

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 516**

51 Int. Cl.:

C07C 255/52 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

C07C 45/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2009** **E 09775799 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014** **EP 2382187**

54 Título: **Compuesto**

30 Prioridad:

22.12.2008 GB 0823316

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.06.2014

73 Titular/es:

**GIVAUDAN SA (100.0%)
Chemin de la Parfumerie 5
1214 Vernier, CH**

72 Inventor/es:

**SCHRÖDER, FRIDTJOF;
MUELLER, URS y
FRATER, GEORG**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 465 516 T3

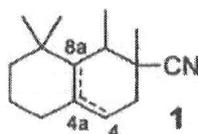
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

Compuesto

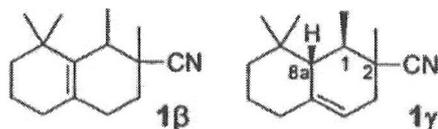
5 La presente descripción se refiere a compuestos orgánicos y a productos de fragancia obtenidos de los mismos.

Se da a conocer un compuesto de fórmula 1

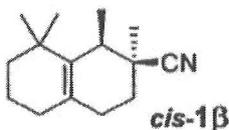


10 en el que la línea discontinua representa un único enlace doble en cualquiera de las posiciones 4a, 8a o 4,4a.

Los dos compuestos representados por esta fórmula son 1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidronaftaleno-2-carbonitrilo y (1*RS*, 8a*SR*)-1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno-2-carbonitrilo, mostrados en el
15 presente documento como 1β y 1γ, respectivamente (para la designación α, β, γ de octahidronaftalenos véase G. Ohloff, Riechstoffe y Aromen, 38-40, 1957):

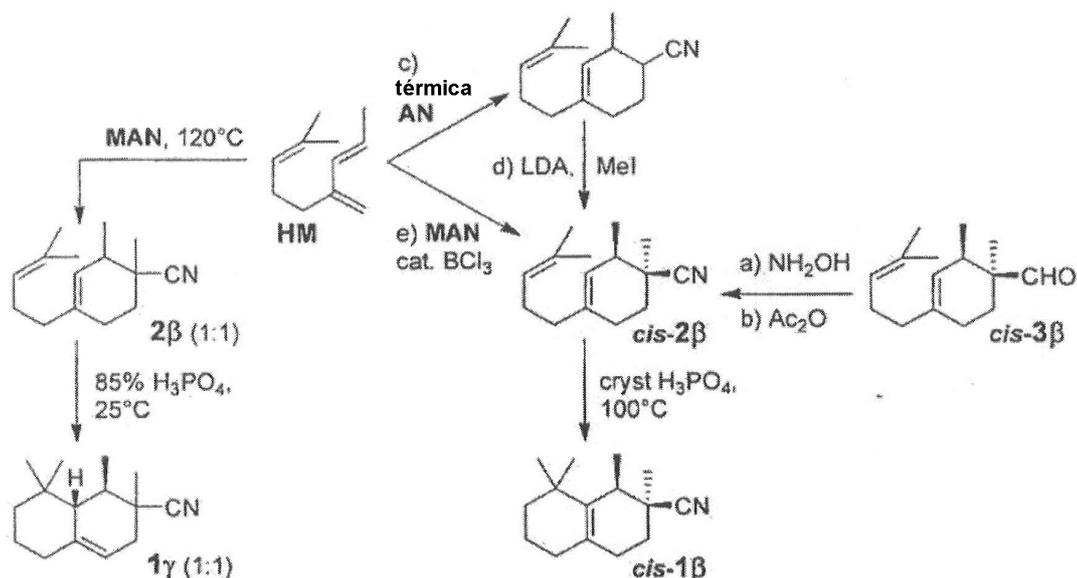


20 El compuesto 1β tiene dos centros asimétricos, y existe como dos diastereómeros. Se puede preparar como una mezcla diastereomérica, o se puede preparar selectivamente como el isómero *cis*, *cis*-1β:



25 Aunque el compuesto 1γ tiene un tercer centro asimétrico en su posición 8a, sólo existe como dos diastereómeros, debido a que el grupo metilo en C(1) y el protón en C(8a) están en el mismo lado del biciclo (para una explicación de la relación anterior véase G. Frater, F. Schröder, J. Org. Chem. 72, 1112 - 1120, 2007), mientras que el grupo nitrilo en C(2) y el grupo metilo en C(1) pueden ser *cis* o *trans* entre sí. Por lo tanto, sólo es relevante la relación *cis*-*trans* en C(1) y C(2) de los biciclos 1γ y 5γ.

30 Los compuestos deseados 1γ y *cis*-1β se pueden preparar mediante varios métodos diferentes, todos ellos bien conocidos en la técnica. Algunos ejemplos típicos (y no limitativos) se muestran en el siguiente esquema:



Por lo tanto, la mezcla diastereomérica 1 γ y *cis*-1 β se puede preparar por ciclación promovida por ácido de los precursores monocíclicos 2 β y *cis*-2 β , respectivamente. La ciclación de 2 β a 1 γ se lleva a cabo en condiciones menos drásticas para evitar la isomerización del doble enlace de la posición γ a la posición β . Se puede preparar 2 β como mezcla *cis/trans* por la reacción de Diels-Alder térmica de homomirceno (HM) con metacrilonitrilo (MAN). La preparación de HM se conoce de la bibliografía (J.-P. Barras, B. Bourdin, F. Schröder, *Chimia* 60, 574 - 579, 2006). Se puede preparar *cis*-2 β , tal como se muestra en el esquema anterior, mediante:

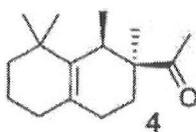
5 a), b) condensación de hidroxilamina/eliminación del aldehído correspondiente *cis*-3 β (G. Fráter, U. Müller, F. Schröder, *Tetrahedron: Asymmetry* 15, 3967 – 3972 (2003)),

10 c), d) reacción de Diels-Alder de acrilonitrilo (AN) con HM, seguida por α -metilación *cis*-selectiva del producto resultante de la reacción de Diels-Alder, y

15 e) reacción de Diels-Alder catalizada por ácido de Lewis de HM con MAN.

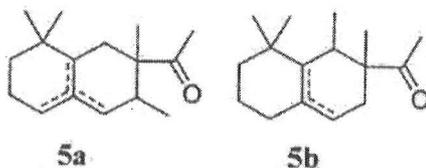
Los nitrilos *cis*-1 β y la mezcla 1 γ son de por sí sustancias olorosas, y se pueden utilizar como tales. Sin embargo, son particularmente útiles como productos intermedios en la preparación de sustancias de fragancia deseables.

20 Uno de dichos materiales deseables es *cis*-2-acetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,2,8,8-tetrametilnaftaleno, el isómero olfativamente más potente del compuesto comercial Geogrywood™ (véanse, por ejemplo, Fráter, Müller y Schröder, *Tetrahedron: Asymmetry* 15 (2004), 3967-3972 y G. Fráter y F. Schröder, *J. Org. Chem.* 72, 1112 - 1120, 2007) y las referencias en los mismos) tal como se muestra en la fórmula 4 siguiente:

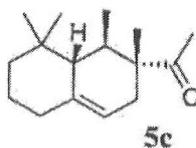


25 que se puede preparar a partir de *cis*-1 β .

30 Otro compuesto de fragancia deseable está disponible comercialmente como Iso E Super™, que se compone principalmente de una mezcla de isómeros 5a, pero también contiene otros isómeros estructurales tales como 5b.

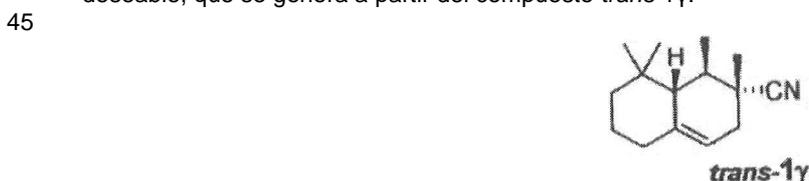


35 Se ha establecido que el vector olfativo de la mezcla 5 es el denominado isómero "Super Plus", 1-((1*RS*, 2*RS*, 8*aSR*)-1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,5,6,7,8,8*a*-octahidronaftalen-2-il)etanona, tal como se muestra en la fórmula 5c a continuación:



40 (véase C. Nussbaumer, G. Fráter, P. Kraft, *Helv. Chim. Acta* 82, 1016-1024, 1999).

Cuando se prepara a partir de la mezcla 1 γ , (1*RS*, 8*aSR*)-1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,5,6,7,8,8*a*-octahidronaftalen-2-carbonitrilo, la mezcla de todos los isómeros 5 tiene un contenido relativamente alto (hasta del 40%) del isómero 5c deseable, que se genera a partir del compuesto *trans*-1 γ :



La síntesis selectiva de 5c por otros métodos es difícil (véase M. Erman, P. Whelan, C. Cárdenas, M. Antipin y A.N.

Nesmeyanov, Perfumer & Flavorist 26, 16 - 21, 2001 y las referencias en el mismo. Véase también M. Erman, M.J. Williams, C. Cárdenas, WO 0160777, Millenium, 2000).

5 Como materiales de fragancia en su propio derecho, los compuestos de fórmula 1 se pueden utilizar solos o en combinación con moléculas odorantes conocidas seleccionadas de la extensa gama de moléculas naturales y sintéticas disponibles actualmente, tales como aceites esenciales y extractos, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres y acetales, ésteres y lactonas, macrociclos y heterociclos, y/o mezclados con uno o más ingredientes o excipientes utilizados convencionalmente en conjunto con odorantes en composiciones de fragancia, por ejemplo, materiales de transporte, y otros agentes auxiliares comúnmente utilizados en la técnica, por ejemplo, disolventes tales como
10 dipropileno glicol, miristato de isopropilo, y citrato de trietilo.

Se incluyen entre los ejemplos no limitantes de moléculas odorantes conocidas, que pueden combinarse con los compuestos de fórmula 1:

15 - aceites esenciales y extractos, por ejemplo, absoluto de musgo de roble, aceite de albahaca, aceites de frutas tropicales, tales como aceite de bergamota y aceite de mandarina, absoluto de lentisco, aceite de mirto, aceite de palmarosa, aceite de pachulí, aceite de petitgrain, aceite de ajeno, aceite de lavanda, aceite de rosa, aceite de jazmín, aceite de ylang-ylang y aceite de sándalo.

20 - alcoholes, por ejemplo cis-3-hexenol, alcohol cinámico, citronelol, Ebanol®, eugenol, farnesol, geraniol, mentol, nerol, rodinol, Super Muguet™, linalol, alcohol feniletílico, Sandalore®, terpineol y Timberol® (1-(2,2,6-trimetilciclohexil)hexan-3-ol).

25 - aldehídos y cetonas, por ejemplo citral, hidroxicitronelal, Lilial®, metilnonilacetaldehído, anisaldehído, alilionona, verbenona, nootkatona, geranilacetona, aldehído D-amilcinámico, Georgywood™, hidroxicitronelal, Iso E Super®, Isoraldeine® (metilionona), Hedione®, maltol, metil cedril cetona, y vainillina.

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

30 - ésteres y lactonas, por ejemplo, acetato de bencilo, acetato de cedrilo, decalactona, Helvetolide®, undecalactona, acetato de vetivenilo, propionato de cinamilo, acetato de citronelilo, acetato de decilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetoacetato de etilo, isobutirato de cis-3-hexenilo, acetato de linalilo y acetato de geraniol.

35 - macrociclos, por ejemplo, ambretólido, brasilato de etileno o Exaltolide®.

- heterociclos, por ejemplo, isobutilquinolina.

Los compuestos de fórmula 1 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 de lavandería, productos para el cuidado corporal y cosméticos. Los compuestos se pueden emplear en cantidades muy variables, dependiendo de la aplicación específica y de la naturaleza y cantidad de otros ingredientes odorantes. La proporción es habitualmente de 0,0001 a 2 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 0,0001 a 0,005 por ciento en peso. En otra realización, los compuestos de la presente invención se pueden utilizar en solución alcohólica en cantidades de 0,01 a 3 por ciento en peso, más preferentemente entre 0,5 y 2 por ciento en peso. Sin embargo, estos valores se dan sólo a modo de ejemplo, ya que un perfumista experimentado también puede conseguir efectos o puede crear nuevos acordes con concentraciones inferiores o superiores, por ejemplo, hasta aproximadamente 20 por ciento en peso sobre la base de la composición de fragancia.

50 Los compuestos de fórmula 1 se pueden emplear en la aplicación de fragancia simplemente mezclando directamente la composición de fragancia con la aplicación de fragancia, y/o pueden, en una etapa anterior, ser atrapados con un material de atrapamiento tal como polímeros, cápsulas, microcápsulas y nanocápsulas, liposomas, formadores de película, absorbentes tales como carbón o zeolitas, oligosacáridos cíclicos y mezclas de los mismos, y/o pueden estar unidos químicamente a sustratos, que están adaptados para liberar la molécula de fragancia tras la aplicación de un estímulo externo, tal como luz, enzima, o similares, y, a continuación, se mezclan con la aplicación.

60 Por lo tanto, se da a conocer adicionalmente un procedimiento de fabricación de una aplicación de fragancia y productos de consumo que resultan de la misma, que comprende la incorporación en la misma, como mínimo, de un compuesto de fórmula 1 como ingrediente de fragancia, ya sea mezclando directamente el compuesto con la aplicación, o mediante la mezcla de una composición de fragancia que comprende, como mínimo, un compuesto de fórmula 1 o un precursor del mismo, que, a continuación, puede ser mezclado con una aplicación de fragancia, utilizando técnicas y métodos convencionales. Mediante la adición de una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto de la presente invención, se mejorarán, se potenciarán o se modificarán las notas de olor de una aplicación de fragancia.

65 Por lo tanto, se da a conocer adicionalmente un procedimiento para mejorar, potenciar o modificar una aplicación de

fragancia mediante la adición a la misma de una cantidad olfativamente aceptable, como mínimo, de un compuesto de fórmula 1.

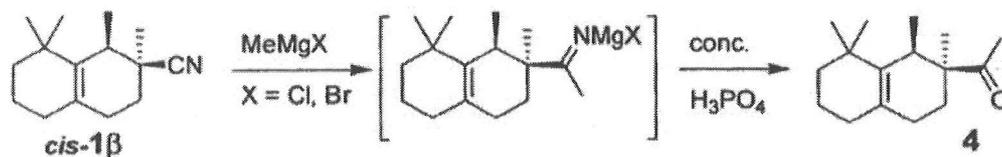
Se da a conocer, además, una aplicación de fragancia que comprende:

- un odorante que comprende, como mínimo, un compuesto de fórmula 1; y
- una base de producto de consumo.

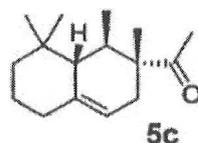
Tal como se utiliza en el presente documento, "aplicación de fragancia" se refiere a cualquier producto de consumo, incluyendo, sin que constituya una limitación, fragancias finas, por ejemplo eaux de perfume y eaux de toilette; productos para el hogar, por ejemplo, detergentes para lavavajillas, limpiador de superficies, ambientador de aire; productos para el lavado, por ejemplo, suavizante, lejía, detergente; productos para el cuidado del cuerpo, por ejemplo, loción para después de afeitarse, champú, gel de ducha, sal de ducha y de baño, productos de higiene; y cosméticos, por ejemplo, desodorantes, cremas faciales, que comprenden odorante. Esta lista de productos se da a modo de ilustración y no debe considerarse como limitativa en modo alguno.

Tal como se utiliza en el presente documento, "base de producto de consumo" se refiere a una composición para su utilización como producto de consumo para cumplir acciones específicas, tales como limpieza, suavizante, y cuidado o similares. Se incluyen entre los ejemplos de dichos productos, productos para el cuidado de tejidos y para el cuidado personal, tales como detergentes para el cuidado de la ropa, acondicionadores de aclarado, composiciones para la limpieza personal. La composición puede comprender una variedad de ingredientes activos tales como surfactantes, polímeros, cargas y agentes auxiliares, tales como colorantes y disolventes.

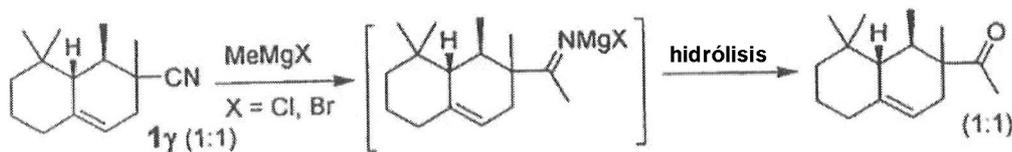
Sin embargo, tal como se ha mencionado anteriormente, los compuestos son especialmente útiles para la preparación de moléculas de fragancia de alto rendimiento. Por lo tanto, se da a conocer un procedimiento de preparación de *cis*-2-acetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,2,8-tetrametilnaftaleno, que comprende la metilación de *cis*-1 β con un compuesto organometálico adecuado, tal como haluros de metilmagnesio o metil litio, seguido por la hidrólisis del producto intermedio de imina formado de esta manera.



Además, se da a conocer un procedimiento para la preparación de 5b que tiene un contenido relativamente alto (hasta del 40%) de un isómero de fórmula 5c,



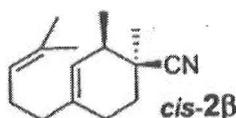
que comprende la metilación de nitrilo 1 γ con un compuesto organometálico adecuado, tal como haluros de metilmagnesio o metil litio y posterior hidrólisis de la imina formada de esta manera.



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

EJEMPLO 1

Cis-1,2-dimetil-4-(4-metilpent-3-enil)ciclohex-3-enicarbonitrilo 2 β (vía Oxima):

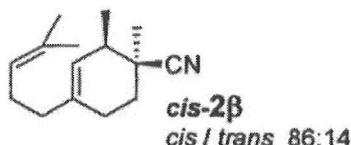


Se añade lentamente *cis*-1,2-dimetil-4-(4-metilpent-3-enil)ciclohex-3-enecarbaldehído 3 β (G. Fráter, U. Müller, F. Schröder, Tetrahedron: Asymmetry 15, 3967 - 3972, 2004) (50 g, 0,23 mol) en etanol (250 ml) a NH₂OH x HCl (24 g, 0,35 mol) y Na₂CO₃ (24 g, 0,23 mol) en agua (60 ml). La mezcla se calienta a 60 – 70° C durante 1 hora, a continuación se vierte sobre agua (0,5 l). Con la extracción con *tert*-butil metil éter (0,5 l), lavado de las fases orgánicas combinadas con agua y NaCl concentrado, secado sobre MgSO₄, filtración y evaporación del disolvente se obtiene la oxima en bruto (62 g). Para las mediciones analíticas se purificaron 2 g del producto en bruto por destilación bulbo a bulbo obteniendo 1,75 g (99%) de la oxima pura. Datos analíticos: ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 0,9 (d, 3 H), 1,1 (s, 3 H), 1,6 (s, 3 H), 1,6 (m, 1H) , 1,7 (s, 3 H), 1,75 (m, 1 H), 2,9 (4 H), 2.1 (3 H), 5,1 (m, 1 H), 5,2 (s, 1 H), 8,8 (br, 1 H) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 17,1 (c), 17,7 (c), 23,3 (c), 25,7 (c), 25,7 (t), 26,4 (t), 32,8 (t), 37,2 (t), 38,2 (s), 39,3 (d), 124,15 (d), 125,6 (d), 131,5 (s), 136,3 (s), 137,1 (s), 156,5 (d) ppm. CG/EH: 218 (2%, [M-OH]⁺), 217 (1%, [M - H₂O]⁺), 202 (3%, [M - H₂O - CH₃]⁺, 174 (8%), 161 (4%), 149 (5%), 134 (6%), 121 (5%), 107 (20%), 69 (100%), 53 (12%), 41 (70%). IR (película): 3318 (br), 2965 (m), 2916 (m), 1449 (m), 1374 (m), 1305 (w), 1102 (w), 943 (s), 836 (w), 748 (w).

Se añade gota a gota la oxima en bruto restante (60 g, 0,22 mol) en tolueno (20 ml) durante 20 minutos a anhídrido acético (102 g, 1 mol) y tolueno (130 ml) a reflujo. A continuación, se añade agua (20 ml) a 70-80°C. Después de la extracción con hexano (100 ml), lavado de la fase orgánica con KHCO₃ concentrado y agua, la fase orgánica se seca sobre MgSO₄, se filtra y los disolventes se evaporan. El residuo se purifica por cromatografía ultrarrápida ("flash") sobre 1,2 kg de gel de sílice utilizando hexano / *tert*-butil metil éter 4:1 como eluyente. Después de la evaporación de los disolventes, el residuo se purifica por destilación obteniéndose 31 g (65%) de *cis*-2 β como aceite. Datos analíticos de *cis*-2 β : ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 1,2 (d, 3 H), 1,4 (s, 3 H), 1,65 (s, 3 H), 1,7 (s, 3 H), 2,0 (5H), 2.1 (3 H), 2,3 (1 H), 5,1 (2 H) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz 5): δ 17,4 (c), 17,7 (c), 24,7 (c), 25,65 (c), 26,1 (t), 26,3 (t), 33,7 (t), 37,05 (t), 37,1 (s), 38,95 (d), 122,8 (s), 123,9 (d), 124,0 (d), 131,6 (s), 137,1 (s) ppm. CG/EH: 217 (5%, M⁺), 202 (6%, [M - 15]⁺), 174 (13%), 149 (7%), 134 (7%), 107 (13%), 69 (100%), 41 (28%). IR (película): 2969 (s), 2926 (s), 2857 (w), 2233 (w, CN), 1669 (w), 1453 (s), 1376 (m), 1343 (w), 1287 (w), 1173 (w), 1145 (w), 1105 (w), 984 (w), 885 (w), 829 (m), 635 (w), 611 (w), 603 (w). Olor: anísico, terroso, cálamo, agreste.

EJEMPLO 2

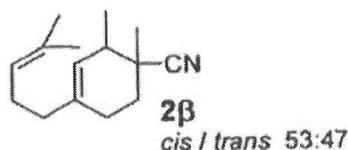
Cis-1,2-dimetil-4-(4-metilpent-3-enil)ciclohex-3-enecarbonitrilo 2 β (vía reacción MANDA catalizada por BCl₃):



Se añade gota a gota metacrilonitrilo (111 g, 1,65 mol) a 10 - 20°C a tricloruro de boro 1M en xileno (225 ml, 0,22 mol). Se añade homomirceno recién destilado de 74% de pureza (225 g, 1,1 mol) a 10 - 20°C en 40 minutos. La reacción se mantuvo durante otros 40 minutos a 10 - 20°C, a continuación, durante 3 horas a 25°C. Después de la conversión completa, se vierte la masa de reacción sobre NaHCO₃ enfriado con hielo y se extrae con *tert*-butil metil éter. La fase orgánica combinada se lava con NaHCO₃ y se seca sobre MgSO₄. La filtración y la evaporación a presión reducida dan 306 g de un aceite rojo. Después de la adición de 65 g de aceite de parafina, 15 g de Na₂CO₃ y 0,2 g de hidroquinona, el residuo se destila por vía corta dando prefracciones a 69°C/0,05 Torr y 214 g de 2 β a 105°C / 0,05 Torr. Rendimiento: 77% (dist, corr, basado en la pureza del homomirceno y el isómero *cis*). GC/MS: 8,4 (86%, *cis*), 8,6 (14%, *trans*) minutos. Los datos analíticos del isómero principal (*cis*) son idénticos a los obtenidos para el *cis*-2 β (Ejemplo 1).

EJEMPLO 3

1,2-dimetil-4-(4-metilpent-3-enil)ciclohex-3-enecarbonitrilo 2 β (por DA térmica):



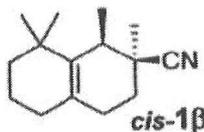
Se calientan a reflujo metacrilonitrilo (44 g, 0,66 mol), homomirceno recién destilado de 74% de pureza (100 g, 0,51 mol) y éter monometílico de hidroquinona (0,1 g) (130°C) durante 36 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, la masa de reacción se destila a 0,05 mbar dando 22 g de pre-fracciones en 25 – 75°C y 71 g (65% d. Th.) de 2 β a 130°C. GC/MS: 8,4 (53%, *cis*), 8,6 (47%, *trans*) minutos.

Los datos analíticos del isómero *cis* son idénticos a los obtenidos para el *cis*-2 β (Ejemplo 1). Para el análisis de la configuración relativa de *trans*-2 β , este isómero se separó de la mezcla por GC preparativa y se demostró su

estructura mediante análisis de RMN (HSQC, HMBC, COSY y NOESY) en C₆D₆. Datos analíticos de *trans*-2 β : ¹H-RMN (C₆D₆, 500 MHz): δ 0,72 (d, *J*=7,05 Hz, 3 H), 0,82 (s, 3 H), 1,36 (m, 1 H), 1,48 (m, 3 H), 1,5 (s, 3 H), 1,55 (m, 1 H), 1,65 (d, *J*=1,07 Hz, 3 H), 1,78 (m, 1 H), 1,84 (t, *J*=7,48 Hz, 2 H), 2,03 (m, 2 H), 2,28 (dd, *J*=7,05, 1,71 Hz, 1 H), 4,94 (m, 1 H), 5,11 (m, 1 H) ppm. ¹³C-RMN (C₆D₆, 500 MHz): δ 16,2 (c), 17,7 (c), 18,5 (c), 25,0 (t), 25,8 (c), 26,6 (t), 31,5 (t), 15 34,4 (s), 37,4 (d), 37,4 (t), 123,9 (d), 124,4 (d), 125,2 (s), 131,5 (s), 136,2 (s) ppm. GC/MS: 217 (4%, M⁺), 202 (5%, [M - 15]⁺), 174 (15%), 149 (5%), 134 (7%), 121 (5%), 107 (14%), 69 (100%), 41 (29%).

EJEMPLO 4

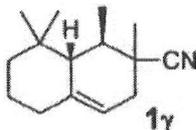
10 *Cis*-1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidronaftaleno-2-carbonitrilo 1 β :



15 Se añade *cis*-1,2-dimetil-4-(4-metilpent-3-enil)ciclohex-3-enecarbonitrilo 2 β (55 g, 0,25 mol) en 10 minutos a H₃PO₄ cristalino (22 g, 0,22 mol) fundido a 105°C –120°C bajo agitación y nitrógeno. Después de otros 15 minutos a esta temperatura, la mezcla se enfría y se añade agua (150 ml) a 80°C. Después de la separación de fases y extracción con hexano, las fases orgánicas combinadas se lavan con NaHCO₃ concentrado a pH 8. El secado sobre MgSO₄, filtración y concentración a presión reducida dan 55 g de un aceite anaranjado, que se destila por vía corta obteniéndose 51,5 g de *cis*-1 β a 84°C / 0,04 Torr. Rendimiento: 90% (dist, corr, basado en el isómero *cis*). GC/MS: 8,7 (12%, *trans*-1 β), 8,9 (6%, *cis*-1 γ), 9,0 (81%, *cis*-1 β) minutos. Datos analíticos de *cis*-1 β : ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 0,96 (s, 3 H) 1,07 (s, 3 H) 1,28 (s, 3 H), 1,3 (s, 3 H) 1,47 (m, 2 H) 1,66 (m, 2 H), 1,65 - 1,95 (4 H), 2,01 (m, 1 H) 2,15 (ddd, 1 H), 2,27 (m, 1 H) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 19,05 (t), 20,62 (c), 22,65 (c), 26,25 (t), 26,30 (t), 28,31 (c), 29,47 (c), 30,82 (t), 34,04 (s), 36,13 (d), 36,44 (s), 40,05 (t), 125,44 (s), 125,67 (s), 135,93 (s) ppm. GC/MS: 217 (11%, M⁺), 202 (100%, [M - 15]⁺), 175 (21%), 135 (28%), 121 (10%), 107 (12%), 105 (10%), 91 (14%), 79 (7%), 77 (11%), 75 (10%), 41 (11%). IR (película): 2930 (s), 2836 (m), 2231 (w), 1459 (s), 1379 (s), 1361 (w), 1281 (w), 1261 (w), 1235 (w), 1204 (w), 1180 (w), 1166 (w), 1114 (w), 1068 (w), 1029 (w), 995 (w), 945 (w), 874 (w), 843 (w), 645 (w). Olor: madera, madera de cedro con un toque floral dulce, terroso.

EJEMPLO 5

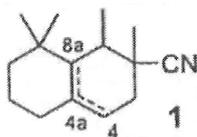
30 (*1RS,8aSR*)-1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno-2-carbonitrilo 1 γ :



35 Se agitan 1,2-dimetil-4-(4-metilpent-3-enil)ciclohex-3-enecarbonitrilo 2 β (50 g, 0,216 mol) y 85% de H₃PO₄ (25 g, 0,216 mmol) durante 5 días a 25°C. La masa de reacción se vierte sobre NaHCO₃ concentrado. Después de la separación de fases y extracción con *tert*-butil metil éter, la fase orgánica combinada se lava con agua, se seca sobre MgSO₄, se filtra y se concentra a presión reducida obteniéndose 46 g de un aceite amarillo, que se destila por vía corta dando 46 g (80% corr) de 1 γ . GC/MS: 8,7 (12%, *cis*-1 β), 8,9 (46%, *cis*-1 γ), 9,0 (36%, *trans*-1 γ) minutos. Los datos analíticos de *cis*-1 γ son idénticos a los de este compuesto preparado anteriormente (Ejemplo 4). Datos analíticos de *trans*-1 γ *trans*: ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 0,81 (s, 3 H), 1,04 (s, 3 H), 1,19 (s, 3 H), 1,25 (d, 3 H), 1,4 - 2,4 (10 H), 5,35 (d, 1 H) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 17,8 (c), 20,13 (c), 20,17 (c), 23,75 (t), 31,62 (c), 35,98 (d), 36,16 (t), 37,45 (d), 42,9 (t), 52,5 (d), 115,0 (d), 126,5 (s), 141,07 (s) ppm. GC/MS: 217 (12%, M⁺), 202 (42%, [M - 15]⁺), 174 (32%), 161 (14%), 149 (14%), 134 (11%), 107 (19%), 91 (20%), 69 (100%), 55 (12%), 41 (29%). GC/MS: 217 (10%, M⁺), 202 (13%, [M - 15]⁺), 174 (30%), 161 (10%), 107 (13%), 91 (16%), 69 (100%), 41 (29%).

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula 1



5

en el que la línea discontinua representa un único enlace doble en cualquiera de las posiciones 4a, 8a o 4,4a.

10 2. Compuesto, según la reivindicación 1, en el que el compuesto es 1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidronaftaleno-2-carbonitrilo.

3. Compuesto, según la reivindicación 1, en el que el compuesto es (1*RS*,8*aSR*)-1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,5,6,7,8,8*a*-octahidronaftaleno-2-carbonitrilo.

15 4. Procedimiento para mejorar, potenciar o modificar una aplicación de fragancia mediante la adición a la misma de una cantidad olfativamente aceptable, como mínimo, de un compuesto según la reivindicación 1.

5. Aplicación de fragancia que comprende:

- 20 a. un odorante que comprende, como mínimo, un compuesto según la reivindicación 1; y
b. una base de producto de consumo.

25 6. Procedimiento de preparación de *cis*-2-acetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,2,8,8-tetrametilnaftaleno, que comprende la metilación de *cis*-1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidronaftaleno-2-carbonitrilo con un compuesto organometálico adecuado, seguido por hidrólisis del producto intermedio de imina formado de esta manera.

7. Procedimiento de preparación de 1-((1*RS*,2*RS*,8*aSR*)-1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,5,6,7,8,8*a*-octahidronaftalen-2-il)etanona, que comprende la metilación de (1*RS*,8*aSR*)-1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,5,6,7,8,8*a*-octahidronaftalen-2-carbonitrilo con un compuesto organometálico y posterior hidrólisis de la imina formada de esta manera.