

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 389 405

(2006.01)

(51) Int. Cl.: C11B 9/00 (2006.01) A61Q 13/00 (2006.01) C11D 3/50 (2006.01)

A61K 8/33

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96) Número de solicitud europea: 10191118 .8
- (96) Fecha de presentación: **12.11.2010**
- Número de publicación de la solicitud: 2333038
 Fecha de publicación de la solicitud: 15.06.2011
- (54) Título: Compuestos de 4-alquilciclohexanopropanal novedosos y su uso en composiciones de perfume
- (30) Prioridad: 16.11.2009 US 619325

73) Titular/es:

INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC. (100.0%)
521 West 57th Street
New YorkNew York 10019, US

Fecha de publicación de la mención BOPI: **25.10.2012**

(72) Inventor/es:

LEVORSE, ANTHONY T.; BELKO, ROBERT P.; AMORELLI, BENJAMIN y MONTELEONE, MICHAEL G.

Fecha de la publicación del folleto de la patente: **25.10.2012**

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 389 405 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 de 4-alquilciclohexanopropanal novedosos y su uso en composiciones de perfume.

Campo de la invención

5

10

15

20

La presente invención se refiere a nuevas entidades químicas y a la incorporación y al uso de las nuevas entidades químicas como materiales de fragancia.

Antecedentes de la invención

Hay una necesidad constante en la industria de fragancias para proporcionar nuevos productos químicos para facilitar a los perfumistas y otras personas la capacidad de crear nuevas fragancias para perfumes, colonias y productos para el cuidado personal. Los expertos en la técnica aprecian cómo pequeñas diferencias en las estructuras químicas pueden dar como resultado diferencias inesperadas y significativas en olor, notas y características de moléculas. Estas variaciones permiten a los perfumistas y otras personas aplicar nuevos compuestos en la creación de nuevas fragancias. Por ejemplo, los compuestos de benceno que difieren ligeramente en los sustituyentes tienen perfiles de olor completamente diferentes [Ishikawa, et al., International Journal of Quantum Chemistry 79: 101-108 (2000)]. En el caso de terc-butilciclohexanos, se dice que el olor depende de la conformación de los compuestos y, por tanto, los análogos que adoptan la misma conformación tienen un olor similar. Por consiguiente, se muestra que muchos compuestos trans comparten olor de tipo orina-sudor pronunciado, mientras que los compuestos cis correspondientes son inodoros o en su mayoría tienen un olor leñoso o floral indefinible y débil. Sin embargo, se muestra que algunos otros trans y cis-terc-butilciclohexanos tienen actividades sensoriales opuestas [Ohloff, et al., Helvetica Chimica Acta 66, Fasc. 5: 1343-1354 (1983)]. Por tanto, es difícil para los expertos en la técnica predecir que una estructura dada sería eficaz en actividades sensoriales. La identificación de productos químicos de fragancia deseable sique representando retos difíciles.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona productos químicos novedosos y su uso ventajoso inesperado en la potenciación, mejora o modificación de la fragancia de perfumes, colonias, aguas de tocador, productos personales y similares.

Más específicamente, la presente invención se refiere a compuestos de 4-alquilciclohexanopropanal novedosos que presentan un fuerte efecto de fragancia inesperado y a un método para mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia a través de la adición de una cantidad olfativa aceptable de 4-alquilciclohexanopropanales representados por la fórmula I expuesta a continuación:

30 Fórmula I

en la que R se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo y sec-butilo.

Estas y otras realizaciones de la presente invención resultarán evidentes mediante la lectura de la siguiente memoria descriptiva.

Descripción detallada de la invención

35 Los expertos en la técnica saben que la fórmula I tal como se definió anteriormente proporciona los siguientes compuestos novedosos:

$$H_3C$$
Fórmula III

Fórmula IV

Fórmula V

5 Fórmula VI

Fórmula VII

$$H_3C$$
 CH_3

Fórmula VIII

Los expertos en la técnica reconocerán que:

la fórmula II representa 4-metilciclohexanopropanal;

10 la fórmula III representa 4-etilciclohexanopropanal;

la fórmula IV representa 4-propilciclohexanopropanal;

la fórmula V representa 4-isopropilciclohexanopropanal;

la fórmula VI representa 4-butilciclohexanopropanal;

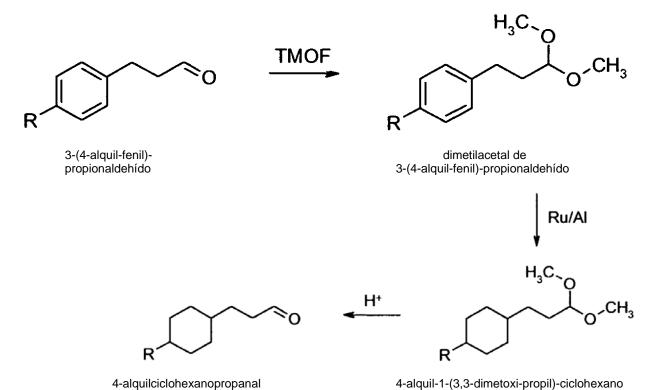
la fórmula VII representa 4-isobutilciclohexanopropanal; y

15 la fórmula VIII representa 4-sec-butilciclohexanopropanal.

Los compuestos de la presente invención pueden prepararse a partir de 3-(4-alquil-fenil)-propionaldehídos, que se sintetizan en primer lugar a través de la reacción de Hoaglin-Hirsch usando los 4-alquilbenzaldehídos correspondientes (disponibles comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical America, Inc.). Las etapas de reacción pueden representarse por los esquemas generales 1 y 2 mostrados tal como sigue:

Esquema 1: Preparación de 3-(4-alquil-fenil)-propionaldehídos.

Esquema 2: Preparación de compuestos diana, 4-alquilciclohexanopropanales.



en los que R se define como anteriormente;

5

10

R¹, R² y R³ representan independientemente metilo o etilo;

TMOF representa ortoformiato de trimetilo;

15 Pd/C representa catalizador de paladio sobre carbono; y

Ru/Al representa catalizador de rutenio sobre alúmina.

Los expertos en la técnica reconocerán que los anillos aromáticos 1,4-sustituidos contenidos en los compuestos de

4

ES 2 389 405 T3

la presente invención dan lugar a varios isómeros cis y trans. Se pretende en el presente documento que los compuestos descritos en el presente documento incluyan mezclas isoméricas de tales compuestos, así como aquellos isómeros que pueden separarse usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Las técnicas adecuadas incluyen cromatografía tal como cromatografía de líquidos de alta resolución, denominada HPLC, y particularmente cromatografía en gel y microextracción en fase sólida, denominada SPME.

5

10

30

35

40

45

50

55

El uso de los compuestos de la presente invención es ampliamente aplicable en productos de perfumería actuales, incluyendo la preparación de perfumes y colonias, el perfumado de productos para el cuidado personal tales como jabones, geles de ducha, y productos para el cuidado del cabello, productos para el cuidado de tejidos así como ambientadores y preparaciones cosméticas. Estos compuestos también pueden usarse para perfumar agentes de limpieza, tales como, pero sin limitarse a detergentes, materiales para lavavajillas, composiciones de lavado, limpiacristales y similares. En estas preparaciones, los compuestos de la presente invención pueden usarse solos o en combinación con otras composiciones de perfumado, disolventes, adyuvantes y similares. Los expertos en la técnica conocen la naturaleza y la variedad de los demás componentes que también pueden emplearse.

Muchos tipos de fragancias pueden emplearse en la presente invención, siendo la única limitación la compatibilidad con los demás componentes que están empleándose. Las fragancias adecuadas incluyen pero no se limitan a frutas tales como almendra, manzana, cereza, uva, pera, piña, naranja, fresa, frambuesa; almizcle, aromas florales tales como de tipo lavanda, de tipo rosa, de tipo iris, de tipo clavel. Otros aromas agradables incluyen aromas herbales y del bosque derivados de pino, pícea y otros olores forestales. Las fragancias también pueden derivarse de diversos aceites, tales como aceites esenciales, o de materiales vegetales tales como menta piperita, menta verde y similares. Una lista de fragancias adecuadas se proporciona en la patente estadounidense n.º 4.534.891, cuyo contenido se incorpora como referencia tal como si se expusiera en su totalidad. Otra fuente de fragancias adecuadas se encuentra en Perfumes, Cosmetics and Soaps, segunda edición, editado por W. A. Poucher, 1959. Entre las fragancias proporcionadas en este tratado están acacia, aromo, chipre, ciclamen, helecho, gardenia, espino, heliotropo, madreselva, jacinto, jazmín, lila, lirio, magnolia, mimosa, narciso, heno recién cortado, flor de azahar, orquídea, Reseda, guisante de olor, trébol, nardo, vainilla, violeta, alhelí amarillo y similares.

Los términos "formulación de fragancia", "composición de fragancia" y "composición de perfume" se entienden que significa lo mismo y se refieren a una formulación que está destinada para proporcionar un carácter de fragancia a un perfume, una colonia, agua de tocador, un producto personal, un producto para el cuidado de tejidos y similares. La formulación de fragancia de la presente invención es una composición que comprende un compuesto de la presente invención.

La cantidad olfativa aceptable se entiende que significa la cantidad de un compuesto en una formulación de fragancia, en la que el compuesto contribuirá a sus características olfativas individuales. Sin embargo, el efecto olfativo de la formulación de fragancia será la suma del efecto de cada una de los componentes de fragancia. Por tanto, los compuestos de la presente invención pueden usarse para mejorar o potenciar las características aromáticas de la formulación de fragancia, o modificando la reacción olfativa a la que contribuyen otros componentes en la formulación. La cantidad olfativa aceptable puede variar dependiendo de muchos factores incluyendo otros componentes, sus cantidades relativas y el efecto olfativo que se desea.

La cantidad de los compuestos de la presente invención empleada en una formulación de fragancia varía de desde aproximadamente el 0,005 hasta aproximadamente el 70 por ciento en peso, preferiblemente desde el 0,005 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 8 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 7 por ciento en peso. Los expertos en la técnica podrán emplear la cantidad deseada para proporcionar la intensidad y el efecto de fragancia deseados. Además de los compuestos de la presente invención, también pueden usarse otros materiales junto con la formulación de fragancia. También pueden emplearse materiales bien conocidos tales como tensioactivos, emulsionantes, polímeros para encapsular la fragancia, sin apartarse del alcance de la presente invención.

Cuando se usan en una formulación de fragancia, los compuestos de la presente invención proporcionan características florales, de lirio del valle y verdes inesperadas y hacen la formulación de fragancia más deseable y perceptible. Las cualidades de olor encontradas en los compuestos de la presente invención ayudan en embellecer y potenciar el acorde acabado y mejorar el rendimiento de otros materiales en la formulación de fragancia.

Se proporciona lo siguiente como realizaciones específicas de la presente invención. Otras modificaciones de esta invención resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. Tales modificaciones se entienden que están dentro del alcance de esta invención. Tal como se usa en el presente documento, todos los porcentajes son tanto por ciento en peso a menos que se indique lo contrario, se entiende que ppm representa partes por millón, se entiende que L es litro, se entiende que ml es millilitro, se entiende que kg es kilogramo, se entiende que g es gramo, y mmHg es milímetros (mm) de mercurio (Hg). Se entiende que IFF tal como se usa en los ejemplos significa International Flavors & Fragrances Inc., Nueva York, NY, EE.UU.

EJEMPLO I

4-propilbenzaldehído

1-dimetoximetil-4-propilbenceno

metoxietoxiacetales

3-(4-propil-fenil)-propionaldehído

3-(4-propil-fenil)-propenal

5 Preparación de 3-(4-propil-fenil)-propionaldehído: Se cargó un matraz de reacción con 4-propilbenzaldehído (1,064 kg, disponible comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical America, Inc.), metanol (500 ml) y ortoformiato de trimetilo (TMOF) (1,144 kg, disponible comercialmente de Sigma-Aldrich, Inc.). Se enfrió la masa de reacción hasta de -10 a 0°C y se añadió ácido clorhídrico (al 37%, 1 g) en una porción. La reacción fue instantánea y se permitió que la temperatura aumentara hasta 25°C a lo largo de 30 minutos. Entonces se extinguió la masa de reacción con 10 acetato de sodio (20 g) y se eliminó el disolvente mediante evaporación. Se obtuvo el producto intermedio en bruto 1-dimetoximetil-4-propil-benceno (1,388 kg) y se cargó en un segundo matraz de reacción a 25ºC. Se añadió eterato de trifluoruro de boro (1 g, disponible comercialmente de Sigma-Aldrich, Inc.). Entonces se alimentó etil vinil éter (684 g, disponible comercialmente de Sigma-Aldrich, Inc.) a lo largo de 4 horas manteniéndose la temperatura a 25-30°C. Se extinguió la masa de reacción con carbonato de sodio saturado (500 ml). Se obtuvieron los productos 15 intermedios en bruto metoxietoxiacetales, que estaban contenidos en la fase orgánica y se confirmaron mediante análisis de RMN. Se hidrolizaron los metoxietoxiacetales en bruto en presencia de agua (500 ml) que contenía ácido clorhídrico (al 37%, 50 g) a 90°C durante 5 horas y se hidrogenaron de manera catalítica adicionalmente en 2propanol (200 ml) usando paladio sobre carbono (al 5%, 1 g) e hidrógeno en un autoclave Zipper de 1 L para proporcionar el producto 3-(4-propilfenil)-propionaldehído (1,008 kg), que tenía un punto de ebullición de 115ºC a 20 una presión de 6 mmHg.

El análisis de RMN de los productos intermedios metoxietoxiacetales era el siguiente:

¹H-RMN: 0,94 ppm (t, 3H, J=7,02 Hz), 1,13-1,27 ppm (m, 9H), 1,529-1,68 ppm (m, 2H), 1,84-1,91 ppm (m, 1H), 2,06-2,14 ppm (m, 1H), 2,55-2,59 ppm (m, 2H), 2,66 ppm (t, 2H, J=7,59 Hz), 3,17 ppm (s, 3H), 3,30 ppm (s, 3H), 3,35 ppm (s, 3H), 3,35-3,67 ppm (m, 6H), 4,19-4,60 ppm (m, 2H), 7,15 ppm (d, 2H, J=5,94 Hz), 7,21 ppm (d, 2H, J=7,85 Hz), 7,32 ppm (d, 2H, J=7,85 Hz), 7,78 ppm (d, 2H, J=7,94 Hz), 9,95 ppm (s, 1H).

El análisis de RMN de 3-(4-propil-fenil)-propionaldehído era el siguiente:

¹H-RMN: 0,93 ppm (t, 3H, J=7,34 Hz), 1,62 ppm (m, 2H, J=7,52 Hz), 2,55 ppm (t, 2H, J=7,66 Hz), 2,75 ppm (t, 2H, J=7,56 Hz), 2,92 ppm (t, 2H, J=7,56 Hz), 7,10 ppm (s, 4H), 9,81 ppm (s, 1H)

Se describió el compuesto 3-(4-propil-fenil)-propionaldehído como que tenía notas florales, de lirio del valle y verdes.

30 EJEMPLO II

25

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3

3-(4-propil-fenil)-propionaldehído

dimetilacetal de 3-(4-propil-fenil)-propionaldehído

4-propilciclohexanopropanal

4-propil-1-(3,3-dimetoxi-propil)-ciclohexano

Preparación de 4-propilciclohexanopropanal (fórmula IV): Se cargó un matraz de reacción con 3-(4-propilfenil)-propionaldehído (240 g, preparado como anteriormente), metanol (200 ml) y TMOF (150 g). Se enfrió la masa de reacción hasta 0°C y se añadió ácido clorhídrico (al 37%, 1 g) en una porción. La reacción era exotérmica y la temperatura aumentó hasta 23°C. Se extinguió la masa de reacción con metóxido de sodio en metanol (al 25%, 10 g) y se eliminó el disolvente mediante evaporación. Entonces se cargaron el producto intermedio en bruto dimetilacetal de 3-(4-propil-fenil)-propionaldehído (300 g), 2-propanol (100 ml) y rutenio sobre alúmina (3 g) en un autoclave Zipper de 1 L. Se purgó el autoclave con nitrógeno seguido por hidrógeno. Se presurizó el autoclave con hidrógeno a 500 psi y se calentó hasta 150°C durante 6 horas. Entonces se enfrió el recipiente de autoclave hasta una temperatura ambiental, se despresurizó y se purgó con nitrógeno. Se filtró la masa de reacción a través de Celite para eliminar el catalizador y se hidrolizó adicionalmente en presencia de agua (2 l) que contenía ácido clorhídrico (al 37%, 2 g) a 90°C durante 5 horas. Se separó la fase orgánica y se lavó con disolución saturada de carbonato de sodio (500 ml). La destilación fraccionada posterior produjo 4-propilciclohexanopropanal (188 g), que tenía un punto de ebullición de 107°C a una presión de 7 mmHg.

¹H-RMN: 0,85-0,95 ppm (m, 4H), 1,13-1,56 ppm (m, 11H), 1,60 ppm (q, 2H, J=7,24 Hz), 1,72-1,75 ppm (m, 2H), 2,29-2,35 ppm (m, 2H), 9,74-9,76 ppm (m, 1H)

Se describió el compuesto 4-propilciclohexanopropanal como que tenía notas florales, de lirio del valle y verdes fuertes.

20 EJEMPLO III

5

10

15

25

35

Preparación de 4-metilciclohexanopropanal (fórmula II): Se preparó de manera similar 4-metilciclohexanopropanal tal como se describió en los ejemplos I y II. En primer lugar, se usó 4-metilbenzaldehído (140 g, disponible comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical America, Inc.) para obtener 3-(4-metil-fenil)-propionaldehído (130 g) con un punto de ebullición de 120°C a una presión de 21 mmHg. Se usó posteriormente 3-(4-metil-fenil)-propionaldehído (180 g) para proporcionar 4-metilciclohexanopropanal (104 g) con un punto de ebullición de 112°C a una presión de 24 mmHg.

¹H-RMN: 0,85-0,97 ppm (m, 5H), 1,13-1,73 ppm (m, 10H), 2,40-2,45 ppm (m, 2H), 9,76-9,77 ppm (2s, 1H)

Se describió el compuesto 4-metilciclohexanopropanal como que tenía notas florales, de lirio del valle y verdes fuertes.

30 EJEMPLO IV

Preparación de 4-etilciclohexanopropanal (fórmula III): Se preparó de manera similar 4-etilciclohexanopropanal tal como se describió en los ejemplos I y II. En primer lugar, se usó 4-etilbenzaldehído (925 g, disponible comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical America, Inc.) para obtener 3-(4-etil-fenil)-propionaldehído (878 g) con un punto de ebullición de 129°C a una presión de 12 mmHg. Se usó posteriormente 3-(4-etil-fenil)-propionaldehído (350 g) para proporcionar 4-etilciclohexanopropanal (201 g) con un punto de ebullición de 85°C a una presión de 3 mmHg.

¹H-RMN: 0,81-0,95 ppm (m, 5H), 1,05-1,77 ppm (m, 12H), 2,39-2,45 ppm (m, 2H), 9,76-9,77 ppm (2s, 1H)

Se describió el compuesto 4-etilciclohexanopropanal como que tenía notas florales, de lirio del valle y verdes fuertes.

EJEMPLO V

40 Preparación de 4-isobutilciclohexanopropanal (fórmula VII): Se preparó de manera similar 4-isobutilciclohexanopropanal tal como se describió en los ejemplos I y II. En primer lugar, se usó 4-isobutilbenzaldehído (600 g, disponible comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical America, Inc.) para obtener 3-(4-isobutil-fenil)-propionaldehído (568 g) con un punto de ebullición de 119°C a una presión de 5 mmHg. Se usó posteriormente 3-(4-isobutil-fenil)-propionaldehído (400 g) para proporcionar 4-isobutilciclohexanopropanal (245 g)

con un punto de ebullición de 107°C a una presión de 4,4 mmHg.

 1 H-RMN: 0,80-0,96 ppm (m, 8H), 1,02 ppm (t, \sim 33% de 2H, J =7,05 Hz), 1,12 ppm (t, \sim 67% de 2H, J =7,14 Hz), 1,24-1,35 ppm (m, 4H), 1,43-1,74 ppm (m, 7H), 2,42 ppm (q, 2H, J =7,67 Hz), 9,75-9,77 ppm (m, 1H)

Se describió el compuesto 4-isobutilciclohexanopropanal como que tenía notas florales, de lirio del valle y verdes fuertes.

EJEMPLO VI

5

La fórmula de fragancia ejemplificada tal como sigue demuestra que un compuesto de 4-alquilciclohexanopropanal confiere caracteres de lirio del valle y verde a una fórmula de fragancia de almizcle.

Componentes	Partes*	
	+	-
Caproato de alilo	10	10
Alcohol de la hoja	5	5
Kharismat®	15	15
Seveniff®	100	100
Alfa-damascona	5	5
Cashmeran®	10	10
Nebulone®	50	50
Iso E Super®	100	100
Phenoxanol®	65	65
Vivaldie®	20	20
Verdox®	70	70
Undecavertol	5	5
Applelide®	40	40
4-Propilciclohexanopropanal	45	
(fórmula IV)		
DPG		45
Total	540	540

10 * "+" representa una fórmula que contiene compuesto de 4-alquilciclohexanopropanal; y

EJEMPLO VII

La fórmula de fragancia ejemplificada tal como sigue demuestra que un compuesto de 4-alquilciclohexanopropanal confiere caracteres de lirio del valle y verdes a una fórmula de fragancia femenina.

Componentes	Partes*	
	+	-
Salicynalva®	80	80
Delta-damascona	25	25
Gamma-decalactona	2	2
Dimetiloctenol	10	10
Alcohol feniletílico	20	20
Montaverdi®	5	5
Geraniol	150	150
Linalool	50	50
Iso E Super®	123	123
Cashmeran®	25	25
Applelide®	100	100
Galbascone®	15	15
Alcohol de la hoja	5	5
Globanone®	20	20
Aldehído C10	30	30
Kharismal®	25	25
Vainillina	5	5
4-Propilciclohexanopropanal	10	
(fórmula IV)		
DPG		10
Total	700	700

[&]quot;- "representa una fórmula que no contiene compuesto de 4-alquilciclohexanopropanal.

ES 2 389 405 T3

^{* &}quot;+" representa una fórmula que contiene compuesto de 4-alquilciclohexanopropanal; y

[&]quot;- "representa una fórmula que no contiene compuesto de 4-alquilciclohexanopropanal.

REIVINDICACIONES

1. Método para mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia a través de la adición de una cantidad olfativa aceptable de un compuesto:

- en el que R se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo y secbutilo.
 - 2. Formulación de fragancia que contiene una cantidad olfativa eficaz de un compuesto:

en el que R se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo y secbutilo.

10 3. Producto de fragancia que contiene una cantidad olfativa eficaz del compuesto:

en el que R se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo y secbutilo.

- 4. Método según la reivindicación 1, o formulación de fragancia según la reivindicación 2, o producto de fragancia según la reivindicación 3, en el que el compuesto es 4-metilciclohexanopropanal.
 - 5. Método según la reivindicación 1, o formulación de fragancia según la reivindicación 2, o producto de fragancia según la reivindicación 3, en el que el compuesto es 4-etilciclohexanopropanal.
 - 6. Método según la reivindicación 1, o formulación de fragancia según la reivindicación 2, o producto de fragancia según la reivindicación 3, en el que el compuesto es 4-propilciclohexanopropanal.
- 7. Método según la reivindicación 1, o formulación de fragancia según la reivindicación 2, o producto de fragancia según la reivindicación 3, en el que el compuesto es 4-isopropiliciolhexanopropanal.
 - 8. Método según la reivindicación 1, o formulación de fragancia según la reivindicación 2, o producto de fragancia según la reivindicación 3, en el que el compuesto es 4-butilciclohexanopropanal.
- 9. Método según la reivindicación 1, o formulación de fragancia según la reivindicación 2, o producto de fragancia según la reivindicación 3, en el que el compuesto es 4-isobutilciclohexanopropanal.
 - 10. Método según la reivindicación 1, o formulación de fragancia según la reivindicación 2, o producto de fragancia según la reivindicación 3, en el que el compuesto es 4-sec-butilciclohexanopropanal.
- Método según la reivindicación 1, o según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, o formulación de fragancia según la reivindicación 2, o según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, o producto de fragancia según la reivindicación 3, o según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en el que la cantidad olfativa aceptable es de desde aproximadamente el 0,005 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
 - 12. Método según la reivindicación 1, o según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, o formulación de

ES 2 389 405 T3

fragancia según la reivindicación 2, o según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, o producto de fragancia según la reivindicación 3, o según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en el que la cantidad olfativa aceptable es de desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 8 por ciento en peso de la formulación de fragancia.

- 5 13. Método según la reivindicación 1, o según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, o formulación de fragancia según la reivindicación 2, o según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, o producto de fragancia según la reivindicación 3, o según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en el que la cantidad olfativa aceptable es de desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 7 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 14. Método según la reivindicación 1, o según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 13, o producto de fragancia según la reivindicación 3 o según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 13, en el que la formulación de fragancia se incorpora en un producto seleccionado del grupo que consiste en un perfume, una colonia, un agua de tocador, un producto cosmético, un producto para el cuidado personal, un producto para el cuidado de tejidos, un producto de limpieza y un ambientador.
- 15. Método o producto de fragancia según la reivindicación 14, en el que el producto de limpieza se selecciona del grupo que consiste en un detergente, una composición para lavavajillas, un compuesto de lavado y un limpiacristales.