

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 461**

51 Int. Cl.:
C07C 33/14 (2006.01)
C07C 33/16 (2006.01)
C07C 43/162 (2006.01)
C07C 47/115 (2006.01)
C07C 47/225 (2006.01)
C07C 49/115 (2006.01)
C07D 311/96 (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01)
C07C 49/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06775177 .6**
96 Fecha de presentación: **08.09.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1928812**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2008**

54 Título: **Compuestos terpenoides tricíclicos o tetracíclicos que contienen oxígeno**

30 Prioridad:
14.09.2005 GB 0518729
28.10.2005 GB 0521929

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.10.2012

73 Titular/es:
GIVAUDAN SA
CHEMIN DE LA PARFUMERIE 5
1214 VERNIER, CH

72 Inventor/es:
BAJGROWICZ, Jerzy, A. y
FRANK, Iris

74 Agente/Representante:
Durán Moya, Carlos

ES 2 388 461 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).

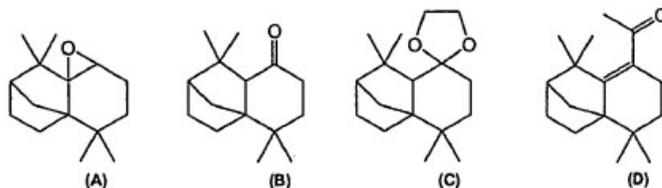
DESCRIPCIÓN

Compuestos terpenoides tricíclicos o tetracíclicos que contienen oxígeno

5 La presente invención se refiere a una nueva clase de terpenoides tricíclicos y tetracíclicos que contienen oxígeno que tienen notas de olor amaderadas, ambarinas y almizcladas y su utilización como odorantes. Además, la presente invención se refiere a un método para su preparación y a composiciones de fragancia que los comprenden.

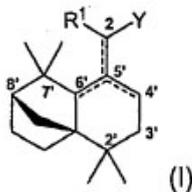
10 En la perfumería moderna, las notas amaderadas, ambarinas y almizcladas juegan un papel decisivo. Éstas forman la base de una gran cantidad de perfumes y es difícil imaginar un perfume sin ninguna nota amaderada o ambarina. Sorprendentemente, se ha descubierto que ciertos terpenoides tricíclicos y tetracíclicos que contienen oxígeno constituyen odorantes ambarinos, leñosos y almizclados muy potentes.

15 Son conocidos muchos terpenoides que contienen oxígeno con un sistema de anillo isolongifoleno, algunos de los cuales tienen notas de olor características y, por lo tanto, son particularmente adecuados para su utilización en perfumería, tales como Folenox (A), Piconia (B), Ysamber® K (C) y acetilisolongifoleno (D), mientras que, por otro lado, son conocidos un gran número de terpenoides que no tienen o esencialmente no tienen ninguna propiedad olfativa. Sin embargo, nunca ha sido posible establecer una correlación completa entre la estructura y el olor y, por lo tanto, generalmente no se puede predecir qué compuestos poseerán un olor útil o agradable, o cuál será la descripción del olor particular de cualquier compuesto dado.



25 Los compuestos derivados de isolongifoleno, conocidos de la técnica a partir del documento DE 25 35 576, tienen en común que el centro osmofórico, a saber, el átomo de oxígeno, o bien está unido mediante un grupo espaciador C1 o está unido directamente al sistema de anillo cíclico, es decir, a la parte lipófila de la molécula. Sorprendentemente, se ha descubierto que, cuando la distancia entre el centro osmofórico y el centro lipófilo de la molécula es más grande, se pueden obtener moléculas muy potentes que poseen una sustantividad muy alta (longevidad del olor) cuando se aplican en superficies animadas o inanimadas, tales como telas, pelos y piel.

30 Por consiguiente, la presente invención se refiere, en uno de sus aspectos, a una composición de fragancia que comprende un terpenoide tricíclico o tetracíclico que contiene oxígeno de fórmula (I)



35 en la que

R^1 es hidrógeno o alquilo C_1-C_3 , por ejemplo, metilo, etilo o isopropilo;

40 Y es un residuo monovalente seleccionada entre el grupo que comprende $-CR^2O$ y CHR^2O^3 , en la que R^2 es hidrógeno o alquilo C_1-C_3 , por ejemplo, metilo, etilo o isopropilo; o

Y es un residuo divalente de la fórmula $-CHR^2OCHR^2-$ que forma, junto con los átomos de carbono C-2, C-5' y C-4', un sistema de anillo de seis miembros,

45 en la que R^2 es hidrógeno o metilo; y los enlaces entre C-5' y C-6', C-4' y C-5' y C-2 y C-5' son enlaces sencillos, o uno de los enlaces entre C-5' y C-6', C-4' y C-5' y C-2 y C-5', junto con la línea discontinua, representan un doble enlace; con la salvedad de que el número total de átomos de carbono del compuesto de fórmula (I) es de 20 o menos, por ejemplo, 17, 18 ó 19 átomos de carbono.

50 Los compuestos de fórmula (I) comprenden varios centros quirales y, como tales, pueden existir como una mezcla de estereoisómeros, o pueden ser resueltos como formas isoméricamente puras. La resolución de los estereoisómeros se suma a la complejidad de fabricación y purificación de estos compuestos y, por lo tanto, es preferente utilizar los compuestos como mezclas de sus estereoisómeros simplemente por razones económicas. Sin

embargo, si se desea preparar estereoisómeros individuales, esto puede conseguirse según los métodos conocidos en la técnica anterior, por ejemplo, HPLC y GC preparativas, cristalización o síntesis estereoselectiva.

5 En realizaciones particulares, son los compuestos de fórmula (I) en los que la configuración relativa del sistema de anillo es (1'S, 6'R, 8'S) si el enlace C-4' y C-5', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace.

10 Son preferentes compuestos de fórmula (I) en los que el enlace entre C-2 y C-5', junto con la línea discontinua, representa un enlace sencillo, compuestos en los que R¹ es hidrógeno, metilo o etilo, y R² y R³ es hidrógeno y compuestos en los que R¹ es hidrógeno o metilo, Y es un residuo divalente de fórmula -CH₂OCH₂- que forma, junto con los átomos de carbono C-2, C-5' y C-4', un sistema de anillo de seis miembros y el enlace entre C-4' y C-5', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace.

15 Compuestos particularmente preferentes se pueden seleccionar entre el grupo de compuestos de fórmula (I) en los que R¹ es metilo, Y es -CHO y los enlaces entre C-5' y C-6', C-4' y C-5' y C-2 y C-5' son enlaces sencillos; R¹ es metilo, Y es -CHO y el enlace entre C-5' y C-6' ó C-4' y C-5', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace; R¹ es metilo, Y es -CH₂OH y los enlaces entre C-5' y C-6', C-4' y C-5' y C-2 y C-5' son enlaces sencillos; R¹ es metilo, Y es -CH₂OH y el enlace entre C-5' y C-6' ó C-4' y C-5', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace; R¹ es etilo, Y es -CHO y los enlaces entre C-5' y C-6', C-4' y C-5' y C-2 y C-5' son enlaces sencillos, R¹ es etilo, Y es -CHO, y el enlace entre C-5' y C-6' o C-4' y C-5', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace; R¹ es etilo, Y es -CH₂OH, y los enlaces entre C-5' y C-6', C-4' y C-5' y C-2 y C-5' son enlaces sencillos; R¹ es etilo, Y es -CH₂OH, y el enlace entre C-5' y C-6' o C-4' y C-5', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace; R¹ es hidrógeno e Y es un residuo divalente de fórmula -CH₂OCH₂- que forma junto con los átomos de carbono C-2, C-5' y C-4' un sistema de anillo de seis miembros y el enlace entre C-4' y C-5', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace; y el compuesto de fórmula (I) en la que R¹ es metilo e Y es un residuo divalente de fórmula -CH₂OCH₂-que forma, junto con los átomos de carbono C-2, C-5' y C-4', un sistema de anillo de seis miembros y el enlace entre C-5' y C-6', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace.

20 Los compuestos de fórmula (I) se pueden utilizar solos, como mezclas de los mismos, o en combinación con un material de base. Tal como se utiliza en el presente documento, el "material de base" incluye todas las moléculas odorantes conocidas seleccionadas entre la amplia gama de productos naturales y moléculas sintéticas disponibles en la actualidad, tales como aceites esenciales, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres y acetales, ésteres y lactonas, macrociclos y heterociclos y/o en mezcla con uno o más ingredientes o excipientes convencionalmente utilizados junto con odorantes en composiciones aromáticas, por ejemplo, materiales de vehículo y otros agentes auxiliares utilizados habitualmente en la técnica.

35 La siguiente lista comprende ejemplos de moléculas odorantes conocidas, que se pueden combinar con los compuestos de la presente invención:

40 - aceites esenciales y extractos, por ejemplo, absoluto de musgo de árbol, aceite de albahaca, aceite de frutas tales como aceite de bergamota y aceite de mandarina, aceite de mirto, aceite de palmarrosa, aceite de pachulí, aceite de petitgrain, aceite de jazmín, aceite de rosa, aceite de sándalo, aceite de ajenjo, aceite de lavanda o aceite de ylang-ylang;

45 - alcoholes, por ejemplo, alcohol cinámico, cis-3-hexenol, citronelol, Ebanol®, eugenol, famesol, geraniol, Super MuguetTM, linalol, mentol, nerol, alcohol feniletílico, rodinol, Sandalore®, terpineol o Timberol®.

- aldehídos y cetonas, por ejemplo, anisaldehído, α-amilcinamaldehído, GeorgywoodTM, hidroxicitronelal, Iso E® Super, Isoraldeine®, Hedione®, Lilial®, maltol, metil cedril cetona, metilionona, verbenona o vainillina;

50 - éteres y acetales, por ejemplo, Ambrox®, geranil metil éter, óxido de rosa o Spirambrene.

- ésteres y lactonas, por ejemplo, acetato de bencilo, acetato de cedrilo, γ-decalactona, Helvetolide®, γ-undecalactona o acetato de vetivenilo.

55 - macrociclos, por ejemplo, Ambrettolide, brasilato de etileno o Exaltolide®.

- heterociclos, por ejemplo, isobutilquinolina.

60 Los compuestos según la fórmula (I) pueden ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones de fragancia, por ejemplo, en cualquier sector de la perfumería fina y funcional, tal como perfumes, productos domésticos, productos de lavandería, productos para el cuidado corporal y cosméticos. Los compuestos se pueden emplear en cantidades que varían ampliamente, dependiendo de la aplicación específica y de la naturaleza y cantidad de otros ingredientes odorantes. La proporción es habitualmente de 0,001 a 20 por ciento en peso de la aplicación. En una realización, los compuestos de la presente invención se pueden emplear en un suavizante de tejidos en una cantidad de 0,001 a 65 0,05 por ciento en peso. En otra realización, los compuestos de la presente invención se pueden utilizar en perfumería fina en cantidades de 0,1 a 20 por ciento en peso, más preferiblemente entre 0,1 y 5 por ciento en peso.

Sin embargo, estos valores se dan sólo a modo de ejemplo, ya que el perfumista experimentado puede conseguir efectos o puede crear nuevos acordes con concentraciones inferiores o superiores.

5 Los compuestos, tal como se han descrito anteriormente, se pueden emplear en aplicaciones de fragancia simplemente mezclando directamente la composición de fragancia con la aplicación de fragancia o, en una etapa anterior, pueden ser atrapados con un material de atrapamiento, por ejemplo, polímeros, cápsulas, microcápsulas y nanocápsulas, liposomas, formadores de película, absorbentes tales como carbono o zeolitas, oligosacáridos cíclicos y mezclas de los mismos, o pueden estar unidos químicamente a sustratos, que están adaptados para liberar la molécula de perfume tras la aplicación de un estímulo externo tal como luz, una enzima o similares, y a continuación se mezclan con la aplicación.

10 Por lo tanto, la presente invención da a conocer, además, un método de preparación de una aplicación de fragancia, que comprende la incorporación de un compuesto de la presente invención, como ingrediente de fragancia, ya sea mezclando directamente el compuesto con la aplicación o mezclando una composición de fragancia que comprende un compuesto de fórmula (I), que a continuación puede mezclarse con una aplicación de fragancia, utilizando técnicas y métodos convencionales.

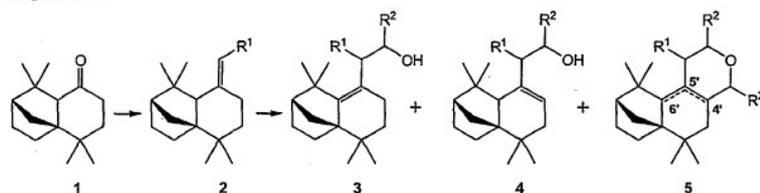
15 Tal como se utiliza en el presente documento, "aplicación de fragancia" se refiere a cualquier producto, tal como perfumería fina, por ejemplo, perfumes y eau de toilette, productos para el hogar, por ejemplo, detergente para lavavajillas, limpiador de superficies, productos de lavandería, por ejemplo suavizante, lejía, detergente, productos para el cuidado corporal, por ejemplo, champú, gel de ducha y cosméticos, por ejemplo, desodorante, crema facial, que comprende un odorante. Esta lista de productos se da a modo de ilustración y no debe considerarse en modo alguno limitante.

20 Ninguno de los compuestos de fórmula (I), con la excepción de 3-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)propan-2-ona, es decir, un compuesto de fórmula (I) la que R¹ es hidrógeno, Y es -C(CH₃)O y el enlace entre C-5' y C-6' es un doble enlace, no se ha descrito nunca en la bibliografía y, por lo tanto, son novedosos. El compuesto mencionado anteriormente ha sido descrito por Francis J. McQuillin y otros, J. Chem. Research (S), 1977, 61, como un intermedio resultante de la adición de un radical orgánico a isolongifolen. Sin embargo, el documento no menciona nada en absoluto con respecto a sus propiedades olfativas. Por tanto, la presente invención, en otro de sus aspectos, da a conocer un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, con la condición de que si R¹ es hidrógeno y el enlace entre C-5' y C-6' es un doble enlace, Y no sea -C(CH₃)O.

25 Los compuestos de la presente invención se pueden preparar a partir de isolongifolan-8-ona **1** que está disponible en el mercado a través de un 5-alkilideno-2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undecano **2** adecuado obtenido mediante la olefinación de Wittig-Horner en condiciones conocidas por el experto en la materia. Este último, se hace reaccionar a continuación con el aldehído correspondiente de fórmula R²CHO según las condiciones habituales de la reacción de Prins térmica o catalítica para dar una mezcla de enoles de fórmula **3** y **4** y éteres tetracíclicos de fórmula **5**, tal como se muestra en el esquema 1, que posee notas de olor muy fuertes. Las mezclas pueden ser enriquecidas en cualquiera de los componentes, ya sea mediante la adaptación de las condiciones de reacción o mediante procesos habituales de purificación/enriquecimiento de productos o mediante ambos. Son particularmente preferentes las mezclas que comprenden aproximadamente de un 4 a un 90% en peso de cada uno de los compuestos **3** y **4** y hasta un 90% en peso del compuesto **5**. En particular, las realizaciones son mezclas que comprenden aproximadamente de un 40 a un 70% en peso de un compuesto de fórmula **3**, aproximadamente de un 30 a un 50% en peso de un compuesto de fórmula **4** y hasta un 20% en peso, por ejemplo de un 0,5 a un 10% en peso, de un compuesto de fórmula **5**.

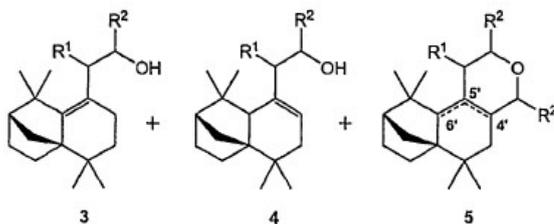
Esquema 1:

Esquema 1



50

Por lo tanto, la presente invención se refiere, en un aspecto adicional, a una composición de fragancia que comprende una mezcla de



en la que

R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃, por ejemplo, metilo, etilo o isopropilo;

R² es hidrógeno o alquilo C₁-C₃, por ejemplo, metilo, etilo o isopropilo; y

en la fórmula 5 el enlace entre C-5' y C-6' es un enlace sencillo y el enlace entre C-4' y C-5', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace; o el enlace entre C-4' y C-5' es un enlace sencillo y el enlace entre C-5' y C-6', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace

en la que la mezcla comprende

- a) aproximadamente de un 4 a un 90% en peso de un compuesto de fórmula **3**
- b) aproximadamente de un 4 a un 90% en peso de un compuesto de fórmula **4**; y
- c) hasta un 90% en peso de un compuesto de fórmula **5**.

Los enoles **3** y **4** resultantes pueden ser derivatizados de forma adicional mediante transformaciones químicas sencillas tales como hidrogenación, eterificación, isomerización u oxidación en condiciones conocidas en la técnica para dar compuestos de fórmula (I), a saber, los aldehídos o ácidos correspondientes. Los aldehídos y ácidos pueden reaccionar, además, con compuestos organometálicos obteniéndose alcoholes secundarios o cetonas de fórmula (I).

La presente invención se describe, adicionalmente, en referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Todos los productos descritos en los ejemplos se obtuvieron a partir de isolongifolan-8-ona (2,2,7,7-tetrametiltriciclo [6.2.1.0^{1,6}]undecan-5-ona) disponible en el mercado, una mezcla de dos pares diastereoméricos de enantiómeros. Cromatografía ultra-rápida: gel de sílice 60 de *Merck* (malla de 230 a 400).

Los espectros de RMN descritos se midieron en CDCl₃ si no se indica lo contrario; los desplazamientos químicos (δ) se presentan en ppm en referencia a TMS; constantes de acoplamiento *J* en Hz.

Ejemplo 1: 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)propan-1-ol (**3b**), 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo [6.2.1.0^{1,6}]undec-4-en-5-il)propan-1-ol (**4b**) y 2,2,8,11,11-pentametil-6-oxatetraciclo[10.2.1.0^{1,10}.0^{4,9}]pentadec-9-eno (**5b**)

a) 5-etiliden-2,2,7,7-tetrametiltriciclo [6.2.1. 0^{1,6}]undecano (**2b**)

Se añadieron tert-butoxido de potasio (13,0 g, 0,116 mol) y bromuro de etiltripenilfosfonio (41,6 g, 0,112 mol) a una solución de 2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undecan-5-ona (**1**, 20,0 g, 0,091 moles) en ciclohexano (200 ml), la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 78 h y se filtró a través de Celite®. El filtrado se concentró y se destiló a presión reducida para dar (a 95°C / 0,1 mbar) 5-etiliden-2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1. 0^{1,6}]undecano (**2b**, 13,1 g, 62% de rendimiento, líquido incoloro).

¹H RMN (C₆D₆): δ 5,65 (c, *J* = 6,6, 2,2, 1H), 2,50 (ddd, *J* = 15,0, 4,6, 2,7 1H), 2,18 (m, 1 H), 1,81-1,72 (m, 2H), 1,62 (ddd, *J* = 6,6, 2,2, 1,6, 3H), 1,57 (m, 1H), 1,39 (m, 1H), 1,37-1,28 (m, 3H), 1,27-1,19 (m, 1H), 1,23 (s, 3H), 1,16 (ddd, *J* = 13,1, 5,0, 2,7, 1H), 1,09 (dd, *J* = 9,5, 1,4, 1H), 1,06 (s, 3H), 1,00 (s, 3H), 0,90 (s, 3H). ¹³C RMN (C₆D₆): δ 138,2 (s), 116,0 (d), 57,4 (s), 54,6 (d), 50,1 (d), 39,3 (s), 37,6 (t), 36,2 (t), 33,7 (c), 33,6 (s), 27,4 (t), 26,8 (c), 25,9 (t), 25,5 (c), 23,4 (c), 21,6 (t), 13,3 (c). MS: 232 (M⁺, 19), 217 (23), 203 (10), 189 (36), 175 (12), 161 (10), 150 (21), 149 (100), 147 (14), 135 (27), 119 (19), 107 (28), 105 (25), 93 (24), 91 (34), 79 (21), 55 (26), 41 (29).

b) 2-(2,2,7,7-Tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)propan-1-ol (**3b**) y 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-4-en-5-il) propan-1-ol (**4b**)

Se agitaron 5-etiliden-2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undecano impuro (**2b**, aproximadamente un 93% de pureza, 16,0 g, 0,064 mol) y paraformaldehído (95% puro, 2,58 g, 0,082 mol) en un autoclave a 180°C durante 6 h. La mezcla de reacción se filtró y se destiló en una columna Vigreux de 5 cm de para dar **6b**, una mezcla que contiene 53 y 34,5% de 2-(2,2,7,7-Tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)propan-1-ol (**3b**) y 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-4-en-5-il)propan-1-ol (**4b**; dos pares diastereoméricos de enantiómeros: 30 + 4,5%), respectivamente (10,3 g, 61% de rendimiento, suspensión blanca); se aisló otra fracción menos pura de la mezcla (4,8 g), pero no se llevó a cabo purificación adicional. Se separó **6b** de forma analítica por cromatografía de gases

utilizando la columna Rtx-Wax de 30 m x 0,25 mm y fueron evaluados los olores de los componentes mediante la técnica de cromatografía de gases / olfateo habitual.

5 Descripción del olor (**6b** = mezcla de **3b** y **4b** (mezcla de diastereoisómeros)): ambarino, amaderado.

Descripción del olor (**4b**, diastereoisómero principal): ambarino, amaderado, dulce.

Descripción del olor (**4b**, diastereoisómero secundario): ambarino, amaderado.

10 Descripción del olor (**3b**): ver más adelante.

c) 2-(2,2,7,7-tetrametiltríciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)propan-1-ol (**3b**)

15 Se disolvió una muestra de la mezcla **6b** (6,5 g, 0,025 moles) en ciclohexano (180 ml), yodo (2,5 g, 9,8 x 10⁻³ mol) y la suspensión resultante se calentó a reflujo durante 24 h. Después de lavar sucesivamente con NaHSO₃ acuoso y solución saturada de cloruro de sodio, la fase orgánica se secó (MgSO₄), se concentró al vacío y se purificó por cromatografía ultra-rápida (MTBE / hexano 1:6) para dar 2-(2,2,7,7-tetrametiltríciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)propan-1-ol (**3b**) de calidad olfativa aceptable (1,89 g, 29%, líquido incoloro que solidifica lentamente).

20 ¹H RMN (C₆D₆): δ 3,42 (dd, *J* = 10,0, 8,9, 1H), 3,33 (dd, *J* = 10,0, 6,6, 1H), 2,89 (m, 1H), 1,80-1,71 (m, 3H), 1,65-1,58 (m, 2H), 1,44-1,30 (m, 3H), 1,21-1,16 (m, 1H), 1,18 (s, 3H), 1,17 (s, 3H), 1,12 (dd, *J* = 9,5, 1,4, 1H), 1,12-1,05 (m, 1H), 0,92 (s, 3H), 0,87 (d, *J* = 6,9, 3H), 0,86 (s, 3H). ¹³C RMN (C₆D₆): δ 149,2 (s), 125,3 (s), 65,6 (t), 57,4 (s), 49,8 (d), 42,9 (s), 38,0 (d), 36,4 (t), 34,1 (t), 31,3 (s), 29,4 (t), 27,8 (c), 26,5 (c), 26,3 (c), 25,3 (t), 24,4 (c), 20,8 (t), 15,7 (c). MS: 262 (M⁺, 31), 233 (45), 231 (100), 219 (76), 203 (45), 175 (81), 161 (28), 147 (28), 133 (32), 119 (45), 105 (42), 91 (41), 69 (28), 55 (31), 41 (43).

Descripción del olor: ambarino, amaderado.

30 d) 2-(2,2,7,7-tetrametiltríciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-4-en-5-il)propan-1-ol (**4b**)

Diastereoisómero principal, (1'S*, 6'R*, 8'S*):

35 ¹H RMN δ 5,42 (m, 1H), 3,51-3,44 (m, 1H), 3,40 (dd, *J* = 10,1, 6,1, 1H), 2,49 (sx, *J* = 6,2, 1H), 2,07 (m, 1H), 1,94 (m, 1H), 1,76 (m, 1H), 1,73-1,64 (m, 1H), 1,61 (ddd, *J* = 17,4, 5,6, 1,8, 1H), 1,49-1,39 (m, 1H), 1,38 (m, 1H), 1,30-1,20 (m, 2H), 1,12 (d, *J* = 9,4, 1H), 1,10 (s, 3H), 1,08 (d, *J* = 7,1, 3H), 1,04 (s, 3H), 0,91 (s, 3H), 0,81 (s, 3H). ¹³C RMN: δ 140,0 (s), 122,1 (d), 68,3 (t), 55,2 (d), 55,0 (s), 51,0 (d), 39,4 (t), 38,4 (d), 37,7 (s), 36,1 (t), 33,7 (c), 32,6 (s), 26,6 (t), 24,7 (c), 24,1 (c), 23,8 (c), 22,5 (t), 15,7 (c). MS: 262 (M⁺, 38), 233 (36), 231 (100), 219 (91), 203 (62), 175 (47), 161 (40), 147 (34), 133 (40), 121 (36), 119 (56), 105 (43), 91 (40), 55 (33), 41 (40).

40 Diastereoisómero secundario, (1'S*, 6'S*, 8'S*):

45 ¹H RMN (C₆D₆): δ 5,34 (db, *J* = 6,9, 1H), 3,41 (ddd, *J* = 11,0, 7,7, 3,6, 1H), 3,23 (ddd, *J* = 11,0, 5,7, 3,6, 1H), 2,14 (m, 1H), 2,01 (da, *J* = 17,0, 1H), 1,73 (m, 1H), 1,66 (sa, 1H), 1,57-1,45 (m, 4H), 1,33 (m, 1H), 1,11 (s, 3H), 1,08 (d, *J* = 6,9, 3H), 0,99 (da, *J* = 9,6, 1H), 0,95-0,85 (m, 2H), 0,90 (s, 3H), 0,86 (s, 3H), 0,77 (s, 3H). ¹³C RMN (C₆D₆; desplazamientos extraídos del experimento HSQC): δ 119,4 (d), 66,8 (t), 56,7 (d), 49,6 (d), 40,7 (d), 39,1 (t), 37,0 (t), 30,1 (t), 29,0 (c), 25,7 (c), 25,6 (c), 25,1 (t), 23,6 (c), 14,6 (c). MS: 262 (M⁺, 57), 247 (13), 231 (66), 219 (52), 203 (85), 201 (53), 179 (31), 175 (30), 163 (43), 161 (74), 149 (60), 133 (74), 121 (72), 119 (100), 105 (68), 91 (63), 55 (46), 41 (45).

50 Descripción del olor: véase el ejemplo 1 b anterior.

e) 2,2,8,11,11-pentametil-6-oxatetríciclo[10.2.1.0^{1,10}.0^{4,9}]pentadec-9-eno (**5b**)

55 Se sometió a reflujo durante 2 h una suspensión de 5-etiliden-2,2,7,7-tetrametiltríciclo[6.2.1.0^{1,6}]undecano (**2b**, 4,0 g, 0,017 mol), paraformaldehído (2,5 g, 0,079 mol) y montmorillonita K-10 (2,5 g), se filtró, se concentró al vacío y se purificó por cromatografía ultra-rápida (MTBE / hexano 1:15; el producto impuro contenía 37% de **3b** y 22,5% de **5b**) para dar 2,2,8,11,11-pentametil-6-oxatetríciclo[10.2.1.0^{1,10}.0^{4,9}]pentadec-9-eno (**5b**, 1,3 g, 27% de rendimiento, sólido blanco ceroso).

60 ¹³C RMN (C₆D₆ + Cr(acac)₃): δ 143,9 (s), 127,5 (s), 74,1 (t), 73,9 (t), 57,3 (s), 49,5 (d), 43,4 (s), 36,9 (2t), 33,9 (d), 32,6 (d), 31,3 (s), 29,3 (t), 28,2 (c), 27,2 (c), 27,0 (c), 25,7 (c), 25,1 (t), 17,7 (c). MS: 274 (M⁺, 40), 259 (15), 246 (19), 245 (100), 231 (78), 187 (12), 173 (17), 159 (21), 145 (30), 133 (16), 119 (25), 105 (30), 91 (39), 55 (26), 41 (36).

Descripción del olor: amaderado, ambarino, seco, similar a IsoE.

65

Ejemplo 2: 2-(2,2,7,7-Tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-il)propan-1-ol (**7b**)

Una solución de la mezcla **6b** (5,0 g, 0,019 mol) en etanol (25 ml) se hidrogenó en presencia de paladio sobre carbón activado (10%, 0,55 g), en un autoclave a 110°C y 60 bar, durante 3 h. El catalizador se separó por filtración, se evaporó el disolvente al vacío y el residuo (4,5 g) se disolvió en ciclohexano (500 ml) y se agitó con MCPBA (70%, 4,9 g, 0,020 moles) y NaHCO₃ (3,0 g, 0,036 moles) a temperatura ambiente durante 18 h. Después de lavar sucesivamente con NaHCO₃ acuoso y solución saturada de cloruro de sodio, la fase orgánica se secó (MgSO₄), se concentró al vacío y se purificó por cromatografía ultra-rápida (MTBE/hexano 1:4) para dar una muestra pura de 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-il)propan-1-ol (**7b**, 0,3 g, 6% de rendimiento, sólido blanco ceroso) y las fracciones (2,2 g) de **7b** + **3b**, enriquecidas en el alcohol saturado **7b**.

¹H RMN (C₆D₆): δ 3,74 (dd, J = 9,8, 4,4, 1H), 3,26 (dd, J = 9,8, 8,7, 1H), 2,01 (m, 1H), 1,75 (m, 1H), 1,72-1,67 (m, 2H), 1,57 (m, 1H), 1,52 (m, 1H), 1,47-1,40 (m, 2H), 1,38-1,10 (m, 6H), 1,17 (s, 3H), 1,09 (d, J = 7,1, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 1,01 (s, 3H). ¹³C RMN (C₆D₆): δ 64,7 (t), 56,0 (s), 50,4 (d), 49,9 (d), 38,0 (d), 37,7 (t), 36,9 (t), 36,8 (d), 33,7 (s), 33,5 (c), 27,1 (t), 27,1 (c), 23,2 (c), 22,1 (t), 21,4 (c), 20,6 (t), 17,1 (c). MS: 264 (M⁺, 6), 249 (4), 221 (11), 206 (18), 205 (100), 177 (6), 163 (14), 149 (26), 135 (15), 123 (25), 109 (67), 107 (35), 95 (33), 93 (31), 81 (30), 69 (42), 55 (36), 41 (40).

Descripción del olor (**7b**): ambarino, amaderado, ligeramente a polvo/tierra.

Ejemplo 3: 5-(1-metoxiprop-2-il)-2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-eno (**8b**)

Se añadió una solución de **3b** (1,0 g, 3,8 x 10⁻³ mol) en DMF (5 ml) a una suspensión en THF (8 ml) de hidruro de sodio (0,27 g de una dispersión al 50% en aceite mineral, lavada dos veces con hexano, 5,6 x 10⁻³ mol). Después de 3 h de agitación a temperatura ambiente, se añadió yoduro de metilo (1,6 g, 0,011 mol) con enfriamiento y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 h adicionales, se vertió en HCl 2 M enfriado con hielo (100 ml) y se extrajo con MTBE (2 x 100 ml). La fase orgánica se lavó con solución saturada de cloruro de sodio (2 x 50 ml), se secó (MgSO₄), se concentró al vacío y se purificó por cromatografía ultra-rápida (MTBE/hexano 1:20) para dar 5-(1-metoxiprop-2-il)-2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-eno (**8b**, 0,73 g, 69% de rendimiento, aceite incoloro).

¹H RMN: δ 3,32 (s, 3H), 3,31-3,22 (m, 2H), 2,98 (m, 1H), 1,88 (ddd, J = 17,1, 6,2, 1,4, 1H), 1,78 -1,59 (m, 4H), 1,45-1,33 (m, 3H), 1,22-1,16 (m, 1H), 1,21 (s, 3H), 1,17 (dd, J = 9,5, 1,4, 1H), 1,13 (s, 3H), 1,08 (m, 1H), 0,98 (d, J = 6,8, 3H), 0,90 (s, 3H), 0,82 (s, 3H). ¹³C RMN: δ 146,9 (s), 125,6 (s), 76,8 (t), 58,8 (d), 56,8 (s), 49,4 (c), 42,7 (s), 36,1 (t), 35,3 (d), 33,9 (t), 31,1 (s), 29,1 (t), 27,3 (c), 26,3 (c), 26,1 (c), 25,0 (t), 24,1 (c), 21,2 (t), 16,1 (c). MS: 276 (M⁺, 16), 247 (6), 232 (18), 231 (100), 203 (10), 175 (70), 161 (19), 145 (13), 133 (16), 119 (21), 105 (21), 91 (19), 69 (14), 55 (13), 45 (24), 41 (18).

Descripción del olor: a tierra / musgo, amaderado (cariofileno), floral, especiado, dulce.

Ejemplo 4: 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)propanal (**9b**)

Se añadió acetato de sodio (0,1 g) y PCC (6,6 g, 0,031 mol, por partes) sucesivamente a temperatura ambiente a una solución vigorosamente agitada de **3b** (6,0 g, 0,023 mol) en diclorometano (200 ml). Después de agitar durante 3 h más, la mezcla de reacción negra se filtró a través de Celite®, el filtrado se concentró al vacío y se purificó por cromatografía ultra-rápida (MTBE / hexano 1:10) para dar 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)propanal (**9b**, 3,8 g, rendimiento 64%, sólido blanco).

¹H RMN: δ 9,59 (d, J = 0,5, 1H), 3,62 (c, J = 6,8, 1H), 1,89 (ddd, J = 17,4, 6,3, 1,4, 1H), 1,81-1,65 (m, 3H), 1,58 (m, 1H), 1,53-1,37 (m, 3H), 1,27-1,21 (m, 2H), 1,23 (s, 3H), 1,20 (s, 3H), 1,14 (d, J = 6,8, 3H), 1,14-1,08 (m, 1H), 0,93 (s, 3H), 0,85 (s, 3H). ¹³C RMN: δ 203,5 (d), 152,5 (s), 120,3 (s), 57,5 (s), 49,7 (d), 49,3 (d), 43,1 (s), 36,2 (t), 33,8 (t), 31,0 (s), 29,0 (t), 28,1 (c), 26,1 (c), 25,8 (c), 24,9 (t), 24,1 (c), 22,8 (t), 11,5 (c). MS: 260 (M⁺, 15), 245 (2), 232 (19), 231 (100), 217 (21), 203 (9), 189 (7), 175 (79), 161 (23), 147 (15), 133 (21), 119 (24), 105 (25), 91 (28), 69 (18), 55 (18), 41 (25).

Descripción del olor: amaderado, ambarino, floral.

Ejemplo 5: 3-(2,2,7,7-Tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)butan-2-ol (**10b**)

Se añadió gota a gota **9b** (1,7 g, 6,5 x 10⁻³ mol) en éter dietílico (50 ml) a 10°C a una solución de bromuro de metilmagnesio (3 ml de solución de éter dietílico 3 M, 9,0 x 10⁻³ mol) en el mismo disolvente (50 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas adicionales, se vertió en HCl 0,1 M enfriado en hielo (100 ml) y se extrajo con MTBE (100 ml). La fase orgánica se lavó con solución saturada de cloruro de sodio (2 x 50 ml), se secó (MgSO₄), se concentró al vacío y se purificó por recristalización a partir de hexano para dar 3-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)butano-2-ol (**10b**, 1,1 g, rendimiento 61%, prismas blancos, punto de fusión 119-121°C).

¹H RMN: δ 3,70 (dc, *J* = 9,6, 6,2, 1H), 2,57 (dc, *J* = 9,5, 6,8, OH), 1,89 (ddd, *J* = 17,2, 6,2, 1,1, 1H), 1,79-1,60 (m, 4H), 1,44-1,33 (m, 4H), 1,23-1,18 (m, 1H), 1,20 (s, 3H), 1,16 (s, 3H), 1,20 (d, *J* = 6,3, 3H), 1,09 (d, *J* = 6,7, 3H), 0,91 (s, 3H), 0,81 (s, 3H). ¹³C RMN: δ 147,3 (s), 126,0 (s), 70,9 (d), 57,0 (s), 49,6 (d), 43,3 (d), 42,7 (s), 36,0 (t), 33,8 (t), 31,2 (s), 29,1 (t), 27,8 (c), 26,4 (c), 26,1 (c), 25,0 (t), 24,3 (c), 22,5 (c), 21,3 (t), 16,6 (c). MS: 276 (M⁺, 8), 232 (20), 231 (100), 203 (6), 189 (7), 176 (12), 175 (83), 161 (22), 133 (14), 119 (18), 105 (18), 91 (17), 69 (14), 55 (12), 45 (15), 41 (14).

Descripción del olor: ambarino, amaderado, floral, afrutado.

Ejemplo 6:

Los siguientes compuestos enumerados en la tabla 1 se han preparado según los procedimientos generales mostrados en los ejemplos 1 a 5 a partir de 5-metilen-2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undecano (**2a**) y 5-2-propiliden-2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undecano (**2c**), respectivamente. Sus olores se evaluaron en papel secante.

Tabla 1:

Compuesto	R ¹ es	Y es	-C=C-	Descripción del olor
2c	Et	---	2,5'	Amaderado, agreste, a tierra/musgo
3a	H	-CH ₂ OH	5',6'	Ambarino, amaderado, floral, almizclado
3c	Et	-CH ₂ OH	5',6'	Ambarino, amaderado, frutal, a polvo
4a	H	-CH ₂ OH	4',5'	4a en una mezcla con 3a (68:30,5): ambarino, amaderado (ionona), almizclado, a polvo, agreste
4c	Et	-CH ₂ OH	4',5'	4c en una mezcla con 3c (44,5:55,5): ambarino, amaderado, a polvo, a verde
5a	H	-CH ₂ OCH ₂ -	4',5'	Almizclado, afrutado, amaderado, ligeramente de tipo Cashmeran®
8a	H	-CH ₂ OMe	5',6'	Ambarino, amaderado, agreste, almizclado
8c	Et	-CH ₂ OMe	5',6'	Amaderado (cariofileno), a tierra/musgo, dulce, floral (a rosas)

Compuesto 2c:

¹H RMN: δ 2,45 (ddd, *J* = 14,7, 4,6, 3,0, 1H), 2,11 (m, 1H), 2,10-1,92 (m, 2H), 1,82-1,68 (m, 2h), 1,58 (m, 1 H), 1,39 (ddt, *J* = 9,6, 3,0, 1,8, 1H), 1,34-1,15 (m, 4H), 1,20 (s, 3H), 1,11 (dd, *J* = 9,4, 1,5, 1H), 1,02 (2s, 6H), 0,95 (t, *J* = 7,3, 3H), 0,89 (s, 3H). ¹³C RMN: δ 136,9 (s), 123,9 (d), 57,2 (s), 54,0 (d), 49,7 (d), 39,2 (s), 37,7 (t), 36,0 (t), 33,6 (c), 33,5 (s), 27,0 (t), 26,7 (c), 26,0 (t), 25,4 (c), 23,4 (c), 21,2 (t), 20,9 (t), 14,9 (c). MS: 246 (M⁺, 36), 231 (41), 217 (17), 203 (72), 190 (13), 175 (26), 164 (28), 163 (100), 149 (36), 147 (26), 133 (23), 121 (32), 119 (30), 107 (68), 105 (45), 93 (45), 91 (59), 79 (41), 55 (58), 41 (75).

Compuesto 3a:

¹H RMN: δ 3,75-3,64 (m, 2H), 2,44-2,32 (m, 2H), 1,95 (ddd, *J* = 17,3, 12,1, 6,3, 1H), 1,84 (ddd, *J* = 17,3, 6,2, 1,0, 1H), 1,75 (m, 1H), 1,70-1,62 (m, 2H), 1,48-1,36 (m, 4H), 1,23 (s, 3H), 1,22-1,16 (m, 2H), 1,12 (s, 3H), 1,11-1,04 (m, 1H), 0,92 (s, 3H), 0,82 (s, 3H). ¹³C RMN: δ 150,1 (s), 119,4 (s), 61,4 (t), 57,1 (s), 49,1 (d), 42,7 (s), 36,2 (t), 36,1 (t), 33,9 (t), 31,1 (s), 29,2 (t), 27,4 (c), 26,8 (t), 26,3 (2c), 24,9 (t), 24,3 (c). MS: 248 (M⁺, 33), 233 (11), 219 (71), 217 (16), 205 (100), 203 (28), 173 (22), 161 (30), 159 (29), 147 (23), 131 (22), 119 (29), 105 (33), 91 (35), 41 (26).

Compuesto 3c:

¹H RMN: δ 3,62-3,43 (m, 2H), 2,80 (tt, *J* = 8,7, 6,4, 1H), 1,89-1,73 (m, 3H), 1,73-1,65 (m, 2h), 1,48-1,37 (m, 4H), 1,37-1,28 (m, 1H), 1,28-1,18 (m, 2H), 1,25 (s, 3H), 1,18-1,07 (m, 1H), 1,16 (s, 3H), 0,93 (s, 3H), 0,87 (t, *J* = 7,5, 3H), 0,83 (s, 3H). ¹³C RMN: δ 151,7 (s), 122,7 (s), 64,6 (t), 57,5 (s), 49,5 (d), 44,5 (d), 42,8 (s), 36,1 (t), 33,6 (t), 31,1 (s), 29,2 (t), 28,3 (c), 26,9 (c), 26,3 (c), 25,1 (t), 24,4 (c), 22,9 (t), 20,4 (t), 11,9 (c). MS: 276 (M⁺, 24), 247 (31), 246 (20), 245 (100), 233 (52), 203 (36), 189 (61), 161 (18), 147 (24), 133 (27), 119 (33), 105 (32), 91 (33), 69 (24), 55 (26), 41 (32).

Compuesto 4a (dos pares diastereoméricos de enantiómeros (1:1,4); espectros del diastereómero principal):

¹³C RMN: δ 136,5 (s), 122,3 (d), 60,7 (t), 55,6 (d), 55,1 (s), 49,2 (d), 42,3 (s), 39,7 (t), 39,0 (t), 36,7 (t), 32,5 (s), 30,2 (t), 28,5 (c), 25,4 (c), 25,3 (c), 24,7 (t), 23,6 (c). MS: 248 (M⁺, 67), 233 (19), 215 (24), 205 (75), 187 (59), 165 (40), 150 (49), 149 (75), 147 (81), 133 (81), 117 (37), 119 (84), 105 (100), 91 (97), 79 (50), 55 (65), 41 (81).

Compuesto 4c (dos pares diastereoméricos de enantiómeros (1:2,1); espectros del diastereómero principal):

¹H RMN: δ 5,42 (m, 1H), 3,54-3,43 (m, 2H), 2,37 (tt, *J* = 7,3, 4,4, 1H), 2,06 (m, 1H), 1,97 (ddb, *J* = 17,7, 4,8, 1H), 1,76 (m, 1H), 1,73-1,60 (m, 2H), 1,58 (ai, *J* = 7,3, 2H), 1,48-1,41 (m, 1H), 1,37 (m, 1H), 1,36-1,30 (m, 1H), 1,27-1,20 (m, 1H), 1,15-1,11 (m, 1H), 1,08 (s, 3H), 1,06 (s, 3H), 0,94 (t, *J* = 7,3, 3H), 0,91 (s, 3H), 0,81 (s, 3H). ¹³C RMN: δ 138,6 (s), 122,3 (d), 65,1 (t), 55,1 (s), 54,4 (d), 51,0 (d), 45,6 (d), 39,4 (t), 37,8 (s), 36,0 (t), 33,8 (c), 32,5 (s), 26,7 (t), 24,7 (c), 24,1 (2c), 22,6 (t), 22,4 (t), 12,4 (c). MS: 276 (M⁺, 20), 247 (27), 246 (21), 245 (100), 233 (56), 203 (50), 189 (41), 161 (26), 147 (28), 133 (52), 119 (67), 105 (57), 91 (58), 69 (34), 55 (65), 41 (71).

10 **Compuesto 5a:**

¹H RMN: (C₆D₆): δ 4,04 (da, *J* = 15,5, 1H), 3,85 (ddd, *J* = 10,7, 5,2, 3,6 1H), 3,80 (da, *J* = 15,5, 1H), 3,46 (ddd, *J* = 10,7, 8,9, 3,8, 1H), 2,16 (m, 1H), 1,80-1,69 (m, 2H), 1,57-1,52 (m, 2H), 1,52-1,41 (m, 2H), 1,40-1,30 (m, 2H), 1,05 (s, 3H), 0,99 (d, *J* = 15,1, 1 H), 0,97-0,93 (m, 1H), 0,94 (s, 3H), 0,92 (m, 1H), 0,84 (s, 3H), 0,75 (s, 3H). ¹³C RMN: (C₆D₆): δ 127,9 (s), 126,4 (s), 69,2 (t), 64,8 (t), 58,4 (d), 55,3 (s), 49,5 (d), 42,7 (s), 39,0 (t), 37,0 (t), 32,7 (s), 30,6 (t), 30,4 (t), 28,4 (c), 25,5 (2c), 25,0 (t), 23,4 (c). MS: 260 (M⁺, 40), 245 (5), 231 (5), 217 (24), 177 (100), 161 (19), 133 (30), 119 (15), 105 (25), 91 (32), 79 (17), 55 (25), 41 (30).

20 **Compuesto 8a:**

¹H RMN: δ 3,47-3,35 (m, 2H), 3,34 (s, 3H), 2,43-2,29 (m, 2H), 1,95 (ddd, *J* = 17,3, 12,1, 6,3, 1H), 1,83 (ddd, *J* = 17,3, 6,3, 1,1, 1H), 1,74 (m, 1H), 1,69-1,59 (m, 2H), 1,46-1,35 (m, 3H), 1,22 (s, 3H), 1,21-1,15 (m, 2H), 1,11-1,03 (m, 1H), 1,10 (s, 3H), 0,91 (s, 3H), 0,81 (s, 3H). ¹³C RMN: δ 148,4 (s), 120,1 (s), 72,4 (t), 58,5 (c), 56,9 (s), 49,1 (d), 42,7 (s), 36,1 (t), 34,1 (t), 33,3 (t), 31,1 (s), 29,1 (t), 27,5 (t), 27,1 (c), 26,3 (c), 26,0 (c), 24,9 (t), 24,2 (c). MS: 263 (11), 262 (M⁺, 55), 247 (9), 233 (83), 219 (100), 217 (51), 215 (25), 203 (31), 201 (26), 187 (31), 173 (52), 161 (88), 159 (66), 145 (49), 131 (56), 119 (61), 105 (72), 91 (66), 69 (34), 45 (73), 41 (43).

30 **Compuesto 8c:**

¹H RMN: δ 3,34-3,27 (m, 2H), 3,31 (s, 3H), 2,80 (tt, *J* = 9,2, 5,6, 1 H), 1,85 (ddd, *J* = 17,2, 6,2, 1,4, 1H), 1,81-1,59 (m, 5H), 1,46-1,29 (m, 4H), 1,24 (s, 3H), 1,23-1,6 (m, 3H), 1,11 (s, 3H), 0,91 (s, 3H), 0,83 (t, *J* = 7,5, 3H), 0,81 (s, 3H). ¹³C RMN: δ 148,4 (s), 121,7 (s), 76,8 (t), 58,9 (c), 57,2 (s), 49,4 (d), 42,8 (s), 42,1 (d), 36,0 (t), 33,9 (t), 31,1 (s), 29,2 (t), 27,6 (c), 26,8 (c), 26,4 (c), 25,1 (t), 24,2 (c), 23,2 (t), 21,3 (t), 11,9 (c). MS: 290 (M⁺, 13), 261 (5), 246 (19), 245 (100), 203 (11), 189 (60), 175 (8), 161 (12), 145 (14), 133 (16), 119 (18), 105 (18), 91 (18), 69 (15), 55 (14), 45 (23), 41 (14).

Ejemplo 7: Composición de fragancia hesperídica amaderada para agua de colonia

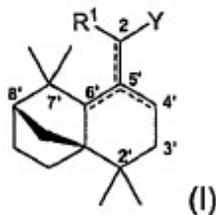
	partes en peso
Boisambrene Forte (1-(etoximetoxi)-ciclododecano)	15
Aceite de cedro de Texas	80
Cepionate® (2-(3-oxo-2-pentilciclopentil)acetato de metilo)	75
Cumarina cristalina	2
Dipropilenglicol (DPG)	37
Etil linalol	25
Galaxolide® 50 IPM (1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-gamma-2-benzopirano)	240
Georgywood (cis-1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,2,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etanona)	75
Formiato de cis-3-hexenilo	5
Cis-3-hexenol	15
Iso E Super® (7-acetil, 1, 2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,1,6,7-tetrametilnaftaleno)	200
Aceite de limón de Italia	75
Liffarome™ (carbonato de cis-3-hexenil metilo) al 10% en DPG	25
Nerol extra (3,7-dimetil octa-2,6-dien-1-ol)	10
Nonadilo (6,8-dimetilnonan-2-ol)	3
Melocotón puro (5-heptildihidro-2(3H)-furanona) al 10% en DPG	15
Tropional	8
Velviona (ciclohexadec-5-eno-1-ona)	20
	925

40 Se mezclaron en DPG 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)propan-1-ol (**3b**) y 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-4-en-5-il)propan-1-ol (**4b**) (53:34,5) obtenido según el ejemplo 1b, para formar una solución al 10%. La adición de 75 partes de esta solución a la composición mencionada anteriormente otorga volumen, redondez y difusión, a la vez que mantiene la frescura hesperídica de la nota superior. Se realiza el carácter ambarino almizclado, mejora el rendimiento amaderado ambarino del remanente y ayuda a desarrollar una

45 nota muy atractiva y sensual.

REIVINDICACIONES

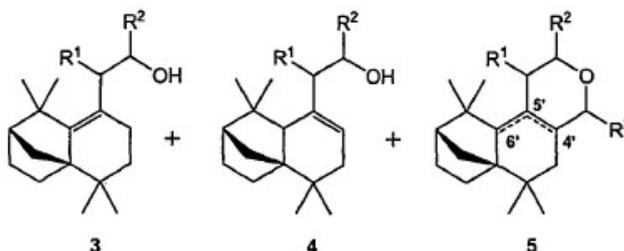
1. Utilización como ingrediente de fragancia de un compuesto de fórmula (I)



5 en la que
 R^1 es hidrógeno o alquilo C_1-C_3 ;
 Y es un residuo monovalente seleccionado entre el grupo que comprende $-CR^2O$ y CHR^2O^3 ,
 en el que R^2 es hidrógeno o alquilo C_1-C_3 , y
 10 R^3 es hidrógeno o alquilo C_1-C_3 ;
 o
 Y es un residuo divalente de fórmula $-CHR^2OCHR^2-$ que forma, junto con los átomos de carbono C-2, C-5' y C-4', un
 sistema de anillo de seis miembros,
 en el que R^2 es hidrógeno o metilo;
 15 y
 los enlaces entre C-5' y C-6', C-4' y C-5' y C-2 y C-5' son enlaces sencillos; o uno de los enlaces entre C-5' y C-6',
 C-4' y C-5' y C-2 y C-5', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace;
 con la condición de que el número total de átomos de carbono del compuesto de fórmula (I) sea de 20 o menos,

20 2. Composición de fragancia que comprende un compuesto de fórmula (I), según la reivindicación 1.

3. Composición de fragancia que comprende una mezcla de



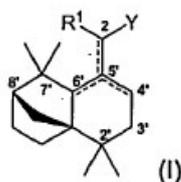
25 en la que
 R^1 es hidrógeno o alquilo C_1-C_3 , por ejemplo, etilo o isopropilo;
 R^2 es hidrógeno o alquilo C_1-C_3 , por ejemplo, etilo o isopropilo; y
 en la fórmula 5 el enlace entre C-5' y C-6' es un enlace sencillo y el enlace entre C-4' y C-5', junto con la línea
 30 discontinua, representa un doble enlace; o el enlace entre C-4' y C-5' es un enlace sencillo y el enlace entre C-5' y
 C-6', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace
 en la que la mezcla comprende

- 35 a) de un 4 a un 90% en peso de un compuesto de fórmula 3
- b) de un 4 a un 90% en peso de un compuesto de fórmula 4; y
- c) hasta un 90% en peso de un compuesto de fórmula 5.

40 4. Aplicación de fragancia que comprende un compuesto de fórmula (I), según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Método de preparación de una aplicación fragancia, que comprende la etapa de incorporación de un compuesto
 de fórmula (I), según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, a un material de base.

45 6. Compuesto de fórmula (I)



en la que

R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

5 Y es un residuo monovalente seleccionado entre el grupo que comprende -CR²O y CHR²OR³,
en el que R² es hidrógeno o alquilo C₁-C₃, y

R³ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

o

10 Y es un residuo divalente de fórmula -CHR²OCHR²- que forma, junto con los átomos de carbono C-2, C-5' y C-4', un
sistema de anillo de seis miembros,
en el que R² es hidrógeno o metilo;

y

15 los enlaces entre C-5' y C-6', C-4' y C-5' y C-2 y C-5' son enlaces sencillos; o uno de los enlaces entre C-5' y C-6', C-
4' y C-5' y C-2 y C-5', junto con la línea discontinua, representa un doble enlace;
con la condición de que

I) el número total de átomos de carbono del compuesto de fórmula (I) sea de 20 o menos;

20 II) si R¹ es hidrógeno y el enlace entre C-5' y 6-C' es un doble enlace, Y no sea -C(CH₃)O.

7. Compuesto de fórmula (I), según la reivindicación 6, en el que el enlace entre C-4' y C-5', junto con la línea
discontinua, representa un doble enlace; y
la configuración relativa del sistema de anillo es (1'S, 6'R, 8'S).

25 8. Compuesto, según la reivindicación 6, seleccionado entre el grupo que comprende 2-(2,2,7,7-
tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)propan-1-ol (3b), 2-(2,2,7,7-tetrametil-triciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-4-en-5-
il)propan-1-ol (4b), 2,2,8,11,11-pentametil-6-oxatetraciclo[10.2.1.0^{1,10}.0^{4,9}]pentadec-9-eno (5b), 2-(2,2,7,7-
tetrametil-triciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-il)propan-1-ol (7b), 5-(1-metoxiprop-2-il)-2,2,7,7-
30 (2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-eno (8b), 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)propanal (9b), 3-
5-il)etanol (3a), 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-5-il)butan-2-ol (10b), 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo-[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-en-
5-il)etanol (4a), 2-(2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-4-en-5-il)butan-1-ol (4c), 5-(1-metoxiet-2-il)-2,2,7,7-tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-eno (8a), 5-(1-metoxibut-2-il)-2,2,7,7-
35 tetrametiltriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undec-5-eno (8c) y 2,2,11,11-tetrametil-6-oxatetraciclo[10.2.1.0^{1,10}.0^{4,9}]pentadec-4(9)-eno
(5a).