

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 648**

51 Int. Cl.:

**C11B 9/00** (2006.01)

**C07C 49/21** (2006.01)

**C07C 403/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09734535 .9**

96 Fecha de presentación: **23.04.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2279235**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2011**

54 Título: **Fragancia**

30 Prioridad:  
**25.04.2008 GB 0807484**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.10.2012**

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

72 Inventor/es:  
**KRAFT, Philip**

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

ES 2 388 648 T3

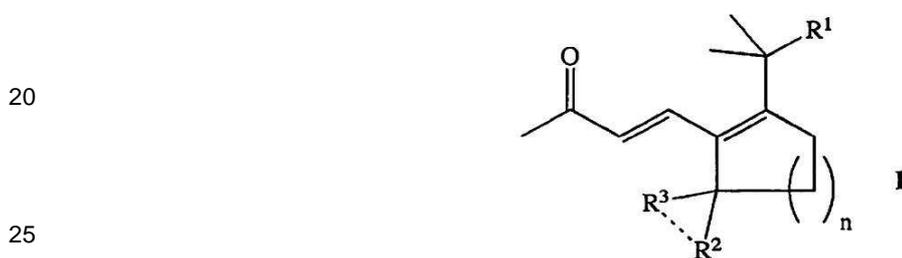
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Fragancia

5 El presente documento se refiere a compuestos de dionona y a su utilización en aplicaciones de fragancia.

Siempre se han deseado olores de almizcle en las fragancias y siempre ha habido interés por nuevos de estos olores para crear un *sillage*, la estela de un perfume que un portador del perfume deja tras de sí, único. Un *sillage* realmente único sólo se puede crear mediante nuevos olores de almizcle con notas secundarias nuevas y no habituales que extienden la gama olfativa habitual de la familia del almizcle. Consecuentemente, son muy buscados nuevos olores de almizcle de tonalidad y carácter no habituales, en especial si éstos están en la dirección afrutada o floral, ya que las notas afrutadas y florales se utilizan en todas las notas centrales de los perfumes. Se ha descubierto ahora que ciertos compuestos de dionona poseen sorprendentemente esta característica deseable de las fragancias. Por lo tanto, el presente documento da a conocer un método para conferir un olor de almizcle a una aplicación de fragancia, que comprende la adición a la misma, como mínimo, de un compuesto según la fórmula I



en el que

30  $R^1$  se selecciona entre H y  $CH_3$ ;  
 $R^2$ ,  $R^3$  se seleccionan entre las posibilidades en que (a) ambos son  $CH_3$ ; y (b)  $R^2$  y  $R^3$  son ambos grupos  $-CH_2-$  unidos por un enlace simple (tal como se indica por la línea entrecortada); y  
 n es un número entero seleccionado entre 1, 3, y 4,  
 de manera que, cuando se seleccionan  $R^2$ ,  $R^3$  según la posibilidad (b),  $R^1$  es H y  $n = 4$ .

35 De manera adicional, se da a conocer una composición de fragancia de almizcle, estando dicho olor de almizcle derivado, como mínimo parcialmente, de la presencia en el mismo, como mínimo, de un compuesto de la fórmula I.

40 De manera adicional, se da a conocer una aplicación de fragancia que presenta un carácter de olor de almizcle, que comprende, como mínimo, un componente de la fórmula I con olor de almizcle y, como mínimo, un material adicional de aplicación de fragancia.

45 Algunos compuestos de la fórmula I son conocidos y se han sugerido para utilizar en aplicaciones de fragancia. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 3.480.677 da a conocer iononas nuevas indicadas por ser útiles como odorantes en composiciones de perfumes. Sin embargo, ninguna de éstas está descrita para conferir olores de almizcle deseables.

50 La patente de Estados Unidos 4.524.020 da a conocer compuestos de ciclohexenil cetona sustituidos con isopropilo que presentan olores de almizcle.

55 Por "aplicación de fragancia" se entiende cualquier composición para cualquier utilización en que sea necesaria la presencia de sustancias aromáticas. Esto varía desde fragancias finas para uso personal hasta fragancias añadidas a productos cosméticos, personales y del hogar comerciales, tales como cremas y lociones, jabones y champús, detergente en polvo, suavizantes de telas, limpiadores de superficies y similares.

En una realización particular,  $n = 1$ .

En realizaciones individuales particulares:

60  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3 = Me$  y  $n = 1$  (4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona);  
 $R^1 = H$ ,  $R^2$  y  $R^3 = Me$  y  $n = 1$  (4-(2'-isopropil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona);  
 $R^1 = H$ ,  $R^2$  y  $R^3$  forman juntos un enlace simple y  $n = 4$  (4-(5'-isopropilespiro[2.7]dec-4'-en-4'-il)but-3-en-2-ona).

Algunos de los compuestos de fórmula I son nuevos. Por lo tanto, también se da a conocer un compuesto de la fórmula I, de manera que

R<sup>1</sup> se selecciona entre H y CH<sub>3</sub>;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> se seleccionan entre las posibilidades en que (a) ambos son CH<sub>3</sub>; y (b) R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son ambos grupos -CH<sub>2</sub>- unidos por un enlace simple (tal como se indica por la línea entrecortada); y

n es un número entero seleccionado entre 1, 3, y 4,

de manera que, cuando se seleccionan R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> según la posibilidad (b), R<sup>1</sup> es H y n = 4.

En una realización particular, n = 1.

En realizaciones individuales particulares, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> y n se seleccionan según una de las siguientes posibilidades:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> = Me y n = 1 (4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona);

R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> = Me y n = 1 (4-(2'-isopropil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona).

Los compuestos de fórmula I se pueden utilizar solos o mezclados con uno o más de los muchos ingredientes de fragancias conocidos en la técnica y fácilmente disponibles comercialmente de los principales fabricantes de fragancias. Entre los ejemplos no limitantes de dichos ingredientes se incluyen

- aceites y extractos etéreos, por ejemplo, castóreo, aceite de la raíz de costus, absoluto de musgo de roble, aceite de geranio, absoluto de jazmín, aceite de pachulí, aceite de rosa, aceite de sándalo o aceite de ylang-ylang;

- alcoholes, por ejemplo, citronelol, Ebanol<sup>TM</sup>, eugenol, geraniol, Super Muguet<sup>TM</sup>, linalool, alcohol feniletílico, Sandalore<sup>TM</sup>, terpineol o Timberol<sup>TM</sup>;

- aldehídos y cetonas, por ejemplo, Azurone<sup>TM</sup>, α-amilcinamaldehído, Georgywood<sup>TM</sup>, hidroxicitronelal, Iso E Super<sup>TM</sup>, Isoraldeine<sup>TM</sup>, Hedione<sup>TM</sup>, maltol, metil cedril cetona, metilionona o vanilina;

- éteres y acetales, por ejemplo Ambrox<sup>TM</sup>, geranil metil éter, óxido de rosa o Spirambrene<sup>TM</sup>;

- ésteres y lactonas, por ejemplo, acetato de bencilo, acetato de cedrilo, γ-decalactona, Helvetolide<sup>TM</sup>, Serenolide<sup>TM</sup>, γ-undecalactona o acetato de vetivenilo;

- macrociclos, por ejemplo, ambretólido, brasilato de etileno o Exaltolide<sup>TM</sup>; y

- heterociclos, por ejemplo, isobutilquinolina.

Además de su mezcla con otras fragancias, los compuestos de la presente invención se pueden mezclar con uno o más ingredientes o excipientes utilizados de manera conveniente conjuntamente con fragancias en composiciones de perfumes, por ejemplo, materiales portadores y otros agentes auxiliares utilizados habitualmente en la técnica, por ejemplo, disolventes, tales como dipropilenglicol (DPG), miristato de isopropilo (IPM) y citrato de trietilo (TEC).

Los compuestos dados a conocer en la presente invención se pueden utilizar en una amplia gama de aplicaciones de fragancia, por ejemplo, en cualquier sector de la perfumería fina y funcional, tal como perfumes, productos del hogar, productos para lavar ropa, productos de cuidado corporal y cosméticos. Entre los ejemplos específicos y no limitantes se incluyen fragancias finas, por ejemplo, aguas de perfume y aguas de colonia; productos del hogar, por ejemplo, detergentes para lavaplatos, limpiador de superficies, ambientador; productos para lavar ropa, por ejemplo, suavizante, lejía, detergente; productos de cuidado corporal, por ejemplo, loción después del afeitado, champú, gel de ducha, sal de baño, productos de higiene; y cosméticos, por ejemplo, desodorantes, cremas evanescentes, que comprenden un odorante.

Los compuestos de fórmula I se pueden preparar de manera conveniente a partir de las cicloalcanonas alquiladas correspondientes mediante reacciones de Grignard con alquinos según Kraft, Popaj y Abate (Synthesis ("Síntesis") 2005, 2798-2809) empleando but-3-in-2-ol directamente, o utilizando un procedimiento por etapas que consiste en el tratamiento de las cicloalcanonas con bromuro de acetileno magnesio, la transformación de los productos en los correspondientes reactivos de Grignard y la reacción de éstos con acetaldehído. La deshidratación de los alquinoles resultantes y la hidrogenación (*E*)-selectiva del triple enlace con hidruro de litio y aluminio según Kraft y Popaj (Tetrahedron 2006, 12211-12219), seguido de una oxidación del alcohol alílico resultante con clorocromato de piridinio, proporciona entonces los compuestos de fórmula I objetivo. Por lo tanto, las (espiro[2.(4-7)]-4'-alquen-4'-il)but-3-en-2-onas de fórmula I se pueden preparar empezando a partir de las correspondientes 5-alquilespiro[2.(n-3)]alcan-4-onas, que son accesibles, por ejemplo, mediante espiroanulado de cicloalcanonas con yoduro de 2-cloroetil metil sulfonio tal como se resume por Kraft (Synthesis ("Síntesis") 1999, 695-703), seguido de la posterior alquilación en la posición 5.

Los compuestos se pueden emplear en cantidades ampliamente variables dependiendo de la aplicación específica y de la naturaleza y la cantidad de otras fragancias. Las proporciones en que se emplean los compuestos de la presente invención en la aplicación pueden variar dentro de un amplio intervalo de valores y dependerán de la naturaleza de las aplicaciones que se pretenden perfumar, por ejemplo, la naturaleza de los coingredientes, y el efecto particular que busca el perfumista. En general, sin embargo, se puede emplear hasta aproximadamente el 30% en peso de fragancias finas, por ejemplo, desde aproximadamente el 1% en peso hasta aproximadamente el 10% en peso, y hasta aproximadamente el 40% en peso en base a la composición del perfume en otras aplicaciones de fragancia, por ejemplo, productos para lavar ropa. Sin embargo, estos valores se proporcionan únicamente a modo de ejemplo, ya que el perfumista experimentado también puede conseguir efectos o puede crear nuevos acordes con concentraciones inferiores o superiores.

En la formulación de aplicaciones de fragancia, también se pueden utilizar cualquiera de los ingredientes conocidos utilizados en dichas aplicaciones, ejemplos no limitantes que incluyen surfactantes, disolventes, pigmentos, colorantes, difusores, espesantes, modificadores de la reología y similares.

Los compuestos de fórmula I se pueden utilizar en la aplicación de fragancia simplemente mediante la mezcla directa de la composición de perfume con una base del producto de consumo, es decir, una combinación de todos los otros ingredientes necesarios para producir el producto deseado. De manera alternativa, los compuestos se pueden utilizar en forma atrapada en uno o más de los materiales de retención disponibles, tales como polímeros, cápsulas, microcápsulas y nanocápsulas, liposomas, formadores de película, absorbentes, tales como carbono o ceolitas, oligosacáridos cíclicos y mezclas de los mismos, o se pueden unir químicamente a sustratos, que están adaptados para liberar la molécula de fragancia después de la aplicación de un estímulo externo, tal como luz, enzimas, o similares, y, a continuación, mezclándose con la aplicación. La combinación de los ingredientes de la aplicación de fragancia, incluyendo aquellos de fórmula I, puede ser en cualquier orden deseado utilizando cualquier método conocido.

Por lo tanto, se da a conocer también un método para mejorar, potenciar o modificar el olor de almizcle de una aplicación de fragancia, que comprende la adición a la misma de una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto de fórmula I, o una mezcla de los mismos.

Se da a conocer además una aplicación de fragancia que comprende:

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

El presente documento se describirá 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. Los datos de RMN se proporcionan en relación al patrón interno de SiMe<sub>4</sub>.

#### **Ejemplo 1: 4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona**

Se añadió una solución de 2,2-dimetilciclopentanona (10,1 g, 90,0 mmol) en THF (200 ml) a -70°C en 30 minutos a una solución agitada de diisopropilamida de litio (2 M en THF, 45,0 ml, 90,0 mmol). Después de 15 minutos de agitación a -70°C, se añadió gota a gota clorotrimetilsilano (19,6 g, 180 mmol) durante un periodo de 10 minutos. La mezcla de reacción se dejó calentar hasta 0°C, se agitó durante 1 hora a esta temperatura y 2 horas a temperatura ambiente. La suspensión formada se separó por filtración mediante succión con la ayuda de un embudo sinterizado y se lavó con Et<sub>2</sub>O (100 ml), y el filtrado se concentró bajo presión reducida. A continuación, se añadió una solución de tetracloruro de titanio (17,1 g, 90 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml) en 10 minutos a -60°C a una solución del silil éter obtenido (16,8 g, 88,9 mmol) y 2-cloro-2-metilpropano (8,80 g, 95,0 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 ml). Después de agitar durante 30 minutos adicionales a -60 °C, la mezcla de reacción se dejó calentar hasta 0°C, se detuvo la reacción con H<sub>2</sub>O (500 ml) y se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 400 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con una solución acuosa de NaHCO<sub>3</sub> al 10% (2 x 150 ml) y solución saturada de cloruro sódico (2 x 100 ml), se secaron (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), y se evaporó el disolvente en un rotavapor. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía flash de gel de sílice (pentano/Et<sub>2</sub>O, 98:2, R<sub>f</sub> = 0,27) para producir la 5-*tert*-butil-2,2-dimetilciclopentanona (13,8 g, 91%) como un líquido incoloro. IR (muestra pura):  $\nu = 1722$  (s,  $\nu_{C=O}$ ), 1463 [m,  $\delta_{as}(CH_3)$ ], 1361 [m,  $\delta_s(CH_3)$ ] cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0,92/1,05$  (2s, 6 H, 2-Me<sub>2</sub>), 0,99 (s, 9 H, 1'-Me<sub>3</sub>), 1,51-1,59 (m, 1 H, 5-H), 1,64-1,80 (m, 2 H, 3-H<sub>ax</sub>, 4-H<sub>ax</sub>), 1,92-2,15 (m, 2 H, 3-H<sub>eq</sub>, 4-H<sub>eq</sub>) ppm. <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 22,3$  (t, C-4), 23,0/24,8 (2c, 2-Me<sub>2</sub>), 27,8 (q, 1'-Me<sub>3</sub>), 32,3 (s, C-1'), 35,8 (t, C-3), 45,7 (s, C-2), 223,5 (s, C-1) ppm. EM (IE):  $m/z$  (%) = 168 (24) [M]<sup>+</sup>, 153 (11) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 112 (100) [M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 111 (52) [M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 57 (45) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>.

A una solución agitada de bromuro de etilmagnesio (3 M en Et<sub>2</sub>O, 53,0 ml, 159 mmol) se añadió gota a gota en 20 minutos una solución de 3-butin-2-ol (5,61 g, 80,0 mmol) en THF (100 ml) y la mezcla de reacción se agitó durante 2

horas bajo reflujo. En una matraz redondo de 2 bocas separado, se añadió de una vez a 0°C una solución de 5-*tert*-butil-2,2-dimetilciclopentanona (12,3 g, 73,0 mmol) en THF (150 ml) a cloruro de cerio (III) anhidro (18,0 g, 73,0 mmol), y la suspensión se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. La suspensión viscosa resultante se añadió a continuación gota a gota a temperatura ambiente al reactivo de Grignard preparado anteriormente, después de lo cual no se observó un aumento de la temperatura. La mezcla de reacción se agitó durante 2 días a 50°C, se enfrió hasta temperatura ambiente, se detuvo la reacción con una solución acuosa saturada de NH<sub>4</sub>Cl (400 ml) y se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 500 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y evaporaron. La purificación del residuo resultante mediante cromatografía flash de gel de sílice (pentano/Et<sub>2</sub>O, 6:4, R<sub>f</sub> 0,26) produjo el 1-(3'-hidroxibut-1'-inil)-5-*tert*-butil-2,2-dimetilciclopentanol (10,6 g, 61 %) como un aceite ligeramente amarillento. IR (muestra pura): nu(tilde) = 3301 (m, ν<sub>O-H</sub>), 1465 [m, δ<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>)], 1366 [m, δ<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>)], 1078 (s, ν<sub>C-O</sub>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,01/1,03 (2s, 6 H, 2-Me<sub>2</sub>), 1,07 (s, 9 H, 1"-Me<sub>3</sub>), 1,44 (d, J = 6,5 Hz, 3 H, 4'-H<sub>3</sub>), 1,65-1,70 (m, 2 H, 3-, 4-H<sub>b</sub>), 1,72-1,78 (m, 2 H, 3-, 4-H<sub>a</sub>), 2,10-2,14 (m, 1 H, 5-H), 2,16 (br. s, 2 H, OH), 4,56 (q, J = 6,5 Hz, 1 H, 3'-H), ppm. <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21,5/26,9 (2c, 2-Me<sub>2</sub>), 22,9/23,0 (2t, C-4), 24,3/24,4 (2c, C-4'), 29,5/29,5 (2c, 1"-Me<sub>3</sub>), 33,7/33,7 (2s, C-1"), 35,7/35,7 (2t, C-3), 48,4/48,5 (2s, C-2), 55,6/55,7 (2d, C-5), 58,4/58,4 (2d, C-3'), 81,5 /81,5 (2s, C-1), 86,7/86,8 (s, C-1'), 87,8/87,8 (2s, C-2') ppm. EM (IE): m/z (%) = 223 (2) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 205 (15) [M - CH<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 187 (2) [M - CH<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 181 (12) [M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 164 (59) [M - H<sub>2</sub>O - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 149 (51) [M - H<sub>2</sub>O - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 121 (40)/107 (71)/93 (24)/79 (36) [C<sub>n</sub>H<sub>(2n-5)</sub>]<sup>+</sup>, 57 (95) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup>, 45 (8) [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 43 (100) [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>.

Se añadió una solución de 1-(3'-hidroxibut-1'-inil)-5-*tert*-butil-2,2-dimetilciclopentanol (6,20 g, 26,0 mmol) en THF (25 ml) en 5 minutos a 0°C a una solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20% (200 ml) y THF (175 ml). Después de agitación durante 2 horas a 0°C, la mezcla de reacción se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 250 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con una solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> (2 x 250 ml), con solución saturada de cloruro sódico (2 x 150 ml), se secaron (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el disolvente se evaporó en un rotavapor. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía flash de gel de sílice (pentano/Et<sub>2</sub>O, 95:5, R<sub>f</sub> = 0,16) para producir el compuesto del título 4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-in-2-ol (2,75 g, 48%) como un aceite incoloro. IR (muestra pura): ν = 3321 (m, ν<sub>O-H</sub>), 2150 (w, δ<sub>C=C-C</sub>), 1457 [m, δ<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>)], 1360 [m, δ<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>)], 1087 (s, ν<sub>C-O</sub>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,04 (s, 6 H, 5'-Me<sub>2</sub>), 1,19 (s, 9 H, 1"-Me<sub>3</sub>), 1,49 (d, J = 6,5 Hz, 3 H, 1-H<sub>3</sub>), 1,61 (t, J = 7,5 Hz, 2 H, 4'-H<sub>2</sub>), 1,93 (br. s, 1 H, OH), 2,40 (d, J = 7,0 Hz, 2 H, 3'-H<sub>2</sub>), 4,70 (q, J = 6,5 Hz, 1 H, 2-H) ppm. <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ = 24,4 (q, C-1), 26,8/26,9 (2c 5'-Me<sub>2</sub>), 29,4 (q, 1"-Me<sub>3</sub>), 31,8 (t, C-3'), 34,0 (s, C-1"), 38,0 (t, C-4'), 47,0 (s, C-5'), 59,1 (d, C-2), 81,3 (s, C-3), 96,9 (s, C-4), 124,6 (s, C-1'), 156,1 (s, C-2') ppm. EM (IE): m/z (%) = 220 (53) [M]<sup>+</sup>, 205 (87) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 187 (36) [M - CH<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 163 (28) [M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 57 (34) [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 43 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>.

A una suspensión agitada de hidruro de litio y aluminio (350 mg, 9,22 mmol) en THF (5,0 ml) se añadió gota a gota a temperatura ambiente una solución de 4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-in-2-ol (2,20 g, 10,0 mmol) en THF (20 ml), y la mezcla de reacción se agitó durante 4 horas adicionales a temperatura ambiente. Bajo enfriamiento con un baño de hielo, se añadió agua gota a gota (0,35 ml), seguido de una solución acuosa de NaOH al 15% (0,35 ml) y de nuevo agua (1,05 ml). Después de agitar durante 30 minutos adicionales a temperatura ambiente, el precipitado formado se separó por filtración mediante succión con la ayuda de un embudo sinterizado y se lavó con Et<sub>2</sub>O (30 ml). Los filtrados combinados se evaporaron bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía flash de gel de sílice (pentano/Et<sub>2</sub>O, 9:1, R<sub>f</sub> = 0,22) para producir (*E*)-4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ol (1,94 g, 87%). IR (muestra pura): ν = 3331 (m, ν<sub>O-H</sub>), 1457 [m, δ<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>)], 1360 [m, δ<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>)], 1065 (s, ν<sub>C-O</sub>), 968 (s, δ<sub>C=C-H</sub>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,02/1,03 (2s, 6 H, 5'-Me<sub>2</sub>), 1,11 (s, 9 H, 1"-Me<sub>3</sub>), 1,31 (d, J = 6,5 Hz, 3-H, 1-H<sub>3</sub>), 1,56 (t, J = 7,0 Hz, 2 H, 4'-H<sub>2</sub>), 2,32 (t, J = 7,0 Hz, 2 H, 3'-H<sub>2</sub>), 4,33-4,35 (m, 1 H, 2-H), 5,54 (dd, J = 16,0, 6,5 Hz, 1 H, 3-H), 6,30 (d, J = 16,0 Hz, 1 H, 4-H) ppm. <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23,2 (q, C-1), 27,2 (q, 5'-Me<sub>2</sub>), 30,7 (q, 1"-Me<sub>3</sub>), 31,4 (t, C-3'), 33,7 (s, C-1"), 39,8 (t, C-4'), 47,9 (s, C-5'), 69,7 (d, C-2), 126,1 (d, C-3), 134,3 (d, C-4), 139,0 (s, C-1'), 146,1 (s, C-2') ppm. EM (IE): m/z (%) = 222 (15) [M]<sup>+</sup>, 207 (38) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 189 (83) [M - CH<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 165 (8) [M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 133 (100) [C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>]<sup>+</sup>, 57 (87) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 45 (19) [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 43 (90) [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>.

Se añadió gota a gota a temperatura ambiente clorocromato de piridinio (2,18 g, 10,1 mmol) a una suspensión agitada de (*E*)-4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ol (1,50 g, 6,75 mmol) y Celite (5,00 g) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 ml). Después de agitar durante 5 horas a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se separó por filtración sobre una almohadilla de Celite y se lavó con Et<sub>2</sub>O (50 ml). El filtrado se evaporó en un rotavapor, y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía flash de gel de sílice (pentano/Et<sub>2</sub>O, 98:2, R<sub>f</sub> = 0,15) para producir el compuesto del título odorífero (*E*)-4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona (1,34 g, 90%). IR (muestra pura): ν = 1664 (s, ν<sub>C=Oconj</sub>), 1459 [m, δ<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>)], 1360 [m, δ<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>)], 1252 (s, ν<sub>C=C-C=O</sub>), 981 (m, δ<sub>C=C-H</sub>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,14 (s, 6 H, 5'-Me<sub>2</sub>), 1,20 (s, 9 H, 1"-Me<sub>3</sub>), 1,61 (t, J = 7,0 Hz, 2 H, 4'-H<sub>2</sub>), 2,28 (s, 3 H, 1-H<sub>3</sub>), 2,43 (d, J = 7,0 Hz, 2 H, 3'-H<sub>2</sub>), 6,16 (d, J = 16,5 Hz, 1 H, 3-H), 7,37 (d, J = 16,5 Hz, 1H, 4-H) ppm. <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ = 26,9 (q, C-1), 27,0 (q, 5'-Me<sub>2</sub>), 30,9 (q, 1"-Me<sub>3</sub>), 32,5 (t, C-3'), 34,4 (s, C-1"), 40,3 (t, C-4'), 47,6 (s, C-5'), 126,6 (d, C-3), 138,7 (s, C-1'), 140,0 (d, C-4), 158,0 (s, C-2'), 199,1 (s, C-2) ppm. EM (IE): m/z (%) = 220 (6) [M]<sup>+</sup>, 205 (15) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 163 (100) [M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 57 (10) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 43 (41) [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>. C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O (220,4): calculado C 81,76, H 10,98; hallado C 81,77, H 11,04. Olor: Nota de almizcle potente con un carácter típico que recuerda a calabazas,

remolacha, frutas secas y violetas.

**Ejemplo 2: 4-(2'-Isopropil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona**

- 5 Se añadió una solución de DMPU (9,86 g, 77,0 mmol) en THF (100 ml) a -70 °C en 5 minutos a una solución agitada de diisopropilamida de litio (2 M en THF, 38,5 ml, 77,0 mmol). Después de 10 minutos de agitación a -70°C, se añadió una solución de 2,2-dimetilciclopentanona (7,80 g, 70,0 mmol) en THF (50 ml) durante un periodo de 30 minutos. La mezcla de reacción se calentó hasta -20°C y se trató gota a gota con 2-yodopropano (18,7 g, 105 mmol). La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta temperatura ambiente, se agitó durante la noche a temperatura ambiente, y se detuvo la reacción con una solución acuosa saturada de NH<sub>4</sub>Cl (300 ml) y se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 300 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), y concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía flash de gel de sílice (pentano/Et<sub>2</sub>O, 98:2, R<sub>f</sub> 0,25) para producir 5-isopropil-2,2-dimetilciclopentanona (8,42 g, 78%). IR (muestra pura):  $\nu = 1731$  (s,  $\nu_{C=O}$ ), 1462 [m,  $\delta_{as}(CH_3)$ ], 1367 [m,  $\delta_s(CH_3)$ ] cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0,80/0,99$  (2d, J = 7,0 Hz, 6 H, 1'-Me<sub>2</sub>), 0,94/1,06 (2s, 6 H, 2-Me<sub>2</sub>), 1,62-1,69 (m, 2 H, 3-H<sub>ax</sub>, 4-H<sub>ax</sub>), 1,76-1,81 (m, 1 H, 5-H), 1,89-1,94 (m, 1H, 1'-H), 2,11-2,17 (m, 2 H, 3-H<sub>eq</sub>, 4-H<sub>eq</sub>) ppm. <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 18,4/21,1$  (2c, 1'-Me<sub>2</sub>), 20,6 (t, C-4), 23,1/24,7 (2c, 2-Me<sub>2</sub>), 27,4 (d, C-1'), 36,4 (t, C-3), 45,3 (s, C-2), 224,1 (s, C-1) ppm. EM (IE): m/z (%) = 154 (15) [M]<sup>+</sup>, 139 (7) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 112 (36) [M - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 97 (18) [M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 56 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>.
- 20 A una solución agitada de bromuro de etilmagnesio (3 M en Et<sub>2</sub>O, 35,3 ml, 106 mmol) se añadió gota a gota en 20 minutos una solución de 3-butin-2-ol (3,72 g, 53,0 mmol) en THF (80 ml) y la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas bajo reflujo. En una matraz redondo de 2 bocas separado, se añadió de una vez a 0°C una solución de 5-isopropil-2,2-dimetilciclopentanona (7,40 g, 48,0 mmol) en THF (100 ml) a cloruro de cerio (III) anhidro (11,8 g, 48,0 mmol), y la suspensión se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. La suspensión viscosa resultante se añadió a continuación gota a gota a temperatura ambiente al reactivo de Grignard preparado anteriormente, después de lo cual no se observó un aumento de la temperatura. La mezcla de reacción se agitó durante 2 días a 50°C, se enfrió hasta temperatura ambiente, se detuvo la reacción con una solución acuosa saturada de NH<sub>4</sub>Cl (300 ml) y se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 400 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y evaporaron. La purificación del residuo resultante mediante cromatografía flash de gel de sílice (pentano/Et<sub>2</sub>O, 6:4, R<sub>f</sub> 0,23) produjo el 1-(3'-hidroxibut-1'-inil)-5-isopropil-2,2-dimetilciclopentanol (7,12 g, 66 %) como un aceite ligeramente amarillento. IR (muestra pura):  $\nu = 3297$  (m,  $\nu_{O-H}$ ), 1467 [m,  $\delta_{as}(CH_3)$ ], 1365 [m,  $\delta_s(CH_3)$ ], 1061 (s,  $\nu_{C-O}$ ) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0,91/1,04$  (2d, J = 6,5 Hz, 6 H, 1''-Me<sub>2</sub>), 0,98/1,08 (2s, 6 H, 2-Me<sub>2</sub>), 1,26-1,45 (m, 2 H, 3-H<sub>ax</sub>, 4-H<sub>ax</sub>), 1,45/1,47 (2d, J = 6,5 Hz, 3 H, 4'-H<sub>3</sub>), 1,54-1,62 (m, 1 H, 5-H), 1,69-1,84 (m, 2 H, 3-H<sub>eq</sub>, 4-H<sub>eq</sub>), 1,82 (br. s, 2 H, OH), 1,85-1,94 (m, 1 H, 1''-H), 2,49/2,54 (2s, 1 H, 2'-H), 4,59/4,60 (2c, J = 6,5 Hz, 1 H, 3'-H), ppm. <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21,6/21,7$  (2c, 1''-Me<sub>2</sub>), 22,2/22,4 (2c, 2-Me<sub>2</sub>), 24,3/24,5 (2c, C-4'), 25,4/26,8 (2t, C-4), 30,1/32,3 (2d, C-1''), 35,4/35,7 (2t, C-3), 46,1/48,3 (2s, C-2), 54,0/54,1 (2d, C-5), 58,3/58,4 (2d, C-3'), 80,1/82,0 (2s, C-1), 84,3/86,4 (s, C-1'), 87,8/89,6 (2s, C-2') ppm. EM (IE): m/z (%) = 224 (2) [M]<sup>+</sup>, 209 (3) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 206 (10) [M - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 191 (61) [M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 45 (12) [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>.
- 40 Se añadió una solución de 1-(3'-hidroxibut-1'-inil)-5-isopropil-2,2-dimetilciclopentanol (4,82 g, 21,5 mmol) en THF (20 ml) en 5 minutos a 0°C a una solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20% (150 ml) y THF (130 ml). Después de 2 horas de agitación a 0°C la mezcla de reacción se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 200 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con una solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> (2 x 200 ml), con solución saturada de cloruro sódico (2 x 100 ml), se secaron (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), y el disolvente se evaporó en un rotavapor. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía flash de sílice (pentano/Et<sub>2</sub>O, 95:5, R<sub>f</sub> = 0,14) para producir 4-(2'-isopropil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ol (2,27 g, 51%) como un aceite incoloro. IR (muestra pura):  $\nu = 3331$  (m,  $\nu_{O-H}$ ), 2150 (w,  $\delta_{C=C-C}$ ), 1455 [m,  $\delta_{as}(CH_3)$ ], 1360 [m,  $\delta_s(CH_3)$ ], 1093 (s,  $\nu_{C-O}$ ) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1,00$  (d, J = 7,0 Hz, 6 H, 1'' - Me<sub>2</sub>), 1,06 (s, 6 H, 5'-Me<sub>2</sub>), 1,50 (d, J = 6,5 Hz, 3 H, 1-H<sub>3</sub>), 1,66 (t, J = 7,0 Hz, 2 H, 4'-H<sub>2</sub>), 1,95 (br. s, 1 H, OH), 2,30 (d, J = 7,0 Hz, 2 H, 3'-H<sub>2</sub>), 2,87 (sept, J = 7,0 Hz, 1 H, 1''-H), 4,71 (q, J = 6,5 Hz, 1 H, 2-H) ppm. <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 20,8$  (q, 1''-Me<sub>2</sub>), 24,8 (q, C-1), 27,0/27,1 (2c 5'-Me<sub>2</sub>), 28,7 (t, C-3'), 29,1 (d, C-1''), 38,3 (t, C-4'), 46,6 (s, C-5'), 59,1 (d, C-2), 79,5 (s, C-3), 95,9 (s, C-4), 125,2 (s, C-1'), 155,2 (s, C-2') ppm. EM (IE): m/z (%) = 206 (63) [M]<sup>+</sup>, 191 (88) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 173 (23) [M - CH<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 163 (46) [M - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 45 (10) [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 43 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>.
- 55 A una suspensión agitada de hidruro de litio y aluminio (351 mg, 9,22 mmol) en THF (5,0 ml) se añadió gota a gota a temperatura ambiente una solución de 4-(2'-isopropil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ol (1,91 g, 9,25 mmol) en THF (20 ml), y la mezcla de reacción se agitó durante 4 horas adicionales a temperatura ambiente. Bajo enfriamiento con un baño de hielo, se añadió agua gota a gota (0,35 ml), seguido de una solución acuosa de NaOH al 15% (0,35 ml) y de nuevo agua (1,05 ml). Después de agitar durante 30 minutos adicionales a temperatura ambiente, el precipitado formado se separó por filtración mediante succión con la ayuda de un embudo sinterizado y se lavó con Et<sub>2</sub>O (30 ml). Los filtrados combinados se evaporaron bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía flash de gel de sílice (pentano/Et<sub>2</sub>O, 9:1, R<sub>f</sub> = 0,21) para producir (E)-4-(2'-isopropil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ol (1,66 g, 86%). IR (muestra pura):  $\nu = 3318$  (m,  $\nu_{O-H}$ ),
- 60

1455 [m,  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ ], 1361 [m,  $\delta_s(\text{CH}_3)$ ], 1029 (s,  $\nu_{C-O}$ ), 964 (s,  $\delta_{C=C-H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,99 (d,  $J$  = 7,0 Hz, 6 H, 1"-Me<sub>2</sub>), 1,10/1,11 (2s, 6 H, 5'-Me<sub>2</sub>), 1,31 (d,  $J$  = 6,5 Hz, 3-H, 1-H<sub>3</sub>), 1,60 (t,  $J$  = 7,5 Hz, 2 H, 4'-H<sub>2</sub>), 2,24 (t,  $J$  = 7,5 Hz, 2 H, 3'-H<sub>2</sub>), 2,84 (sept,  $J$  = 7,0 Hz, 1 H, 1"-H), 4,34 (quint,  $J$  = 6,5 Hz, 1 H, 2-H), 5,73 (dd,  $J$  = 16,0, 6,5 Hz, 1 H, 3-H), 6,18 (d,  $J$  = 16,0 Hz, 1 H, 4-H) ppm.  $^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21,3 (q, 1"-Me<sub>2</sub>), 24,5 (q, C-1), 27,0 (d, C-1"), 27,1/27,2 (2c, 5'-Me<sub>2</sub>), 27,8 (t, C-3'), 40,1 (t, C-4'), 46,5 (s, C-5'), 70,0 (d, C-2), 123,1 (d, C-3), 133,0 (d, C-4), 138,3 (s, C-1'), 146,8 (s, C-2') ppm EM (IE):  $m/z$  (%) = 208 (10) [M]<sup>+</sup>, 193 (14) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 175 (40) [M - CH<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 135 (100) [C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>]<sup>+</sup>, 45 (11) [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 43 (49) [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>.

A temperatura ambiente se añadió por partes clorocromato de piridinio (1,97 g, 9,15 mmol) a una suspensión agitada de (*E*)-4-(2'-isopropil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ol (1,27 g, 6,10 mmol) y Celite (5,00 g) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 ml). Después de agitar durante 5 horas a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se separó por filtración sobre una almohadilla de Celite y se lavó con Et<sub>2</sub>O (50 ml). El filtrado se evaporó en un rotavapor y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía flash de gel de sílice (pentano/Et<sub>2</sub>O, 98:2,  $R_f$  = 0,12) para producir el compuesto del título odorífero (*E*)-4-(2'-isopropil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona (1,12 g, 89%). IR (muestra pura):  $\nu$  = 1688 (s,  $\nu_{C=O_{conj}}$ ), 1458 [m,  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ ], 1360 [m,  $\delta_s(\text{CH}_3)$ ], 1252 (s,  $\nu_{C=C=O}$ ), 973 (m,  $\delta_{C=C-H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,04 (d,  $J$  = 7,0 Hz, 6 H, 1"-Me<sub>2</sub>), 1,18 (s, 6 H, 5'-Me<sub>2</sub>), 1,67 (t,  $J$  = 7,5 Hz, 2 H, 4'-H<sub>2</sub>), 2,29 (s, 3 H, 1-H<sub>3</sub>), 2,34 (d,  $J$  = 7,5 Hz, 2 H, 3'-H<sub>2</sub>), 2,99 (sept,  $J$  = 7,0 Hz, 1 H, 1"-H), 6,28 (d,  $J$  = 16,5 Hz, 1H, 3-H), 7,37 (d,  $J$  = 16,5 Hz, 1 H, 4-H) ppm.  $^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21,2 (q, 1"-Me<sub>2</sub>), 26,9 (q, 5'-Me<sub>2</sub>), 27,3 (d, C-1"), 27,6 (q, C-1), 28,7 (t, C-3'), 40,2 (t, C-4'), 46,3 (s, C-5'), 125,7 (d, C-3), 136,4 (d, C-4), 138,3 (s, C-1'), 159,0 (s, C-2'), 199,0 (s, C-2) ppm. EM (IE):  $m/z$  (%) = 206 (6) [M]<sup>+</sup>, 191 (5) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 163 (100) [M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 43 (38) [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O (206,3): calculado C 81,50, H 10,75; hallado C 81,43, H 10,70. Olor: Nota de almizcle potente con un carácter típico afrutado floral que recuerda a calabazas, manzanas secas, violetas y orris, delante de una base amaderada elegante.

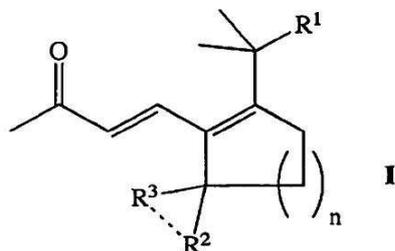
### Ejemplo 3: Fragancia fina moderna de chipre unisex

Compuesto/ingrediente	partes en peso 1/1000
Glicolato de alil amilo (éster alílico del ácido pentiloxiacético)	10
Ambrofix ((3 <i>aR</i> ,5 <i>aS</i> ,9 <i>aS</i> ,9 <i>bR</i> )-dodecahidro-3 <i>a</i> ,6,6,9 <i>a</i> -tetrametilnafto[2,1- <i>b</i> ]furano)	2
Aceite de bergamota de Italia	45
1-(Ciclooct-3-enil)propan-1-ol	45
<i>alfa</i> -Damascone al 10% en DPG (dipropilenglicol)	8
Dihidromircenol	25
Dipropilenglicol (DPG)	242
Etil linalool	45
2-Etil- <i>N</i> -metil- <i>N</i> -meta-tolil butiramida	8
Brasilato de etileno (1,4-dioxacicloheptadecano-5,17-diona)	90
Florol (2-isobutil-4-metiltetrahidro-2 <i>H</i> -piran-4-ol)	45
Georgywood ( <i>cis</i> -1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,2,8,8-tetrametil-2-naftalenil) etanona)	55
Salicilato de (3 <i>Z</i> )-hex-3-enilo	30
Aldehído hexil cinámico	45
Iso E Super (2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2-naftalenil metil cetona e isómeros)	55
Aboluto de jazmín puro de Egipto	2
Lilial (3-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-2-metilpropanal)	45
Linalool	45
Aceite de mandarina de Italia	15
6-Metoxi-2,6-dimetiloctanal	10
Aceite de pachulí de Indonesia	20
Espirogalbanona (1-espiro[4.5]dec-6/7-en-7-ilpent-4-en-1-ona) al 1 % en DPG (dipropilenglicol)	8
Vanilina	5
4-(2'- <i>tert</i> -butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona	100
	1000

Al 10%, la 4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona proporciona a esta composición unisex fresca, picante, afrutada y floral en combinación con brasilato de etileno una nota muy habitual caliente de almizcle con una firma aterciopelada que con sus aspectos de frutas secas, violetas, remolacha y calabazas armoniza perfectamente y extiende el tema floral y picante de la nota central. Aunque la fórmula no contiene musgo de roble, la fragancia aún satisface el concepto clásico de chipre, ya que la 4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona en combinación con el aceite de pachulí, Iso E Super y Georgywood produce un impacto similar y un *sillage* de larga duración. Aunque es una fragancia de chipre habitual, permanece moderna, única y distinta debido a los acentos inusuales de la 4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona.

## REIVINDICACIONES

1. Método para conferir un olor de almizcle a una aplicación de fragancia, que comprende la adición a la misma, como mínimo, de un compuesto según la fórmula I



en el que

$R^1$  se selecciona entre H y  $\text{CH}_3$ ;

$R^2$ ,  $R^3$  se seleccionan entre las posibilidades en que (a) ambos son  $\text{CH}_3$ ; y (b)  $R^2$  y  $R^3$  son ambos grupos  $-\text{CH}_2-$  unidos por un enlace simple (tal como se indica por la línea entrecortada); y

$n$  es un número entero seleccionado entre 1, 3, y 4,

de manera que, cuando se seleccionan  $R^2$ ,  $R^3$  según la posibilidad (b),  $R^1$  es H y  $n = 4$ .

2. Método, según la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula I es 4-(5'-isopropilespiro[2.7]dec-4'-en-4'-il)but-3-en-2-ona.

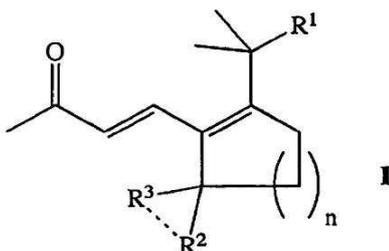
3. Método, según la reivindicación 1, en el que  $n = 1$ .

4. Método, según la reivindicación 3, en el que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  se seleccionan según una de las siguientes posibilidades:

$R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3 = \text{Me}$  (4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona);

$R^1 = \text{H}$ ,  $R^2$  y  $R^3 = \text{Me}$  (4-(2'-isopropil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona).

5. Compuesto de fórmula I



en el que:

$R^1$  se selecciona entre H y  $\text{CH}_3$ ;

$R^2$ ,  $R^3$  se seleccionan entre las posibilidades en que (a) ambos son  $\text{CH}_3$ ; y (b)  $R^2$  y  $R^3$  son ambos grupos  $-\text{CH}_2-$  unidos por un enlace simple (tal como se indica por la línea entrecortada); y

$n$  es un número entero seleccionado entre 1, 3, y 4,

de manera que, cuando se seleccionan  $R^2$ ,  $R^3$  según la posibilidad (b),  $R^1$  es H y  $n = 4$ .

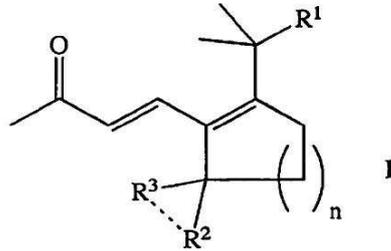
6. Compuesto, según la reivindicación 5, en el que  $n = 1$ .

7. Compuesto, según la reivindicación 6, en el que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  se seleccionan según una de las siguientes posibilidades:

$R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3 = \text{Me}$  (4-(2'-*tert*-butil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona);

$R^1 = H$ ,  $R^2$  y  $R^3 = Me$  (4-(2'-isopropil-5',5'-dimetilciclopent-1'-enil)but-3-en-2-ona).

8. Aplicación de fragancia que tiene un carácter de olor de almizcle, estando dicho olor de almizcle derivado, como mínimo parcialmente, de la presencia en el mismo, como mínimo, de un compuesto de la fórmula I



en el que

$R^1$  se selecciona entre H y  $CH_3$ ;

$R^2$ ,  $R^3$  se seleccionan entre las posibilidades en que (a) ambos son  $CH_3$ ; y (b)  $R^2$  y  $R^3$  son ambos grupos  $-CH_2-$  unidos por un enlace simple (tal como se indica por la línea entrecortada); y

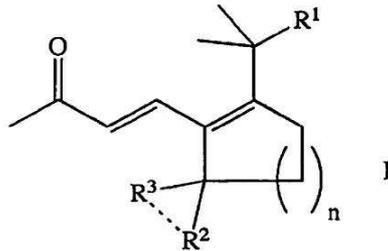
n es un número entero seleccionado entre 1, 3, y 4,

de manera que, cuando se seleccionan  $R^2$ ,  $R^3$  según la posibilidad (b),  $R^1$  es H y  $n = 4$ .

9. Aplicación de fragancia, que comprende:

a) una base del producto de consumo; y

b) como odorante de almizcle un compuesto de fórmula I, o una mezcla de los mismos;



en el que

$R^1$  se selecciona entre H y  $CH_3$ ;

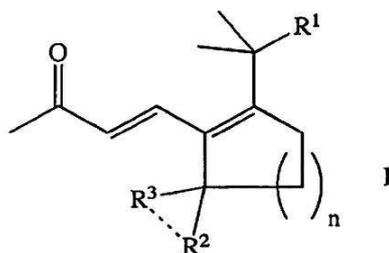
$R^2$ ,  $R^3$  se seleccionan entre las posibilidades en que (a) ambos son  $CH_3$ ; y (b)  $R^2$  y  $R^3$  son ambos grupos  $-CH_2-$  unidos por un enlace simple (tal como se indica por la línea entrecortada); y

n es un número entero seleccionado entre 1, 3, y 4,

de manera que, cuando se seleccionan  $R^2$ ,  $R^3$  según la posibilidad (b),  $R^1$  es H y  $n = 4$ .

10. Aplicación de fragancia, según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en la que  $n = 1$ .

11. Método para mejorar, aumentar o modificar el olor de almizcle de una aplicación de fragancia, que comprende la adición a la misma de una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto de fórmula I, o una mezcla de los mismos:



en el que

- $R^1$  se selecciona entre H y  $CH_3$ ;
- 5  $R^2$ ,  $R^3$  se seleccionan entre las posibilidades en que (a) ambos son  $CH_3$ ; y (b)  $R^2$  y  $R^3$  son ambos grupos  $-CH_2-$  unidos por un enlace simple (tal como se indica por la línea entrecortada); y n es un número entero seleccionado entre 1, 3, y 4, de manera que, cuando  $R^2$ ,  $R^3$  se seleccionan según la posibilidad (b),  $R^1$  es H y  $n = 4$ .
- 10 12. Método, según la reivindicación 11, en el que  $n = 1$ .