además, entre los ejemplos no limitantes se encuentran compuestos de fórmula I, en los que R<sup>1</sup> es hidrógeno, R<sup>2</sup> es metilo o etilo y R<sup>3</sup> es hidrógeno o metilo, y compuestos de fórmula I, en los que R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>2</sup> es metilo o etilo y R<sup>3</sup> es hidrógeno o metilo.

60 En realizaciones particulares son compuestos de fórmula I seleccionados de la lista que consiste en 2,2,6,6,10,10-hexametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (Ia); 6-etil-2,2,4,10,10-pentametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (Ib); 2,2,10,10-tetrametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (Ic); 2,2,6,10,10-pentametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (Id); 6-etil-2,2,10,10-tetrametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (Ie); 2,2,4,10,10-pentametil-5,7-dioxatetraciclo [9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (If);

2,2,4,6,10,10-hexametil-5,7-dioxatetraciclo [9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (**Ig**); y 2,2,4,6,6,10,10-heptametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (**Ih**).

5 Los compuestos de fórmula **I** se pueden utilizar solos, como mezclas de los mismos, o en combinación con un material base. Tal como se utiliza en la presente invención, el "material base" incluye todas las moléculas odorantes conocidas seleccionadas de la amplia gama de productos naturales y moléculas sintéticas disponibles actualmente, tales como aceites esenciales, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres y acetales, ésteres y lactonas, macrociclos y heterociclos y/o mezcladas con uno o más ingredientes o excipientes utilizados de manera convencional conjuntamente con odorantes en composiciones de fragancia, por ejemplo, materiales portadores y otros agentes auxiliares utilizados habitualmente en la técnica.

15 Tal como se utiliza en la presente invención, "composición de fragancia" significa cualquier composición que comprende, como mínimo, un compuesto de fórmula **I** y un material base, por ejemplo, un diluyente utilizado de manera convencional conjuntamente con odorantes, tales como dipropilenglicol (DPG), isopropilmiristato (IMP), trietilcitrate (TEC) y alcohol (por ejemplo, etanol).

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

- 20 - aceites esenciales y extractos, por ejemplo musgo de roble absoluto, aceite de albahaca, aceites de frutas, tales como aceite de bergamota y aceite de mandarina, aceite de mirto, aceite de palmarosa, aceite de pachulí, aceite de petitgrain, aceite de jazmín, aceite de rosa, aceite de sándalo, aceite de ajeno, aceite de lavanda o aceite ylang-ylang;
- 25 - alcoholes, por ejemplo alcohol cinámico, cis-3-hexenol, citronelol, Ebanol<sup>®</sup>, eugenol, farnesol, geraniol, Super Muguet<sup>®</sup>, linalool, mentol, nerol, alcohol fenilético, rodinol, Sandalore<sup>®</sup>, terpineol o Timberol<sup>®</sup>;
- 30 - aldehídos y cetonas, por ejemplo anisaldehído,  $\alpha$ -amilcinamaldehído, Georgywood<sup>®</sup>, hidroxicitronelal, Iso E<sup>®</sup> Super, Isoraldeine<sup>®</sup>, Hedione<sup>®</sup>, Lilial<sup>®</sup>, maltol, metil cedril cetona, metilionona, verbenona y vanilina;
- éteres y acetales, por ejemplo Ambrox<sup>®</sup>, geranil metil éter, óxido de rosa o Spirambrene<sup>®</sup>;
- ésteres y lactonas, por ejemplo acetato de bencilo, acetato de cedrilo,  $\gamma$ -decalactona, Helvetolide<sup>®</sup>,  $\gamma$ -undecalactona o acetato de vetivenilo;
- 35 - macrociclos, por ejemplo Ambrettolide, brasilato de etileno o Exaltolide<sup>®</sup>;
- heterociclos, por ejemplo isobutilquinolina.

40 Los compuestos según la fórmula **I** 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 para el cuidado del aire, productos del hogar, productos para lavar ropa, productos de cuidado corporal y cosméticos. Los compuestos se pueden utilizar en cantidades ampliamente variables, dependiendo de la aplicación específica y de la naturaleza y cantidad de otros ingredientes odorantes. 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 perfumería final en cantidades del 0,1 al 20 por ciento en peso, más preferentemente entre el 0,1 y el 5 por ciento en peso. Sin embargo, estos valores se proporcionan solamente a modo de ejemplo, dado que el perfumista experimentado también puede conseguir efectos o puede crear nuevos acordes con concentraciones inferiores o superiores.

55 Los compuestos, tal como se ha descrito anteriormente en la presente invención, se pueden utilizar en una base para un producto de consumo simplemente mediante la mezcla directa de un compuesto de fórmula **I**, una mezcla de los mismos o una composición de fragancia con la base del producto de consumo, o, en una etapa anterior, se pueden atrapar con un material de retención, por ejemplo, polímeros, cápsulas, microcápsulas y nanocápsulas, liposomas, formadores de película, absorbentes, tales como carbono o ceolitas, oligosacáridos cíclicos y mezclas de los mismos, o se pueden unir químicamente a sustratos, que están adaptados para liberar la molécula de fragancia después de la aplicación de un estímulo externo, tal como luz, una enzima, o similar, mezclándose a continuación con la base del producto de consumo.

60 De este modo, 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 fragancia, ya sea mezclando directamente el compuesto con la base del producto de consumo o mezclando una composición de

fragancia que comprende un compuesto de fórmula I, que a continuación se puede mezclar con una base del producto de consumo, utilizando técnicas y métodos convencionales. Mediante la adición de una cantidad aceptable olfativa de un compuesto de la presente invención, tal como se ha descrito anteriormente en la presente invención, o una mezcla de los mismos, se mejorarán, potenciarán o modificarán las notas de olor de una base del producto de consumo.

De este modo, la presente invención da a conocer además un método para mejorar, potenciar o modificar las notas de olor de una base 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.

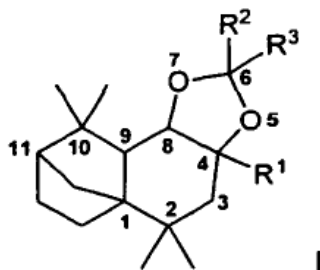
La presente invención también da a conocer una aplicación de fragancia que comprende:

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

Tal como se utiliza en la presente invención, por "base de un producto de consumo" se entiende una composición 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.

Según nuestro conocimiento, ninguno de los compuestos que se encuentra bajo la definición de la fórmula I se describe en la literatura y, de este modo, son nuevos por derecho propio.

Por consiguiente, la presente invención se refiere en un aspecto adicional a compuestos de fórmula I



en los que

$R^1$  se selecciona entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo; y

$R^2$  y  $R^3$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, metilo, etilo, y vinilo; o

$R^2$  y  $R^3$  juntos son un radical bivalente  $-(CH_2)_n-$ , en el que  $n$  es 2 ó 3;

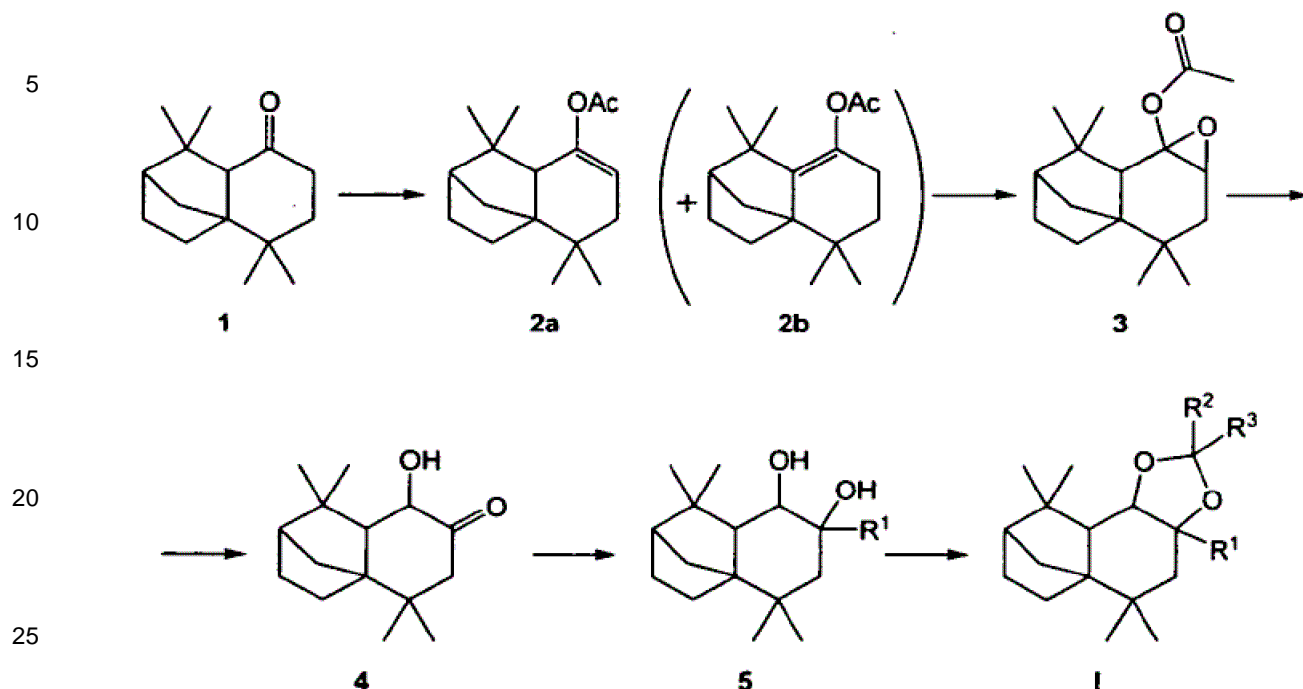
con la condición de que el número total de átomos de carbono del compuesto de fórmula I sea 20 o inferior, por ejemplo 16, 17, 18 ó 19 átomos de carbono.

Los compuestos de la presente invención se pueden preparar partiendo de la isolongifolanona **1** disponible comercialmente a través de la hidroxiketona **4**. Una de las muchas posibles síntesis de **4** consiste en la transformación de la isolongifolanona **1** en su enol éster **2a**, seguido de la epoxidación e hidrólisis (esquema 1). El intermedio **4** se puede reducir con borohidruro de sodio o se puede hacer reaccionar con metil litio o un reactivo de Grignard opcionalmente en presencia de una sal de lantánido, por ejemplo cloruro de cerio. Dichos dioles obtenidos **5** se transforman en dioxolanos I mediante métodos habituales, por ejemplo acetalización catalizada por ácido utilizando cetonas o aldehídos apropiados con o sin la eliminación azeotrópica de agua, o transacetalización.

La preparación de compuestos de fórmula I, en los que  $R^2$  y  $R^3$  juntos es  $-(CH_2)_2-$ , se puede llevar a cabo a través de 6,6,-di(halogenometil)dioxolanos mediante ciclación electroquímica o mediada por metal, por ejemplo Mg o Zn.

Más condiciones particulares en cuanto a las condiciones de reacción se proporcionan en los ejemplos.

Esquema 1:



La presente invención se describe a continuación con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Estos ejemplos son únicamente ilustrativos y debe entenderse que se pueden realizar variaciones y modificaciones por un experto en la materia.

Todos los productos descritos en los ejemplos se obtuvieron a partir de isolongifolan-8-ona (2,2,7,7-tetrametiltricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecan-5-ona, **1**), disponible comercialmente, una mezcla de dos parejas diastereoméricas de enantiómeros.

Los espectros de RMN descritos se midieron en CDCl<sub>3</sub> si no se indica lo contrario; los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se describen en ppm a campo bajo desde TMS; constantes de acoplamiento  $J$  en Hz.

Cromatografía Flash: gel de sílice Merck 60 (malla 230 - 400).

**Ejemplo 1:** 2,2,6,6,10,10-Hexametil-5,7-dioxatetracyclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (**1a**)

a) Acetato de 2,2,7,7-tetrametiltricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undec-4-en-5-ilo (**2a**)

Se añadió ácido sulfúrico concentrado (0,7 ml) a una solución agitada de isolongifolan-8-ona (**1**, 30,0 g, pureza del 90%, 0,12 mol) en acetato de isopropenilo (150 ml). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 45 minutos, se basificó con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (200 ml) y se extrajo con MTBE (200 ml). El filtrado se lavó con agua (2 x 200 ml), se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se concentró al vacío y se destiló bajo presión reducida para producir (a 95°C/<1 mbar) una mezcla de acetato de 2,2,7,7-tetrametiltricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undec-4-en-5-ilo y acetato de 2,2,7,7-tetrametiltricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undec-5-en-5-ilo (**2a** + **2b**: 70 + 25,5%, 30,5 g, rendimiento del 90%, aceite amarillo pálido).

Se obtuvo una muestra analítica de **2a** mediante cromatografía flash (MTBE/hexano 1 : 50):

<sup>1</sup>H RMN:  $\delta$  5,25 (dt,  $J = 7,0, 1,6$ , 1H), 2,09-2,16 (m, 1H), 2,10 (s, 3H), 1,92 (m, 1H), 1,76 (ddd,  $J = 16,7, 7,1, 1,2$ , 1H), 1,71-1,78 (m, 1H), 1,65 (m, 1H), 1,53-1,62 (m, 2H), 1,41 (tt,  $J = 12,5, 4,7$ , 1H), 1,05-1,16 (m, 2H), 1,04 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 0,98 (s, 3H), 0,92 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN:  $\delta$  169,4 (s), 149,6 (s), 112,5 (d), 56,6 (s), 54,0 (d), 48,5 (d), 41,7 (s), 37,7 (t), 36,9 (t), 32,7 (s), 29,6 (t), 28,0 (q), 25,6 (q), 25,0 (q), 24,8 (t), 23,7 (q), 21,3 (q). MS: 262 (M<sup>+</sup>, 3), 221(16), 220(100), 205(18), 177(33), 150(27), 149(27), 137(24), 136(20), 121 (30), 107(26), 91(17), 79(12), 55(35), 43(46), 41(22).

b) Acetato de 2,2,8,8-tetrametil-5-oxatetracyclo[7.2.1.0<sup>1,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]dodec-6-ilo (**3**)

Se agitó una solución de acetatos de 2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecen-5-ilo descritos en el ejemplo 1a (**2a** + **2b**, 30,0 g, pureza del 95%, 0,11 mol) y MCPBA (36,5 g, pureza del 77%, 0,16 mol) en cloruro de metileno (300 ml) a temperatura ambiente (t. a.) durante 24 h. Fue necesaria una porción adicional de MCPBA (10,0 g, 0,045 mol), añadida después de 17h, para completar la reacción. La mezcla de reacción se lavó con una solución acuosa de hidróxido de sodio y, a continuación, agua hasta pH 7 y un test negativo de peróxido (papel de KI), se concentró al vacío y se purificó mediante cromatografía flash (MTBE/hexano 1 : 9) para producir una mezcla de 61 + 37% de acetato de 2,2,8,8-tetrametil-5-oxatetraciclo[7.2.1.0<sup>1,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]dodec-6-ilo (**3**) y el acetato de 2,2,8,8-tetrametil-6-oxatetraciclo[7.2.1.0<sup>1,7</sup>.0<sup>5,7</sup>]dodec-5-ilo isomérico (14,8 g, rendimiento del 30 + 18%, sólido ceroso amarillo pálido). Esta mezcla se utilizó en las siguientes etapas sin purificación adicional.

Se obtuvo una mezcla analítica de **3** mediante cromatografía flash posterior (MTBE/hexano 1 : 30):  
<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 3,08 (dd, J = 3,8, 3,0, 1H), 1,94 (d, J = 1,8, 1H), 1,91 (dq, J = 9,6, 2,3, 1H), 1,57-1,66 (m, 3H), 1,58 (s, 3H), 1,43-1,53 (m, 2H), 1,47 (s, 3H), 1,19 (s, 3H), 1,19 (tdd, J = 12,4, 6,3, 3,8, 1H), 1,06 (s, 3H), 0,96 (dddd, J = 12,4, 9,3, 6,3, 2,3, 1H), 0,86 (dt, J = 9,6, 1,6, 1H), 0,69 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN: δ 169,2(s), 84,1(s), 56,9(d), 54,9 (s), 51,9(d), 48,4 (d), 41,7(s), 39,2(t), 36,4(t), 31,7(s), 30,1(t), 29,6(q), 25,8 (q), 25,7(q), 25,4(q), 25,3(t), 21,3(q). MS: 278(M<sup>+</sup>, 2), 236(27), 235(17), 218(22), 207(22), 180(18), 175(16), 163(15), 149(27), 147(24), 121(33), 109(28), 108(100), 107(52), 93(26), 91(26), 83(39), 80(51), 55(38), 43(81), 41(35).

c) 5-Hidroxi-2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecan-4-ona (**4**)

Se añadió a temperatura ambiente acetato de 2,2,8,8-tetrametil-5-oxatetraciclo[7.2.1.0<sup>1,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]dodec-6-ilo (**3**, 14,5 g, pureza del 61%, 0,032 mol) a una solución de hidróxido de sodio (30 g, 0,75 mol) en agua (0,75 l) y etanol (0,75 l). Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se neutralizó hasta pH 7 con una solución acuosa de HCl 2 M y se extrajo con MTBE (2 x 0,5 l). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (2 x 0,2 l), se secaron (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se concentraron al vacío para producir la 5-hidroxi-2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecan-4-ona cruda (**4**, 13 g, aceite incoloro, solidificando parcialmente en reposo) que se utilizó sin purificación adicional en las siguientes etapas. Además de las dos hidroxicetonas isoméricas, la mezcla contenía formas tautoméricas de la **4** oxidada (dicetona).

Se obtuvo una mezcla analítica de **4** mediante cromatografía flash posterior (MTBE/hexano 1 : 15):  
<sup>1</sup>H RMN: δ 4,04 (dd, J = 9,6, 1,0, 1H), 3,46 (sb, 1H), 2,58 (d, J = 12,3, 1H), 2,10 (d, J = 12,3, 1H), 1,80-1,85 (m, 2H), 1,76 (ddtd, J = 12,1, 9,0, 2,8, 0,8 1H), 1,67 (td, J = 12,4, 2,9, 1H), 1,32-1,42 (m, 2H), 1,29 (dt, J = 10,2, 2,0, 1H), 1,18 (s, 3H), 1,07 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 0,95-1,13 (m, 1H), 0,84 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN: δ 211,9 (s), 75,7 (d), 64,1 (d), 56,4 (s), 50,6 (t), 49,2 (d), 41,1 (s), 39,6 (s), 37,2 (t), 30,1 (t), 28,5 (q), 26,4 (q), 25,9 (q), 25,3 (t), 25,0 (q). MS: 236(M<sup>+</sup>, 10), 180(5), 165(16), 164(100), 163(24), 149(11), 135(10), 121(22), 109(21), 108(24), 107(38), 93(15), 91(14), 79(14), 67(12), 55 (18), 43(14), 41 (27).

d) 2,2,7,7-Tetrametiltriciclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecano-4,5-diol (**5a**)

Se añadió la 5-hidroxi-2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecan-4-ona cruda (**4**, 12 g) del ejemplo 1c a una solución agitada de borohidruro de sodio (2,0 g, 0,052 mol) en isopropanol (40 ml) a temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche a 50°C, se enfrió la mezcla de reacción, se añadieron sucesivamente una solución acuosa de HCl 2 M (30 ml) y MTBE (100 ml) y se separaron las capas. La capa acuosa se extrajo con MTBE (100 ml) y las fases orgánicas combinadas se lavaron con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (100 ml) y agua (100 ml), se secaron (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se concentraron al vacío para proporcionar una mezcla de dioles isoméricos (12 g, aceite blanco viscoso, solidificando parcialmente en reposo) en que la principal pareja diastereomérica de enantiómeros de 2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecano-4,5-diol (**5a**) constituía el 52% (rendimiento del 89% partiendo de **3**).

Se obtuvo una muestra analítica del último mediante cromatografía flash (MTBE/hexano 1:1):  
<sup>1</sup>H RMN (DMSO): δ 4,01 (d, J = 2,5, 1H), 3,85 (d, J = 7,6, 1H), 3,70 (m, 1H), 3,25 (ddd, J = 10,7, 7,6, 3,8, 1H), 1,51-1,62 (m, 4H), 1,49 (dd, J = 14,2, 3,8, 1H), 1,40 (dd, J = 14,2, 2,1, 1H), 1,15-1,23 (m, 1H), 1,14 (d, J = 10,7, 1H), 1,08 (m, 3H), 1,01 (m, 3H), 0,97 (s, 3H), 0,92-1,03 (m, 2H), 0,75 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN: δ 72,0 (d), 70,8 (d), 56,3 (s), 54,0 (d), 49,3 (d), 42,7 (t), 39,9 (s), 37,2 (t), 31,9 (s), 30,8 (t), 29,4 (q), 28,2 (q), 27,8 (q), 25,7 (q), 25,2 (t). MS: 238(M<sup>+</sup>, 10), 223(57), 205(40), 194(25), 182(100), 177(21), 164(19), 149(18), 137(19), 135(25), 121(45), 109(47), 107(49), 95(35), 93(40), 91(36), 85(30), 81(30), 79(35), 69(38), 67(36), 55(53), 43(43), 41(73).

e) 2,2,6,6,10,10-Hexametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>.0<sup>4,8</sup>]tetradecano (**1a**)

Se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas una solución de dioles del ejemplo 1d (3,0 g, ~6,5 mmol de la principal pareja diastereomérica de enantiómeros de **5a**), 2,2-dimetoxipropano (4,0 g, 0,38 mol), bromuro de litio (0,1 g) y ácido p-toluensulfónico (0,1 g) en THF (40 ml), a continuación se vertió sobre una solución acuosa saturada de

bicarbonato de sodio (100 ml) y se extrajo con MTBE (2 x 100 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (2 x 100 ml), se secaron ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), se concentraron al vacío y el residuo (3,0 g) se purificó mediante cromatografía flash (MTBE/hexano 1 : 20) para proporcionar una mezcla de dioles isoméricos (0,60 g, aceite incoloro) en que la principal pareja diastereomérica de enantiómeros de 2,2,6,6,10,10-hexametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (**1a**) constituía el 73% (rendimiento del 24%).

<sup>1</sup>H RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4,18 (q,  $J = 6,6$ , 1H), 4,06 (dd,  $J = 10,6$ , 6,6, 1H), 1,71 (dd,  $J = 13,6$ , 6,6, 1H), 1,64-1,70 (m, 1H), 1,59 (dd, o  $J = 13,6$ , 6,3, 1H), 1,55-1,57 (m, 1H), 1,49 (s, 3H), 1,43-1,50 (m, 1H), 1,30 (s, 3H), 1,23-1,31 (m, 2H), 1,19-1,23 (m, 1H), 1,16 (s, 3H), 1,13 (s, 3H), 0,97 (dddd,  $J = 11,8$ , 9,1, 5,1, 2,0, 1H), 0,91 (s, 3H), 0,87-0,91 (m, 1H), 0,72 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  107,7 (s), 76,2 (d), 73,8 (d), 57,3 (d), 55,3 (s), 48,7 (d), 40,7 (s), 40,5 (t), 37,3 (t), 32,3 (t), 31,7 (s), 28,6 (2q), 28,4 (q), 28,1 (q), 26,0 (q), 25,6 (q), 25,2 (t). MS: 263( $\text{M}^+$ -15, 37), 221(21), 204(16), 203(100), 147(31), 121(17), 119(28), 109(17), 107(21), 105(17), 95(21), 93(15), 91(19), 79(14), 69(16), 55(22), 43(34), 41 (26).

15 Descripción del olor: ámbar, amaderado, brillante, radiante.

Ejemplo 2: 6-Etil-2,2,4,10,10-pentametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (**1b**)

a) 2,2,4,7,7-Pentametiltriciclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecano-4,5-diol (**5b**)

Se añadió metil litio (63 ml de una solución 1,6 M en dietil éter, 0,10 mol) durante 1 hora a una solución de 5-hidroxi-2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecano-4-ona cruda (**4**, 20 g, obtenida como en el ejemplo 1c) en dietil éter (200 ml), se enfrió por debajo de 10°C. Después de agitar durante 1,5 horas, se añadió una porción adicional de metil litio (50 ml de una solución 1,6 M en dietil éter, 0,080 mol) y se continuó la agitación durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió sobre una mezcla agitada de una solución acuosa saturada de cloruro de amonio (200 ml) y hielo (100 g), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con MTBE (200 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (3 x 200 ml), se secaron ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), se concentraron al vacío y el residuo (21 g) se purificó mediante cromatografía flash (MTBE/hexano 1:3 a 1:2) para proporcionar el 2,2,4,7,7-pentametiltriciclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecano-4,5-diol (**5b**, 5,7 g, rendimiento de ~46% partiendo de **3**, sólido blanco).

<sup>1</sup>H RMN (DMSO):  $\delta$  3,71 (d,  $J = 8,5$ , 1H), 3,46 (s, 1H), 3,03 (dd,  $J = 10,3$ , 8,5, 1H), 1,51-1,63 (m, 4H), 1,36 (d,  $J_{AB} = 14,2$ , 1H), 1,34 (d,  $J_{AB} = 14,2$ , 1H), 1,14-1,24 (m, 1H), 1,12 (dd,  $J = 10,3$ , 2,0, 1H), 1,08 (s, 3H), 1,04 (s, 3H), 1,01 (s, 3H), 0,97 (s, 3H), 0,92-1,03 (m, 2 H), 0,74 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN (DMSO):  $\delta$  74,3 (d), 71,3 (s), 55,9 (s), 55,1 (d), 49,1 (t), 48,8 (d), 39,8 (s), 36,8 (t), 32,3 (s), 30,5 (t), 29,2 (q), 28,8 (q), 28,1 (q), 27,6 (q), 25,5 (q), 24,9 (t). MS: 252( $\text{M}^+$ , 0,2), 238(16), 237(100), 219(35), 194(65), 153(25), 135(37), 121(32), 109(45), 107(55), 99(82), 98(54), 95(28), 93(35), 91(31), 85(47), 83(30), 79(30), 69(33), 67(32), 55(49), 43(86), 41 (63).

b) 6-Etil-2,2,4,10,10-pentametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (**1b**)

Se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora una solución de 2,2,4,7,7-pentametiltriciclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecano-4,5-diol (**5b**, 1,7 g, 6,6 mmol), propionaldehído (2,0 g, 33 mmol), bromuro de litio (75 mg) y ácido p-toluensulfónico (75 mg) en THF (30 ml), a continuación se vertió sobre una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (50 ml) y se extrajo con MTBE (2 x 50 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (2 x 50 ml), se secaron ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), se concentraron al vacío y el residuo (1,9 g) se purificó mediante cromatografía flash (MTBE/hexano 1 : 20) y una destilación de balón a balón para producir 6-etil-2,2,4,10,10-pentametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (**1b**, mezcla de 2 + 98% de parejas isoméricas de enantiómeros, 0,83 g, rendimiento del 42%, aceite incoloro).

Principales parejas de enantiómeros: <sup>1</sup>H RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4,99 (t,  $J = 5,3$ , 1H), 3,82 (d,  $J = 8,1$ , 1H), 1,89 (d,  $J = 14,4$ , 1H), 1,72 (qd,  $J = 7,6$ , 5,1, 2H), 1,65-1,73 (m, 1H), 1,56 (m, 1H), 1,50 (td,  $J = 12,2$ , 3,6, 1H), 1,39 (d,  $J = 14,4$ , 1H), 1,34 (dd,  $J = 8,1$ , 2,0, 1H), 1,22-1,32 (m, 2H), 1,19 (s, 3H), 1,16 (s, 3H), 1,10 (s, 3H), 0,96-1,04 (m, 1H), 1,02 (s, 3H), 0,99 (t,  $J = 7,6$ , 3H), 0,91 (dt,  $J = 9,9$ , 1,7, 1H), 0,76 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  103,1 (d), 80,0 (d + s), 58,1 (d), 55,8 (s), 48,8 (d), 47,7 (t), 41,1 (s), 37,4 (t), 32,1 (t), 32,0 (s), 29,5 (t), 28,6 (q), 28,5 (q), 27,4 (q), 26,2 (q), 25,9 (q), 25,3 (t), 9,1 (q). MS: 291( $\text{M}^+$ -1, 0,3), 277(1), 263(13), 235(6), 218(17), 217(100), 161(17), 133(23), 121(12), 109(17), 107(13), 91(11), 79(8), 69(12), 55(15), 43(19), 41(16).

Descripción del olor: amaderado, ámbar.

Ejemplo 3:

Los compuestos **1c** a **1e** se han preparado según los procedimientos generales proporcionados en los ejemplos 1e y 2b partiendo de 2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecano-4,5-diol (**5a**) y los compuestos **1f** a **1h** partiendo de 2,2,4,7,7-pentametiltriciclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undecano-4,5-diol (**5b**).

Compuesto 1c:

<sup>1</sup>H RMN: δ 5,08 (s, 1H), 4,77 (s, 1H), 4,15 (dd, J = 10,1, 6,7, 1H), 4,04 (q, J = 6,7, 1H), 1,77 (dd, J = 13,8, 6,0, 1H), 1,71 (dd, J = 13,8, 6,7, 1H), 1,68-1,76 (m, 1H), 1,65-1,68 (m, 1H), 1,62 (td, J = 12,2, 3,6, 1H), 1,44 (dq, J = 10,1, 6,6, 1H), 1,37 (tdd, J = 12,4, 5,4, 4,1, 1H), 1,06 – 1,14 (m, 3H), 1,08 (s, 3H), 1,06 (s, 3H), 0,97 (s, 3H), 0,89 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN: δ 93,3 (t), 75,2 (d), 74,9 (d), 55,2 (d), 55,1 (s), 48,4 (d), 40,6 (s), 39,5 (t), 37,1 (t), 31,9 (t), 31,6 (s), 28,4 (q), 27,9 (2q), 25,5 (q), 24,9 (t). MS: 250(M<sup>+</sup>, 5), 236(16), 235(100), 205(30), 194(97), 189(26), 149(17), 135(15), 121(30), 109(19), 107(31), 105(27), 93(26), 91(31), 79(25), 69(25), 67(25), 55(35), 41(45).

Descripción del olor: amaderado, ámbar, seco, pulverulento, de musgo.

Compuesto 1d:

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 4,95 (q, J = 4,8, 1H), 3,89-3,97 (m, 2H), 1,72 (dd, J = 13,4, 7,1, 1H), 1,67 (ddt, J = 12,3, 9,1, 3,2, 1H), 1,60 (dd, J = 13,4, 6,3, 1H), 1,56 (m, 1H), 1,44 (td, J = 12,0, 3,8, 1H), 1,40 (d, J = 4,8, 3H), 1,24 – 1,31 (m, 2H), 1,20 (dd, J = 9,9, 1,7, 1H), 1,18 (s, 3H), 1,15 (s, 3H), 0,95 (dddd, J = 12,0, 9,1, 5,1, 2,4, 1H), 0,86 – 0,90 (m, 1H), 0,87 (s, 3H), 0,68 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 100,4 (d), 75,7 (d), 75,6 (d), 58,0 (d), 55,1 (s), 48,6 (d), 40,8 (s), 40,1 (t), 37,3 (t), 32,4 (t), 31,7 (s), 28,4 (2q), 28,0 (q), 25,4 (q), 25,1 (t), 20,8 (q). MS: 264(M<sup>+</sup>, 1), 263(3), 249(46), 220(6), 208(53), 205(27), 203(100), 165(19), 147(23), 135(17), 121(31), 119(24), 109(26), 107(32), 105(23), 95(25), 93(25), 91(30), 79(24), 69(24), 67(23), 55(34), 43(31), 41(41).

Descripción del olor: ámbar, amaderado, verde, radiante, potente

Compuesto 1e:

<sup>1</sup>H RMN: δ 4,83 (t, J = 4,3, 1H), 4,08-4,15 (m, 2H), 1,55-1,79 (m, 5H), 1,68 (qd, J = 7,5, 4,3, 2H), 1,45 (dq, J = 10,1, 2,2, 1H), 1,38 (tdd, J = 12,4, 5,1, 4,3, 1H), 1,07-1,14 (m, 3H), 1,06 (2s, 6H), 0,96 (s, 3H), 0,95 (t, J = 7,5, 3 H), 0,89 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN: δ 108,8 (d), 75,3 (2d), 57,1 (d), 55,0 (s), 48,3 (d), 40,5 (s), 39,7 (t), 37,1 (t), 32,2 (t), 31,7 (s), 28,2 (2q), 28,0 (q), 27,2 (t), 25,2 (q), 24,8 (t), 7,9 (q). MS: 277(M<sup>+</sup>-1, 0,1), 249(10), 204(16), 203(100), 147(26), 119(23), 109(14), 107(16), 105(14), 95(17), 93(1), 91(15), 69(13), 55(18), 41(20).

Descripción del olor: ámbar, amaderado, cálido, verde, agudo

Compuesto 1f:

<sup>1</sup>H RMN: δ 5,06 (d, J = 1,1, 1H), 4,99 (d, J = 1,1, 1H), 3,87 (d, J = 8,3, 1H), 1,86 (d, J = 14,8, 1H), 1,72 (ddt, J = 12,2, 9,2, 2,9, 1H), 1,66-1,70 (m, 1H), 1,63 (td, J = 12,2, 3,2, 1H), 1,57 (d, J = 14,8, 1H), 1,38 (dq, J = 9,8, 2,1, 1H), 1,31 (tdd, J = 12,1, 6,0, 3,9, 1H), 1,22 (s, 3H), 1,15 (dd, J = 8,3, 2,3 1H), 1,00-1,12 (m, 2H), 1,06 (2s, 6H), 0,98 (s, 3H), 0,88 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN: δ 92,2 (t), 79,7 (d), 79,5 (s), 55,6 (s), 54,0 (d), 48,6 (d), 46,3 (t), 40,5 (s), 37,1 (t), 31,9 (s), 30,9 (t), 28,8 (q), 27,9 (q), 26,6 (q), 26,5 (q), 26,4 (q), 25,3 (t). MS: 263(M<sup>+</sup>-1, 0,1), 250(17), 249(100), 219(15), 203(26), 163 (11), 135(21), 121(19), 119(16), 107(22), 91(18), 69(17), 55(22), 43(32), 41(27).

Descripción del olor: amaderado, ámbar.

Compuesto 1g:

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 5,16 (q, J = 4,9, 1H), 3,80 (d, J = 8,1, 1H), 1,88 (d, J = 14,4, 1H), 1,69 (ddt, J = 12,2, 9,1, 3,1, 1H), 1,55 (m, 1H), 1,51 (td, J = 12,2, 3,6, 1H), 1,37 (d, J = 4,9, 3H), 1,35-1,40 (m, 2H), 1,22-1,32 (m, 2H), 1,16 (s, 3H), 1,15 (s, 3H), 1,08 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,00 (dddd, J = 11,8, 9,3, 5,3, 2,4, 1H), 0,91 (dt, J = 10,0, 1,7, 1H), 0,77 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 98,8 (d), 80,2 (d), 79,9 (s), 58,3 (d), 55,8 (s), 48,8 (d), 47,7 (t), 41,2 (s), 37,5 (t), 32,0 (t + s), 28,6 (q), 28,4 (q), 27,2 (q), 26,3 (q), 25,9 (q), 25,3 (t), 21,9 (q). MS: 278(M<sup>+</sup>, 1), 277(6), 264(15), 263(82), 235(14), 219(40), 218(18), 217(100), 163(20), 161(20), 149(16), 135(31), 133(27), 121(36), 109(30), 107(39), 93(24), 91(29), 79(23), 69(27), 67(24), 55(37), 43(61), 41 (42).

Descripción del olor: ámbar, amaderado, pulverulento, cremoso, verde.



**Compuesto Ih:**

<sup>1</sup>H RMN: δ 3,99 (d, J = 8,6, 1H), 1,85 (d, J = 14,4, 1H), 1,69 (ddt, J = 12,2, 9,1, 3,1, 1H), 1,63-1,66 (m, 1H), 1,63 (td, J = 12,2, 3,7, 1H), 1,49 (d, J = 14,4, 1H), 1,46 (s, 3H), 1,43 (d, J = 0,8, 3H) 1,32-1,43 (m, 3H), 1,38 (s, 3H), 1,04-1,13 (m, 2H), 1,10 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,00 (s, 3H), 0,88 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN: δ 107,9 (s), 81,5 (d), 80,4 (s), 56,3 (d), 55,5 (s), 48,6 (t), 48,4 (d), 41,1 (s), 37,2 (t), 32,1 (t), 31,6 (s), 30,0 (q), 29,8 (q), 29,3 (q), 28,6 (q), 28,4 (q), 27,2 (q), 25,8 (q), 24,9 (t). MS: 277(M<sup>+</sup>-15), 236(18), 235(99), 218(18), 217(100), 161(22), 133(32), 121(22), 109(24), 107(23), 105(19), 91(21), 79(16), 69(19), 55(26), 43(56), 41 (28).

10 Descripción del olor: ámbar, amaderado, β-ionona, verde, cera caliente

**Ejemplo 4:** Composición para colonia masculina

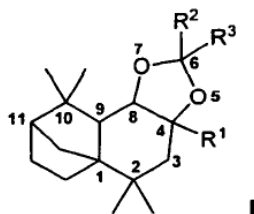
	partes por peso
Aceite de bergamota	120
Calone 1951 (7-metil-2H-benzo[b][1,4]dioxepin-3(4H)-ona)	8
Calypsone (6-metoxi-2,6-dimetilooctanal)	5
Cashmeran (1,1,2,3,3-pentametil-2,3,6,7-tetrahidro-1H-inden-4(5H)-ona)	4
Aceite de madera de cedro	10
Cetona Alfa (3-metil-4-(2,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-il)but-3-en-2-ona)	10
Dihidro Mircenol (2,6-dimetiloct-7-en-2-ol)	40
Etil Linalool (3,7-dimetilnona-1,6-dien-3-ol)	80
Galaxolide S ((4S)-4,6,6,7,8,8-hexametil-1,3,4,6,7,8-hexahidrociclopenta[g]-2-benzopirano)	60
Iso E Super (3-Acetil-3,4,10,10-tetrametilbicyclo[4.4.0]decano)	100
Aceite de lavanda	6
Dihidrojasmonato de metilo	120
Metil Pamplemousse (6,6-dimetoxi-2,5,5-trimetilhex-2-eno)	16
Pepperwood (dimetilcarbamato de 3,7-dimetilocta-1,6-dien-3-ilo)	90
Pharaone (2-ciclohexilhepta-1,6-dien-3-ona) 10%/DPG	4
Radjanol (2-etil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)but-2-en-1-ol)	40
Serenolide (ciclopropancarboxilato de 2-(1-(3,3-dimetilciclohexil)etoxi)-2-metilpropilo)	30
Silvial (3-(4-isobutilfenil)-2-metilpropanal)	15
Tropional (α-metil-1,3-benzodioxol-5-propanal)	10
Aceite de pimienta blanca	4
Zinarine (2-(2,4-dimetilciclohexil)piridina) 1 %/ DPG	8
2,2,4,6,6,10,10-Heptametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0 <sup>1,9</sup> ,0 <sup>4,8</sup> ]tetradecano	20
<b>TOTAL</b>	<b>800</b>

15 La fragancia presenta una nota de salida de bergamota fresca con un carácter de pimienta blanca, soportado por un acorde de musgo amaderado. El 2,2,4,6,6,10,10-heptametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano (compuesto **Ih**) le aporta volumen e intensidad y, en particular, transmite una faceta ámbar amaderada clara y vibrante.

20

## REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula I



en el que

R<sup>1</sup> se selecciona entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo; y

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, metilo, etilo, y vinilo; o

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> juntos son un radical bivalente -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, en el que n es 2 ó 3;

con la condición de que el número total de átomos de carbono del compuesto de fórmula I sea 20 o inferior.

2. Compuesto, según la reivindicación 1, seleccionado de la lista que consiste en:

2,2,6,6,10,10-hexametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano;

6-etil-2,2,4,10,10-pentametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano;

2,2,10,10-tetrametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano;

2,2,6,10,10-pentametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano;

6-etil-2,2,10,10-tetrametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano;

2,2,4,10,10-pentametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano;

2,2,4,6,10,10-hexametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano; y

2,2,4,6,6,10,10-heptametil-5,7-dioxatetraciclo[9.2.1.0<sup>1,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]tetradecano.

3. Utilización como aroma o fragancia de un compuesto de fórmula I, tal como se define en la reivindicación 1.

4. Método para mejorar, potenciar o modificar las notas de olor de una base 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.

5. Aplicación de fragancia que comprende como odorante un compuesto de fórmula I, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, y una base de un producto de consumo.

6. Aplicación de fragancia, según la reivindicación 5, en la que la base de un producto de consumo se selecciona entre fragancia fina, productos del hogar, productos para lavar ropa, productos de cuidado corporal, productos cosméticos y productos para el cuidado del aire.

7. Composición de fragancia que comprende un compuesto de fórmula I, tal como se define en la reivindicación 1, o una mezcla de los mismos, y un material base.