

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 723**

51 Int. Cl.:

C07F 7/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2010 E 10713981 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 2421873**

54 Título: **Alcoholes alfa silílicos que poseen propiedades olfatorias reminiscentes del aceite de pachulí**

30 Prioridad:

20.04.2009 GB 0906756

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

25.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRAFT, PHILIP;
SUNDERKÖTTER, ASTRID y
TACKE, REINHOLD**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 498 723 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

Alcoholes alfa-silícicos que poseen propiedades olfatorias reminiscentes del aceite de pachulí

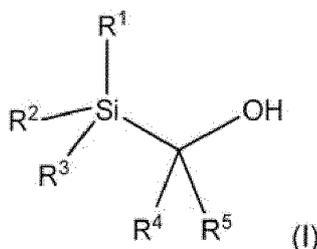
5 La presente invención se refiere a nuevos compuestos que poseen propiedades olfatorias reminiscentes del aceite de pachulí. La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para su producción y a composiciones aromáticas y de fragancia que los contienen,

10 Con sus potentes y bien equilibradas facetas amaderadas, terrosas, alcanforáceas y florales, el aceite de pachulí constituye una de las más importantes materias primas naturales en perfumería. El principal odorante del aceite de pachulí es el sesquiterpeno tricíclico (-)-pachoulol, que puede alcanzar niveles de hasta el 40% en el aceite esencial. Sin embargo, es estructuralmente demasiado complejo para permitir una estrategia sintética que pudiera competir con el precio de la materia natural. Por lo tanto, existe actualmente una demanda en la industria de las fragancias y los aromas de nuevos compuestos que otorguen, potencien o mejoren notas de olor similares a pachulí.

15 El documento US 6 607 867 da a conocer 2-trimetilsilil-2-propanol como intermedio.

Los inventores han descubierto una nueva clase de carbinos sila-sustituídos que poseen olores de pachulí muy naturales, algunos de los cuales estrechamente reminiscentes del aceite natural.

20 Por consiguiente, en una primera realización, se da a conocer la utilización como fragancia de un compuesto de fórmula (I)



en la que

25 R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre alquilo C_1 - C_4 (metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, *tert*-butilo) y cicloalquilo C_3 - C_4 (por ejemplo ciclopropilo); con la condición de que, como mínimo, uno de R^1 , R^2 y R^3 se seleccione entre alquilo C_3 - C_4 (por ejemplo isopropilo) o cicloalquilo C_3 - C_4 (por ejemplo ciclopropilo); R^4 es metilo o etilo; y R^5 es metilo o etilo.

30 Cuando R^1 y R^2 y R^3 son diferentes entre sí, o cuando R^4 y R^5 son diferentes entre sí, surgen estereocentros, que conducen a diferentes enantiómeros. Cuando R^1 y R^2 y R^3 son diferentes entre sí y R^4 y R^5 son diferentes entre sí también, se forman diastereómeros. Los compuestos de la presente invención pueden utilizarse como mezclas estereoisoméricas, o pueden resolverse en forma diastereomérica y/o enantioméricamente pura. La resolución de estereoisómeros se suma a la complejidad de fabricación y purificación de estos compuestos y, por lo tanto, es preferente utilizar los compuestos como mezclas de sus estereoisómeros simplemente por razones económicas. Sin embargo, si se desea preparar estereoisómeros individuales, esto puede conseguirse según metodología conocida en la técnica, por ejemplo mediante síntesis estereoselectiva o mediante HPLC y GC preparativas.

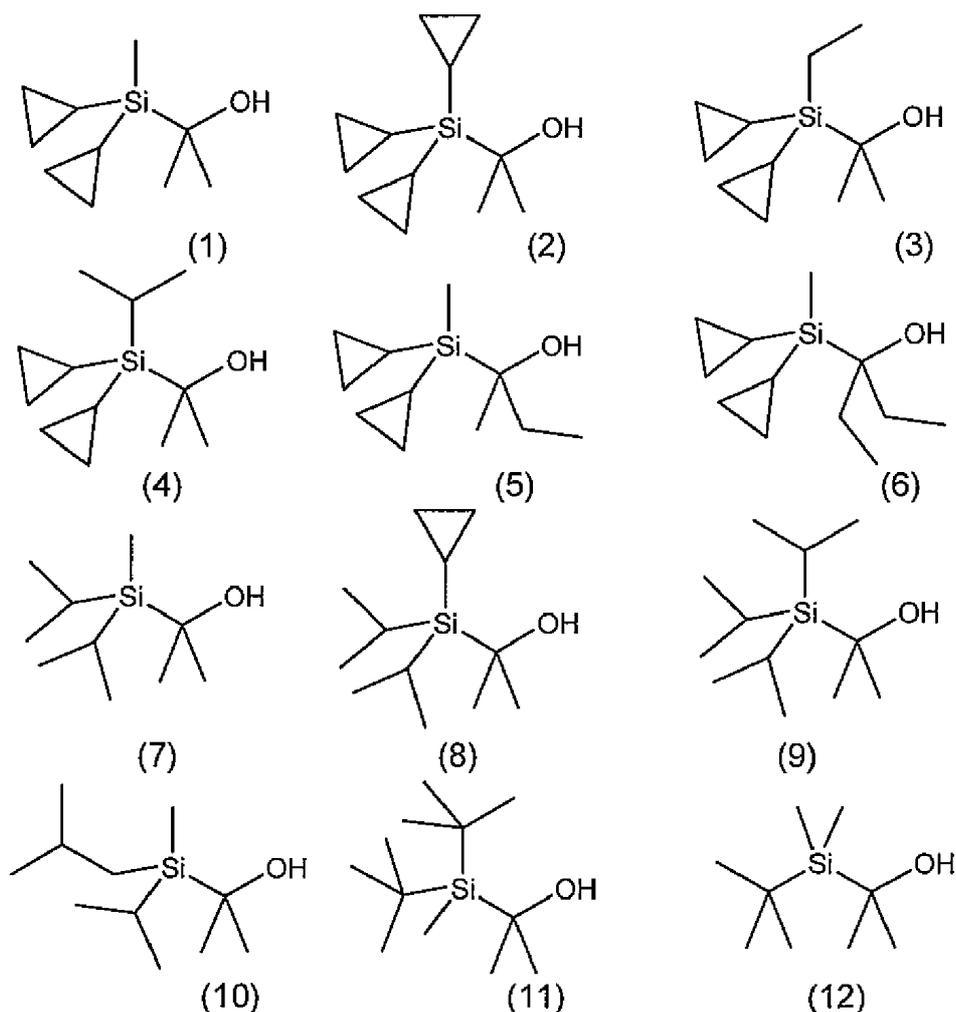
40 Son ejemplos no limitativos adicionales los compuestos de fórmula (I) en la que, como mínimo, dos de R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan entre alquilo C_3 - C_4 o cicloalquilo C_3 - C_4 .

45 Son ejemplos no limitativos adicionales los compuestos de fórmula (I) en la que R^4 y R^5 son metilo.

Son ejemplos no limitativos adicionales los compuestos de fórmula (I) en la que R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre ciclopropilo e isopropilo.

50 En particular, compuestos de fórmula (I) seleccionados entre el grupo que comprende dicitropil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano (**1**), triciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)silano (**2**), dicitropil(etil)(1-hidroxi-1-metiletil)silano (**3**), dicitropil(1-hidroxi-1-metiletil)isopropilsilano (**4**), dicitropil(1-hidroxi-1-metilpropil)metilsilano (**5**), dicitropil(1-etil-1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano (**6**), (1-hidroxi-1-metiletil)(diisopropil)metilsilano (**7**), ciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)(diisopropil)silano (**8**), (1-hidroxi-1-metiletil)trisisopropilsilano (**9**), (1-hidroxi-1-metiletil)(isobutil)isopropil(metil)silano (**10**), di-*tert*-butil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano (**11**) y *tert*-butil(1-hidroxi-1-metiletil)dimetilsilano (**12**).

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "un compuesto de fórmula (I)" puede referirse tanto a una mezcla racémica como a los isómeros aislados individualmente.



5

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

10

Tal como se utiliza en el presente documento, "composición de fragancia" significa cualquier composición que comprende, como mínimo, un compuesto de fórmula (I) y un material de base, por ejemplo un diluyente utilizado convencionalmente junto con odorantes, tales como dipropilenglicol (DPG), miristato de isopropilo (IPM), citrato de trietilo (TEC) y alcohol (por ejemplo etanol).

15

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

20

- aceites esenciales y extractos, por ejemplo castóreo, aceite de raíz del costus, absoluto de musgo de roble, aceite de geranio, absoluto de musgo arbóreo, aceite de albahaca, aceites de fruta tales como aceite de bergamota y aceite de mandarina, aceite de mirto, aceite de palmarrosa, aceite de pachulí, aceite de petitgrain, aceite de jazmín, aceite de rosa, aceite de madera de sándalo, aceite de ajeno, aceite de lavanda o aceite de ylang-ylang;

25

- alcoholes, por ejemplo alcohol cinámico, cis-3-hexenol, citronelol, Ebanol™, eugenol, farnesol, geraniol, Super Muguet™, linalol, mentol, nerol, alcohol feniletílico, rodinol, Sandalore™, terpineol o Timberol™;

30

- aldehídos y cetonas, por ejemplo Azurone®(7-(3-metilbutil)-1,5-benzodioxepin-3-ona), anisaldehído, α-amiicinamaldehído, Georgywood™, hidroxicitronelal, Iso E® Super, Isoraldeine®, Hedione®, Lilial®, maltol, metil cedril cetona, metilionona, verbenona o vanilina;

- éteres y acetales, por ejemplo Ambrox™, éter geranil metílico, óxido de rosa o Spirambrene™;

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

5

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

- heterociclos, por ejemplo isobutilquinolina.

10 Los compuestos según la fórmula (I) pueden utilizarse en una amplia gama de aplicaciones de fragancia, por ejemplo en cualquier campo de perfumería fina y funcional, tales como perfumes, ambientadores, productos domésticos, productos de lavado, productos para el cuidado corporal y cosméticos. Los compuestos pueden emplearse en cantidades muy variables, dependiendo de la aplicación específica y de la naturaleza y cantidad de otros ingredientes odorantes. La proporción es habitualmente del 0,1 al 10 por ciento en peso de la aplicación. En una realización, los compuestos de la presente invención pueden emplearse en un suavizante de tejido en una cantidad del 0,001 al 0,1 por ciento en peso. En otra realización, los compuestos de la presente invención pueden utilizarse en perfumería fina en cantidades del 0,01 al 20 por ciento en peso (por ejemplo hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso), más preferentemente entre el 0,01 y el 5 por ciento en peso. Sin embargo, estos valores se proporcionan solamente a modo de ejemplo, dado que el perfumista experimentado también puede conseguir efectos o puede crear nuevos acordes con concentraciones menores o mayores.

20 Los compuestos, tal como se han descrito anteriormente en el presente documento, pueden emplearse en una base de producto de consumo simplemente mezclando directamente, como mínimo, un compuesto de fórmula (I), o una composición de fragancia con la base de producto de consumo o pueden, en una etapa más temprana, ser capturados con un material de captura, por ejemplo, polímeros, cápsulas, microcápsulas y nanocápsulas, liposomas, formadores de película, absorbentes tales como carbono o zeolitas, oligosacáridos cíclicos y mezclas de los mismos, o pueden estar enlazados químicamente a sustratos, que están adaptados para liberar la molécula de fragancia en el momento de la aplicación de un estímulo externo tal como luz, enzima, o similares, y a continuación mezclarse con la base de producto de consumo.

30 Por lo tanto, la presente invención da a conocer adicionalmente un procedimiento de fabricación de una aplicación de fragancia, que comprende la incorporación de un compuesto de fórmula (I), como ingrediente de fragancia, mezclando directamente el compuesto con la base de producto de consumo o mezclando una composición de fragancia que comprende un compuesto de fórmula (I), que puede mezclarse a continuación con una base de producto de consumo, utilizando técnicas y procedimientos convencionales. Mediante la adición de una cantidad olfatoria aceptable de, como mínimo, un compuesto de la presente invención tal como se ha descrito anteriormente las notas de olor de una base de producto de consumo se mejorarán, potenciarán o modificarán.

40 Por lo tanto, la presente invención proporciona, además, un procedimiento para mejorar, potenciar o modificar una base de producto de consumo por medio de la adición a ella de una cantidad olfatoriamente aceptable de, como mínimo, un compuesto de fórmula (I).

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

- 45 a) como odorante, como mínimo, un compuesto de fórmula (I); y
b) una base de producto de consumo.

50 Tal como se utiliza en el presente documento, "base de producto de consumo" significa una composición para su utilización como un producto de consumo para cumplir acciones específicas, tales como limpiar, suavizar, y ambientar o similares. Los ejemplos de dichos productos incluyen perfumería fina, por ejemplo perfume y *eau de toilette*; cuidado de tejidos, productos domésticos y productos para el cuidado personal tales como detergentes para el cuidado de ropa sucia, acondicionador con aclarado, composición para el aseo personal, detergente para lavavajillas, limpiador de superficies; productos de lavado, por ejemplo suavizante, lejía, detergente; productos para el cuidado corporal, por ejemplo champú, gel de ducha; ambientadores y cosméticos, por ejemplo desodorante, crema de base. Esta lista de productos se proporciona a modo de ilustración y no debe considerarse que sea, en modo alguno, limitativa.

60 Los compuestos de fórmula (I) pueden sintetizarse mediante reacción del derivado de 1-etoxivinil litio apropiadamente sustituido o una especie organometálica relacionada con el trialquilhalosilano apropiadamente sustituido con posterior hidrólisis del trialquil(etoxivinil)silano resultante para dar el correspondiente acetiltrialquilsilano. La reacción de Grignard de este acetilsilano con un alquil litio o un reactivo de alquil magnesio contempla entonces la síntesis de los sila-carbinoles de fórmula (I). Los trialquilhalosilanos sustituidos mencionados anteriormente están disponibles en el mercado o pueden prepararse mediante reacción de un dialquildihalosilano apropiadamente sustituido, alquiltrihalosilano o tetrahalosilano con un reactivo de alquil litio o alquil magnesio adecuado. Los derivados de 1-etoxivinil litio mencionados anteriormente son, a su vez, accesibles mediante reacción del éter etil alqu-1-en-1-ílico apropiadamente sustituido con *tert*-butil litio.

65

La presente invención se describe adicionalmente a continuación con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos. Estos ejemplos son para fines de ilustración solamente y se entiende que variaciones y modificaciones pueden ser realizadas por un experto en la materia.

5

Ejemplo 1: diciticlopropil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano

Dentro de un periodo de 60 minutos, una solución de bromociclopropano (20,0 g, 165 mmol) en Et₂O (80 ml) se añadió gota a gota con agitación a 0°C en una atmósfera de argón a una suspensión de litio (2,30 g, 331 mmol) en Et₂O (160 ml). Después de agitar durante 60 minutos a temperatura ambiente, la solución se añadió a 0°C durante 30 minutos gota a gota a una solución de triclorometilsilano (12,3 g, 72,4 mmol) en Et₂O (80 ml). Después de 24 h de agitación a temperatura ambiente, la suspensión se filtró en una atmósfera de argón, y el filtrado se concentró a presión reducida. El residuo resultante se destiló para proporcionar a 68°C /21 mbar 7,90 g (60%) de cloro(diciticlopropil)metilsilano.

15

Procedimiento representativo para la preparación de acetilsilanos a partir de monoclorosilanos: en una atmósfera de argón, se añadió una solución 1,6 M de *tert*-butil litio en pentano (3,88 ml, 6,21 mmol) durante 30 minutos gota a gota con agitación a -78°C a una solución de éter etil vinílico (500 mg, 6,93 mmol) en THF (30 ml). La mezcla de reacción se dejó calentar a continuación a 0°C durante un periodo de 3 h. A continuación, a -50°C se añadió de una vez, cloro(diciticlopropil)metilsilano (1,00 g, 6,22 mmol). Después de agitar durante 16 h a temperatura ambiente, la mezcla se vertió en agua (30 ml) y se agitó durante 10 minutos. La capa orgánica fue separada, la capa acuosa se extrajo con Et₂O (2 x 30 ml). Las soluciones orgánicas combinadas se secaron (Na₂SO₄), y se concentraron en un evaporador rotatorio para dar diciticlopropil(1-etoxivinil)metilsilano impuro que se recogió en acetona/HCl 1N (2:1, 12 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 45 minutos a temperatura ambiente antes de la adición de agua/Et₂O (1:1, 30 ml). La capa orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo con Et₂O (2 x 15 ml). Los extractos etéreos combinados se secaron (Na₂SO₄), y se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (gel de sílice 40-63 μm, hexano/EtOAc, 9:1), y las fracciones relevantes se combinaron (GC) proporcionando 452 mg (43% en 2 etapas) de acetil(diciticlopropil)metilsilano.

Procedimiento representativo para la preparación de (1-hidroxi-1-metiletil)silanos a partir de acetilsilanos: A 0°C en atmósfera de argón, se añadió una solución 1,6 M de metil litio en Et₂O (15,1 ml, 24,2 mmol) durante 10 minutos gota a gota con agitación a una solución de acetil(diciticlopropil)metilsilano (610 mg, 3,62 mmol) en THF (15 ml). Después de 24 h de agitación a temperatura ambiente, la mezcla se vertió cuidadosamente en agua (50 ml), y el producto se extrajo con Et₂O (2 x 50 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron (Na₂SO₄), y se concentraron en un evaporador rotatorio. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en gel de sílice (gel de sílice 15-40 μm, hexano/EtOAc, 9:1), y las fracciones relevantes se combinaron (GC) para dar 290 mg (44%) del compuesto odorífero del título.

¹H-RMN (500,1 MHz, CDCl₃): δ = -0,48 (tt, 2H, J = 10,0 Hz, J = 7,0 Hz, ((CH₂)₂CH)₂Si), -0,31 (s, 3H, SiCH₃), 0,24-0,29 (m, 4H, ((CH_aH_bCH_cH_d)CH)₂Si), 0,52-0,59 (m, 4H, ((CH_aH_bCH_cH_d)CH)₂Si), 1,15 (s, 1H, SiCOH), 1,29 (s, 6H, COH(CH₃)₂), ¹³C-RMN (125,8 MHz, CDCl₃): δ = -12,0 (SiCH₃), -9,8 (2C, ((CH₂)₂CH)₂Si), 0,3 (2C, ((CH₂)_a(CH₂)_bCH)₂Si), 0,7 (2C, ((CH₂)_a(CH₂)_bCH)₂Si), 27,8 (2C, SiCOH(CH₃)₂), 65,4 (SiCOH), -²⁹Si-RMN (99,4 MHz, CDCl₃): δ = 6,53, - GC/El-MS (pos.): m/z (%) 184 (1) [M⁺], 169 (20) [M⁺ - CH₃], 97 (100), - C₁₁H₂₀OSi (184,4): calculado C 65,15, H 10,93; hallado C 64,89, H 11,17.

Descripción del olor: olor a pachulí típico, muy natural de tonalidad agreste y amaderada con aspectos similares a borneol más pronunciados al secarse.

Ejemplo 2: triciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)silano

A 0°C en una atmósfera de argón, se suspendió litio granular (1,30 g, 187 mmol) en Et₂O (60 ml), y se añadió una solución de bromociclopropano (10,7 g, 88,5 mmol) en Et₂O (60 ml) durante 30 minutos gota a gota. Después de agitar 30 minutos a 0°C, la solución resultante se añadió durante 60 minutos gota a gota a esta temperatura a una solución de tetraclorosilano (5,00 g, 27,0 mmol) en Et₂O (120 ml), y la agitación continuó durante 7 h a temperatura ambiente. En un recipiente separado en una atmósfera de argón, se añadió una solución 1,6 M de *tert*-butil litio en pentano (18,4 ml, 29,4 mmol) durante 30 minutos gota a gota con agitación a -78°C a una solución de éter etil vinílico (2,12 g, 29,4 mmol) en THF (22 ml). A continuación esta mezcla de reacción se dejó calentar a 0°C en 3 h, antes de ser enfriada a -50°C y se añadió gota a gota con agitación durante 10 minutos a -50°C a la primera mezcla de reacción. Después de agitar durante 16 h a temperatura ambiente, la mezcla se vertió en agua (200 ml), y la agitación continuó durante 10 minutos. La capa orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo con Et₂O (2 x 75 ml). Las soluciones orgánicas combinadas se secaron (Na₂SO₄), y se concentraron en un evaporador rotatorio para dar triciclopropil(1-etoxivinil)silano impuro, que se recogió en acetona/HCl 1 N (2:1, 72 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 45 minutos antes de la adición de agua/Et₂O (1:1, 100 ml). La capa orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo con Et₂O (2 x 50 ml). Los extractos etéreos combinados se secaron (Na₂SO₄) y se concentraron a presión reducida. La cromatografía en gel de sílice (gel de sílice 40-63 μm, hexano/EtOAc, 9:1, las fracciones

5

relevantes se determinaron mediante GC) del residuo resultante proporcionó 2,58 g (49% en 2 etapas) de acetil(triciclopropil)silano.

5 En una atmósfera de argón, se añadió una solución 1,6 M de metil litio en Et₂O (20,0 ml, 32,0 mmol) durante 10 minutos gota a gota con agitación a 0°C a una solución de acetil(triciclopropil)silano (800 mg, 4,12 mmol) en THF (20 ml). Después de 24 h de agitación a temperatura ambiente, la mezcla se vertió con cuidado en agua (50 ml), y el producto se extrajo con Et₂O (2 x 50 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron (Na₂SO₄), y se concentraron en un evaporador rotatorio. La cromatografía ultrarrápida en gel de sílice (gel de sílice 15-40 μm, hexano/EtOAc, 9:1, las fracciones relevantes se determinaron mediante GC) del residuo resultante proporcionó 492 mg (57%) del compuesto odorífero del título.

15 ¹H-RMN (500,1 MHz, CDCl₃): δ = -0,68 (δ_X, 3H, ((CH₂)₂CH)₃Si), 0,39 (δ_{AA'}, 6H, ((CH_aH_b)₂CH)₃Si) y 0,52 (δ_{MM'}, 6H, ((CH_aH_b)₂CH)₃Si, AA'MM'-System, ³J_{AA'} = ³J_{AA'} = 8,5 Hz, ³J_{AM'} = ³J_{AM'} = 5,0 Hz, ²J_{AM} = ²J_{AM'} = -3,5 Hz, ³J_{AX} = ³J_{AX} = 7,0 Hz, ³J_{MX} = ³J_{MX} = 10,0 Hz, ³J_{MM'} = ³J_{MM'} = 8,0 Hz), 1,28 (s, 1H, SiCOH), 1,34 (s, 6H, SiCOH(CH₃)₂), - ¹³C-RMN (125,8 MHz, CDCl₃): δ = -12,2 (3C, ((CH₂)₂CH)₃Si), 0,24 (6C, ((CH₂)₂CH)₃Si), 28,0 (2C, SiCOH(CH₃)₂), 66,2 (SiCOH), - ²⁹Si-RMN (99,4 MHz, CDCl₃): δ = 4,45, - GC/EI-MS (pos.): m/z (%) 195 (2) [M⁺ - CH₃], 151 (70) [M⁺ - COH(CH₃)₂], 95 (100), C₁₂H₂₂OSi (210,4): calculado C 68,51, H 10,54; hallado C 68,15, H 10,75.

20 Descripción del olor: olor a pachulí amaderado-resinoso muy potente y natural con aspectos terrosos y similares a cariofileno y alguna reminiscencia a Cashmeran (1,1,2,3,3-pentametil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*-inden-4(5*H*)-ona) así como Verdol (2-*tert*-butilciclohexanol).

Ejemplo 3: diciticlopropil(etil)(1-hidroxi-1-metiletil)silano

25 Siguiendo el procedimiento para la preparación de diciticlopropil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano (véase el ejemplo 1), se preparó diciticlopropil(etil)(1-hidroxi-1-metiletil)silano a partir de los precursores cloro(diciticlopropil)etilsilano y acetil(diciticlopropil)etilsilano. La reacción de tricloro(etil)silano (10,2 g, 62,4 mmol) con ciclopropil litio (preparado a partir de bromociclopropano (15,2 g, 126 mmol) y Li (1,80 g, 259 mmol) en Et₂O (80 ml)) seguida por destilación (79°C, 20 mbar) produjo 5,43 g (50%) de diciticlopropil(etil)clorosilano. La reacción de diciticlopropil(etil)clorosilano (5,00 g, 28,6 mmol) con etoxivinil litio (preparado a partir de éter etil vinílico (2,52 g, 35,0 mmol) y *tert*-butil litio (1,9 M en pentano, 16,5 ml, 31,4 mmol) en THF (45 ml)) seguida por hidrólisis con acetona/HCl 1 N (2:1, 64 ml) y purificación mediante cromatografía en gel de sílice (gel de sílice 40-63 μm, hexano/EtOAc, 9:1) produjo 2,00 g (38% en 2 etapas) de acetil(diciticlopropil)etilsilano, de los cuales 1,10 g (6,03 mmol) se hicieron reaccionar con metil litio (1,6 M en Et₂O, 33,9 ml, 54,2 mmol) para proporcionar, después de purificación mediante cromatografía ultrarrápida en gel de sílice (gel de sílice 15-40 μm, hexano/EtOAc, 9:1), 720 mg (60%) del compuesto odorífero del título.

40 ¹H-RMN (500,1 MHz, CDCl₃): δ = -0,52 (tt, 2H, J = 10,0 Hz, J = 7,0 Hz, ((CH₂)₂CH)₂Si), 0,31-0,35 (m, 4H, ((CH_aH_bCH_cH_d)CH)₂Si), 0,38 (c, 2H, J = 8,0 Hz, SiCH₂CH₃), 0,53-0,59 (m, 4H, ((CH_aH_bCH_cH_d)CH)₂Si), 1,00 (t, 3H, J = 8,0 Hz, SiCH₂CH₃), 1,15 (s, 1H, SiCOH), 1,29 (s, 6H, SiCOH(CH₃)₂), - ¹³C-RMN (125,8 MHz, CDCl₃): δ = -10,8 (2C, ((CH₂)₂CH)₂Si), -0,3 (SiCH₂CH₃), 0,3/0,8 (4C, ((CH₂)₂CH)₂Si), 7,9 (SiCH₂CH₃), 28,2 (2C, SiCOH(CH₃)₂), 66,0 (SiCOH), - ²⁹Si-RMN (99,4 MHz, CDCl₃): δ = 4,23, - GC/EI-MS (pos.): m/z (%) 198 (<1) [M⁺], 169 (40) [M⁺-CH₂CH₃], 83 (100), C₁₁H₂₂OSi (198,4): calculado C 66,60, H 11,18; hallado C 66,42, H 11,12.

45 Descripción del olor: olor de tipo pachulí con aspectos terrosos y matices de Verdol (2-*tert*-butilciclohexanol) y borneol.

Ejemplo 4: diciticlopropil(1-hidroxi-1-metiletil)isopropilsilano

50 En una atmósfera de argón, se añadió una solución 0,7 M de isopropil litio en pentano (22,3 ml, 15,6 mmol) de una vez con agitación a -15°C a una solución de tetraclorosilano (3,00 g, 17,7 mmol) en pentano (60 ml). La mezcla de reacción se dejó a continuación calentar a temperatura ambiente durante un periodo de 2 h, y la agitación continuó durante 20 h a temperatura ambiente. En un recipiente diferente, también en una atmósfera de argón, litio granular (620 mg, 89,3 mmol) se suspendió en Et₂O (60 ml), y se añadió una solución de bromociclopropano (4,27 g, 35,3 mmol) en Et₂O (20 ml) durante 45 minutos gota a gota a 0°C. Después de agitar durante 10 minutos a temperatura ambiente, la solución resultante se añadió durante 30 minutos gota a gota a 0°C a la mezcla de reacción mencionada anteriormente, y la suspensión resultante se agitó durante 20 h a temperatura ambiente. A -78°C en atmósfera de argón, se añadió una solución 1,6 M de *tert*-butil litio en pentano (16,8 ml, 26,9 mmol) durante 30 minutos gota a gota con agitación a una solución de éter etil vinílico (2,25 g, 31,2 mmol) en THF (20 ml). Esta mezcla de reacción se dejó a continuación calentar a 0°C durante un periodo de 3 h, antes de la adición gota a gota a la primera mezcla de reacción a -50°C. Después de agitar a -40°C durante 20 minutos a temperatura ambiente durante 20 h, la mezcla de reacción se vertió en agua (200 ml), y se agitó durante 10 minutos. La capa orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo con Et₂O (2 x 100 ml). Las soluciones orgánicas combinadas se secaron (Na₂SO₄) y se concentraron en un evaporador rotatorio. El residuo resultante se recogió en acetona/HCl 1 N (2:1, 12 ml). La mezcla se agitó durante 45 minutos, seguidos por adición de agua/Et₂O (1:1, 80 ml). La capa orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo con Et₂O (2 x 40 ml). Los extractos etéreos combinados se secaron (Na₂SO₄), y se concentraron a

presión reducida. La cromatografía en gel de sílice repetida (gel de sílice 40-63 μm , hexano/EtOAc, 95:5, las fracciones relevantes se determinaron mediante GC) del residuo resultante proporcionó 320 mg (9% durante 3 etapas) de acetil(diciclopropil)isopropilsilano, 310 mg (1,58 mmol) de los cuales se hicieron reaccionar con metil litio (1,6 M en Et_2O , 8,00 ml, 12,8 mmol) siguiendo el procedimiento general para la preparación de (1-hidroxi-1-metiletil)silanos (véase el ejemplo 1) para proporcionar, después de purificación mediante cromatografía ultrarrápida en gel de sílice (gel de sílice 15-40 μm , hexano/EtOAc, 9:1, las fracciones relevantes se determinaron mediante GC), 170 mg (51%) del compuesto odorífero del título.

^1H -RMN (500,1 MHz, CDCl_3): δ = -0,56 (tt, 2H, $J = 10,0$ Hz, $J = 7,0$ Hz, $((\text{CH}_2)_2\text{CH})_2\text{Si}$), 0,36-0,45 (m, 4H, $(\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}_c\text{H}_d)\text{CHSi}$), 0,54-0,60 (m, 4H, $(\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}_c\text{H}_d)\text{CHSi}$), 0,87-0,96 (m, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHSi}$), 1,08 (d, 6H, $J = 7,0$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CHSi}$), 1,17 (s, 1 H, SiCOH), 1,30 (s, 6H, $\text{SiCOH}(\text{CH}_3)_2$), ^{13}C -RMN (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = -10,7$ (2C, $((\text{CH}_2)_2\text{CH})_2\text{Si}$), 0,8/1,0 (4C, $((\text{CH}_2)_2\text{CH})_2\text{Si}$), 11,5 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHSi}$), 19,1 (2C, $(\text{CH}_3)_2\text{CHSi}$), 28,9 (2C, $\text{SiCOH}(\text{CH}_3)_2$), 66,6 (SiCOH), ^{29}Si -RMN (99,4 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,33$, GC/El-MS (pos.): m/z (%) 169 (35) [M^+ - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 153 (40) [M^+ - $\text{COH}(\text{CH}_3)_2$], 43 (100), $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (212,4): calculado C 67,86, H 11,39; hallado C 67,71, H 11,32.

Descripción del olor: nota similar a pachulí, amaderada de connotación ligeramente cerosa.

Ejemplo 5: rac-(±)-diciclopropil(1-hidroxi-1-metilproil)metilsilano

Se preparó acetildiciclopropil)metilsilano según el procedimiento en el ejemplo 1. En una atmósfera de argón, una solución 1,7 M de etil litio en $n\text{-Bu}_2\text{O}$ (22,5 ml, 38,3 mmol) se añadió durante 10 minutos gota a gota con agitación a 0°C a una solución de acetil(diciclopropil)metilsilano (1,50 g, 8,91 mmol) en THF (20 ml). Después de 24 h de agitación a temperatura ambiente, la mezcla se vertió con cuidado en agua (50 ml), y el producto se extrajo con Et_2O (2 x 45 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron (Na_2SO_4), y se concentraron en un evaporador rotatorio. La cromatografía ultrarrápida en gel de sílice (gel de sílice 15-40 μm , hexano/EtOAc, 9:1, las fracciones relevantes se determinaron mediante GC) del residuo resultante proporcionó 420 mg (24%) del compuesto odorífero del título.

^1H -RMN (500,1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0,47$ (m, 2H, $((\text{CH}_2)_2\text{CH})_2\text{Si}$), -0,31 (s, 3H, SiCH_3), 0,24 -0,29 (m, 4H, $(\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}_c\text{H}_d)\text{CH}_2\text{Si}$), 0,50-0,61 (m, 4H, $(\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}_c\text{H}_d)\text{CH}_2\text{Si}$), 0,94 (δ_X , 3H, CH_3CH_2), 1,63 (δ_A , 1 H, $\text{CH}_3\text{CH}_A\text{H}_B$) y 1,71 (δ_B , 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_A\text{H}_B$, ABX_3 -System, $^2J_{AB} = 14$ Hz, $^3J_{AX} = ^3J_{BX} = 7,5$ Hz), 1,15 (s, 1H, SiCOH), 1,25 (s, 3H, SiCOHCH_3), ^{13}C -RMN (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = -11,6$ (SiCH_3), -9,4/-9,3 (2C, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Si}$), 0,4/0,5/0,9/0,9 (4C, $((\text{CH}_2)_2\text{CH})_2\text{Si}$), 7,24 (CH_3CH_2), 23,8 (SiCOHCH_3), 32,6 (CH_3CH_2), 67,7 (SiCOH), ^{29}Si -RMN (99,4 MHz, CDCl_3): $\delta = 6,64$, GC/El-MS (pos.): m/z (%) 198 (<1) [M^+], 183 (10) [M^+ - CH_3], 169 (20) [M^+ - CH_2CH_3], 97 (100), $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (198,4): calculado C 66,60, H 11,18; hallado C 66,34, H 11,36.

Descripción del olor: olor de tipo humus terroso, a raíces y humedad con aspectos de pachulí y matices de Verdol (2-*tert*-butilciclohexanol) y borneol.

Ejemplo 6: diciclopropil(1-etil-1-hidroxipropil)metilsilano

En una atmósfera de argón, se añadió de una vez una solución 1,9 M de *tert*-butil litio en pentano (10,0 ml, 19,0 mmol) con agitación a -78°C a una solución de (*E/Z*)-1-etoxiprop-1-eno (1,61 g, 18,7 mmol) en pentano (20 ml). La mezcla de reacción se dejó a continuación calentar a 0°C en un periodo de 30 minutos. Posteriormente, se añadió TMEDA (5,39 g, 46,4 mmol), y la mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente. Después de agitar durante 1 h a temperatura ambiente, la mezcla se enfrió a -78°C y se añadió cloro(diciclopropil)-metilsilano (3,00 g, 18,7 mmol, preparado según el ejemplo 1) gota a gota durante un periodo de 30 minutos. Después de 16 h adicionales de agitación a temperatura ambiente, la mezcla se vertió en agua (50 ml). Después 10 minutos de agitación, la capa orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo con Et_2O (2 x 50 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron (Na_2SO_4), y se concentraron a presión reducida para dar diciclopropil(1-etoxipropionil)metilsilano impuro, que se recogió en acetona/HCl 1 N (2:1, 48 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 45 minutos a temperatura ambiente seguidos por la adición de agua/ Et_2O (1:1, 100 ml). La capa orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo con Et_2O (2 x 30 ml). Los extractos etéreos combinados se secaron (Na_2SO_4) y se concentraron a presión reducida. La cromatografía en gel de sílice (gel de sílice 40-63 μm , hexano/EtOAc, 9:1, las fracciones relevantes se determinaron mediante GC) seguida por destilación de balón a balón (0,08 mbar, 40°C) del residuo resultante proporcionó 437 mg (13% en 2 etapas) de diciclopropil(metil)propionilsilano. Siguiendo el procedimiento para la preparación de diciclopropil(1-hidroxi-1-metilpropil)metilsilano (véase el ejemplo 5), diciclopropil(metil)propionilsilano (470 mg, 2,58 mmol) se hizo reaccionar a continuación con etil litio (1,7 M en $n\text{-Bu}_2\text{O}$, 12,1 ml, 20,6 mmol) para proporcionar, después de purificación mediante cromatografía ultrarrápida en gel de sílice (gel de sílice 40-63 μm , hexano/EtOAc, 9:1), 360 mg (66%) del compuesto odorífero del título.

^1H -RMN (500,1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0,46$ (tt, 2H, $J = 10,0$ Hz, $J = 7,0$ Hz, $((\text{CH}_2)_2\text{CH})_2\text{Si}$), -0,30 (s, 3H, SiCH_3), 0,24-0,30 (m, 4H, $(\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}_c\text{H}_d)\text{CH}_2\text{Si}$), 0,50-0,61 (m, 4H, $(\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}_c\text{H}_d)\text{CH}_2\text{Si}$), 0,91 (δ_X , 6H, CH_2CH_3), 1,67 (δ_A , 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_A\text{H}_B$) y 1,72 (δ_B , 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_A\text{H}_B$, ABX_3 -System, $^2J_{AB} = 14$ Hz, $^3J_{AX} = ^3J_{BX} = 7,5$ Hz), 1,17 (SiCOH), ^{13}C -RMN (125,8 MHz, CDCl_3): $\delta = -11,0$ (SiCH_3), -8,7 (2C, $((\text{CH}_2)_2\text{CH})_2\text{Si}$), 0,7/1,2 (4C, $((\text{CH}_2)_2\text{CH})_2\text{Si}$),

7,8 (2C, SiCOH(CH₂CH₃)₂), 29,2 (2C, SiCOH(CH₂CH₃)₂), 70,7 (SiCOH), -²⁹Si-RMN (99,4 MHz, CDCl₃): δ = 6,90, - GC/EI-MS (pos.): m/z (%) 197 (2) [M⁺-CH₃], 183 (10) [M⁺ - CH₂CH₃], 125 (50) [M⁺ - C(OH)(CH₂CH₃)₂], 43 (100), C₁₂H₂₄OSi (212,4): calculado C 67,86, H 11,39; hallado C 67,76, H 11,49.

- 5 Descripción del olor: olor terroso similar a borneol con algunos aspectos de tipo pachulí, amaderados encima de un fondo cremoso.

Ejemplo 7: (1-Hidroxi-1-metiletil)(diisopropil)metilsilano

10 En una atmósfera de argón, se añadió una solución 1,9 M de *tert*-butil litio en pentano (14,2 ml, 27,0 mmol) a -78°C durante 20 minutos gota a gota con agitación a una solución de éter etil vinílico (2,00 g, 27,7 mmol) en THF (30 ml). La mezcla de reacción se dejó a continuación calentar a 0°C dentro del periodo de 3 h. Posteriormente, se enfrió a -50°C, y a continuación se añadió a una solución de dicloro(diisopropil)silano (5,00 g, 27,0 mmol) a -50°C durante un periodo de 10 minutos. Después de agitar durante 16 h a temperatura ambiente, se añadió una solución 1,6 M de metil litio en Et₂O (33,8 ml, 54,1 mmol) gota a gota con agitación dentro del periodo de 10 minutos a 0°C. Después de 16 h adicionales de agitación a temperatura ambiente, la mezcla se vertió en agua (100 ml) con cuidado. Después de agitar durante 10 minutos, la capa orgánica se separó, y la acuosa se extrajo con Et₂O (2 × 100 ml). Las soluciones orgánicas combinadas se secaron (Na₂SO₄), y se concentraron en un evaporador rotatorio. Siguiendo el procedimiento general para la preparación de acetilsilanos (véase el ejemplo 1), el (1-etoxivinil)(diisopropil)metilsilano impuro se hidrolizó a continuación con acetona/HCl 1 N (2:1, 24 ml) para dar, después de cromatografía en gel de sílice (gel de sílice 40-63 μm, hexano/EtOAc, 95:5), 1,60 g (34% en 2 etapas) de acetil(diisopropil)metilsilano, de los cuales 1,50 g (8,70 mmol) reaccionaron según el ejemplo 1 con metil litio (1,6 M en Et₂O, 41,0 ml, 65,6 mmol) para proporcionar, después de purificación mediante cromatografía ultrarrápida en gel de sílice (gel de sílice 15-40 μm, hexano/EtOAc, 9:1) 870 mg (53%) del compuesto odorífero del título.

25 ¹H-RMN (500,1 MHz, CDCl₃): δ = -0,04 (s, 3H, SiCH₃), 0,95 (s, 1H, SiCOH), 1,05 (m, 14H, Si(CH(CH₃)₂)), 1,25 (s, 6H, SiCOH(CH₃)₂), -¹³C-RMN (125,8 MHz, CDCl₃): δ = -10,3 (SiCH₃), 11,3 (2C, Si(CH(CH₃)₂)₂), 18,9/19,1 (4C, SiCH(CH₃)₂), 29,5 (2C, SiCOH(CH₃)₂), 66,0 (SiCOH), -²⁹Si-RMN (99,4 MHz, CDCl₃): δ = 6,64, - GC/EI-MS (pos.): m/z (%) 170 (10) [M⁺ - H₂O], 75 (100), C₁₀H₂₄OSi (188,4): calculado C 63,76, H 12,84; hallado C 63,76, H 12,81.

- 30 Descripción del olor: olor a pachulí, amaderado difusivo de tonalidad alcanforácea con matices terrosos-musgosos.

Ejemplo 8: ciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)(diisopropil)silano

35 Según la síntesis de 1-hidroxi-1-metiletil(diisopropil)metilsilano (ejemplo 7), se preparó ciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)(diisopropil)silano a partir de dicloro(diisopropil)silano (5,00 g, 27,0 mmol), etoxivinil litio (preparado a partir de éter etil vinílico (2,17 g, 30,1 mmol) y *tert*-butil litio (1,9 M en pentano, 14,2 ml, 27,0 mmol) en THF (40 ml)) y ciclopropil litio (preparado según el ejemplo 1 a partir de bromociclopropano (3,59 g, 29,7 mmol) y litio (412 mg, 59,4 mmol) en Et₂O). El ciclopropil(1-etoxivinil)(diisopropil)silano impuro se hidrolizó con acetona/HCl 1 N (2:1, 72 ml), y se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en gel de sílice (gel de sílice 40-63 μm, hexano/EtOAc, 9:1) para dar 2,11 g (39%) de acetil(ciclopropil)(diisopropil)silano. La reacción de acetil(ciclopropil)(diisopropil)silano (1,00 g, 5,04 mmol) con metil litio (1,6 M en Et₂O, 25,2 ml, 40,3 mmol) produjo, después de purificación mediante cromatografía en gel de sílice (gel de sílice 15-40 μm, hexano/EtOAc, 9:1), 590 mg (55%) del compuesto odorífero del título.

45 ¹H-RMN (500,1 MHz, CDCl₃): δ = -0,41 (δ_X, 1H, ((CH₂)₂CH)₃Si), 0,46 (δ_{AA'}, 2H, ((CH_aH_b)₂CH)₃Si) y 0,63 (δ_{MM'}, 2H, ((CH_aH_b)₂CH)₃Si, AA'MM'X-System, ³J_{AA'} = ³J_{AA} = 8,5 Hz, ³J_{AM'} = ³J_{AM} = 5,0 Hz, ²J_{AM} = ²J_{AM'} = -3,5 Hz, ³J_{AX} = ³J_{AX} = 7,0 Hz, ³J_{MX} = ³J_{MX} = 10,0 Hz, ³J_{MM'} = ³J_{MM} = 8,5 Hz), 1,02-1,12 (m, 15H, ((CH₃)₂CH)₂Si, SiCOH), 1,30 (s, 6H, SiCOH(CH₃)₂), -¹³C-RMN (125,8 MHz, CDCl₃): δ = -9,1 ((CH₂)₂CHSi), 1,7 (2C, (CH₂)₂CHSi), 11,4 (2C, ((CH₃)₂CH)₂Si), 19,2/19,2 (4C, ((CH₃)₂CH)₂Si), 29,9 (2C, SiCOH(CH₃)₂), 67,0 (SiCOH), -²⁹Si-RMN (99,4 MHz, CDCl₃): δ = 0,92, - GC/EI-MS (pos.): m/z (%) 214 (<1) [M⁺], 199 (3) [M⁺ - CH₃], 171 (15) [M⁺ - (CH₃)₂CH], 85 (100), C₁₂H₂₆OSi (214,4): calculado C 67,22, H 12,22; hallado C 67,12, H 12,24.

- 50 Descripción del olor: olor similar a humus, a raíces, verde-terroso reminiscente de suelo húmedo con algunos aspectos de aceite de pachulí y remolacha.

Ejemplo 9: (1-hidroxi-1-metiletil)trisiopropilsilano

60 Siguiendo el procedimiento para la preparación de acetilsilanos (véase el ejemplo 1), (1-hidroxi-1-metiletil)trisiopropilsilano se preparó a partir de clorotrisiopropilsilano (10,0 g, 51,9 mmol) y etoxivinil litio (preparado a partir de éter etil vinílico (4,05 g, 56,2 mmol) y *tert*-butil litio (1,9 M en pentano, 27,3 ml, 51,9 mmol) en THF (60 ml)). El producto impuro se hidrolizó con acetona/HCl 1 N (2:1, 90 ml), y se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en gel de sílice (gel de sílice 40-63 μm, hexano/EtOAc, 95:5) para dar 4,45 g (43% en 2 etapas) de acetiltrisiopropilsilano, de los cuales 4,40 g (22,1 mmol) se hicieron reaccionar con metil litio (1,6 M en Et₂O, 100 ml, 160 mmol) para dar, después de purificación mediante cromatografía en gel de sílice (gel de sílice 15-40 μm, hexano/EtOAc, 9:1), 1,11 g (23%) del compuesto odorífero del título.

¹H-RMN (500,1 MHz, CDCl₃): δ = 0,96 (s, 1H, SiCOH), 1,12-1,13 (m, 18H, ((CH₃)₂CH)₃Si), 1,18-1,27 ((m, 3H, ((CH₃)₂CH)₃Si), 1,31 (s, 6H, (2C, SiCOH(CH₃)₂), -¹³C-RMN (125,8 MHz, CDCl₃): δ = 10,9 (3C, ((CH₃)₂CH)₃Si), 19,4 (6C, ((CH₃)₂CH)₃Si), 31,0 (2C, SiCOH(CH₃)₂), 67,2 (SiCOH), -²⁹Si-RMN (99,4 MHz, CDCl₃): δ = 2,53, -GC/EI-MS (pos.): *m/z* (%) 198 (5) [M⁺ - H₂O], 59 (100), C₁₂H₂₈OSi (216,4): calculado C 66,59, H 13,04; hallado C 66,38, H 13,20.

Descripción del olor: olor a pino similar a borneol con aspectos terrosos que recuerdan a suelo húmedo, así como un carácter de pachulí y aspectos verdes, terpénicos.

Ejemplo 10: *rac*-(±)-(1-hidroxi-1-metiletil)(isobutil)isopropil(metil)silano

Siguiendo el procedimiento para la preparación de diisopropil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano, se preparó *rac*-(±)-(1-hidroxi-1-metiletil)isobutilisopropil-metilsilano a partir de dicloro(isobutil)metilsilano (5,00 g, 29,2 mmol), isopropil litio (0,7 M en pentano, 41,7 ml, 29,2 mmol) y etoxivinil litio (preparado a partir de éter etil vinílico (2,34 g, 32,5 mmol) y *tert*-butil litio (1,9 M en pentano, 15,4 ml, 29,3 mmol) en THF (120 ml)). El producto impuro se hidrolizó con acetona/HCl 1 N (2:1, 32 ml). La purificación mediante cromatografía en gel de sílice (50 × 3 cm de diámetro, gel de sílice 40-63 μm, 180 g, hexano/EtOAc, 9:1) produjo 1,61 g (30% en 2 etapas) de *rac*-(±)-acetil(isobutil)isopropil(metil)silano, de los cuales 1,09 g (5,85 mmol) se hicieron reaccionar con metil litio (1,6 M en Et₂O, 20,0 ml, 32,0 mmol) para proporcionar, después de purificación mediante cromatografía ultrarrápida en gel de sílice (50 × 1,5 cm de diámetro, gel de sílice 40-63 μm, 45 g, hexano/EtOAc, 9:1), 550 mg (46%) del compuesto odorífero del título.

¹H-RMN (500,1 MHz, CDCl₃): δ = 0,03 (s, 3H, SiCH₃), 0,56 (δ_A, 1H, CH_AH_BCH(CH₃)₂), 0,62 (δ_B, 1H, CH_AH_BCH(CH₃)₂), 0,94 (δ_M, 6H, CH_AH_BCH(CH₃)₂) y 1,81 (δ_X, 1H, CH_AH_BCH(CH₃)₂, ABM₆X-System, ²J_{AB} = 15,0 Hz, ³J_{AX} = 6,5 Hz, ³J_{BX} = 7,0 Hz, ³J_{MX} = 6,5 Hz), 0,86 (s, 1H, SiCOH), 0,95-1,02 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 1,03 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 1,21 / 1,21 (s, 6H, COH(CH₃)₂), -¹³C-RMN (125,8 MHz, CDCl₃): δ = -8,1 (SiCH₃), 12,3 (CH₃)₂CHSi), 18,6/18,8 (2C, (CH₃)₂CHSi), 20,4 ((CH₃)₂CHCH₂Si), 24,8 ((CH₃)₂CHCH₂Si), 26,5/26,8 (2C, (CH₃)₂CHCH₂Si), 28,7/28,7 (2C, SiCOH(CH₃)₂), 65,4 (SiCOH), -²⁹Si-RMN (99,4 MHz, CDCl₃): δ = 5,15, - GC/EI-MS (pos.): *m/z* (%) 159 (10) [M⁺ - (CH₃)₂CH], 59 (100), C₁₁H₂₆OSi (202,4): calculado C 65,27, H 12,95; hallado C 65,08, H 12,99.

Descripción del olor: olor agreste con alguna reminiscencia a borneol al alcanfor y ligeros aspectos de pachulí.

Ejemplo 11: di-*tert*-butil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano

Se preparó di-*tert*-butildifluorosilano según el procedimiento del documento B. Rempfer et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 3893 - 3897. Siguiendo el procedimiento general del ejemplo 7, se preparó di-*tert*-butil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano a partir de di-*tert*-butildifluorosilano (11,8 g, 65,4 mmol), etoxivinil litio (preparado a partir de éter etil vinílico (4,68 g, 64,9 mmol) y *tert*-butil litio (1,6 M en pentano, 40,6 ml, 65,0 mmol)) en THF (100 ml)) y metil litio (1,6 M en Et₂O, 280 ml, 448 mmol). El producto impuro se destiló dos veces para dar, a 57°C/1,7 mbar, 2,10 g (14%) de di-*tert*-butil(1-etoxivinil)metilsilano, de los cuales 2,00 g (8,76 mmol) se hidrolizaron con acetona/HCl 1 N (2:1, 10 ml). La purificación mediante cromatografía en gel de sílice (gel de sílice 35-70 μm, hexano/EtOAc, 9:1) seguida por destilación de balón a balón (120°C, 80 mbar) produjo 0,93 g (53%) de acetil(di-*tert*-butil)metilsilano (p.f. 35°C), de los cuales 0,90 g (4,49 mmol) se hicieron reaccionar con metil litio (1,6 M en Et₂O, 60,0 ml, 96,0 mmol) según el ejemplo 1 para dar, después de purificación mediante cromatografía ultrarrápida en gel de sílice repetida (gel de sílice 15-40 μm, hexano/EtOAc, 9:1) 204 mg (21%) del compuesto odorífero del título (p.f. 122-123°C).

¹H-RMN (500,1 MHz, CDCl₃): δ = 0,01 (s, 3H, SiCH₃), 0,98 (s, 1H, SiCOH), 1,06 (s, 18 H, Si(C(CH₃)₃)₂), 1,35 (s, 6H, SiCOH(CH₃)₂), -¹³C-RMN (125,8 MHz, CDCl₃): δ = -9,2 (SiCH₃), 20,3 (2C, Si(C(CH₃)₃)₂), 29,7 (6C, Si(C(CH₃)₃)₂), 31,0 (2C, SiCOH(CH₃)₂), 67,5 (SiCOH), -²⁹Si-RMN (99,4 MHz, CDCl₃): δ = 7,51, - GC/EI-MS (pos.): *m/z* (%) 198 (2) [M⁺ - H₂O], 159 (25) [M⁺ - C(CH₃)₃], 73 (100), C₁₂H₂₈OSi (216,4): calculado C 66,59, H 13,04; hallado C 66,33, H 13,05.

Descripción del olor: olor verde, amaderado-musgoso reminiscente de tabaco, y ligeros aspectos de pachulí.

Ejemplo 12: *tert*-butil(1-hidroxi-1-metiletil)dimetilsilano

Siguiendo el procedimiento general para la preparación de acetilsilanos (véase el ejemplo 1), se preparó *tert*-butil(1-hidroxi-1-metiletil)dimetilsilano a partir de *tert*-butilclorodimetilsilano (5,00 g, 33,2 mmol) y etoxivinil litio (preparado a partir de éter etil vinílico (3,11 g, 43,1 mmol) y *tert*-butil litio (1,9 M en pentano, 22,7 ml, 43,1 mmol) en THF (50 ml)). El material impuro se hidrolizó con acetona/HCl 1 N (2:1, 60 ml), y se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (gel de sílice 40-63 μm, hexano/EtOAc, 9:1) para dar 2,13 g (41% en 2 etapas) de acetil(*tert*-butil)dimetilsilano, de los cuales 1,44 g (9,10 mmol) se hicieron reaccionar, según el ejemplo 1, con metil litio (1,6 M en Et₂O, 28,4 ml, 45,4 mmol) proporcionando, después de purificación mediante cromatografía ultrarrápida en gel de sílice (gel de sílice 15-40 μm, hexano/EtOAc, 9:1), 590 mg (37%) del compuesto odorífero del título.

5 $^1\text{H-RMN}$ (300,1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,00$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0,96 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 1,25 (s, 6H, $\text{SiCOH}(\text{CH}_3)_2$), 0,91 (s, 1 H, SiCOH), - $^{13}\text{C-RMN}$ (75,5 MHz, CDCl_3): $\delta = -7,7$ (2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 17,7 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 27,7 (3C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 29,1 (2C, $\text{SiCOH}(\text{CH}_3)_2$), 65,7 (SiCOH), - $^{29}\text{Si-RMN}$ (59,6 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,02$, - GC/EI-MS (pos.): m/z (%) 159 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 73 (100), $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{OSi}$ (174,4): calculado C 62,00, H 12,72.

Descripción del olor: olor verde, alcanforáceo y similar a borneol en la dirección del aceite de pachulí con aspectos ligeramente terrosos y medicinales.

10 Ejemplo 13: Perfume de gel de ducha amaderado-dulce-herbáceo

	Compuesto/ingrediente	Partes en peso 1/100
1.	2- <i>tert</i> -Butil-5-metil-2-propil-2,5-dihidrofurano (Cassyrane™)	3
2.	2-Ciclohexil-1,6-heptadien-3-ona (Pharaone™) solución al 10% en dipropilenglicol (DPG)	3
3.	1-(3'-Cicloocten-1'-il)etanona (Tanaisone™)	4
4.	1-Ciclopropilmetil-4-metoxibenceno (Toscanol™)	8
5.	1,1-Dietoxi-3,7-dimetil-2,6-octadieno (Citrathal™)	2
6.	Ciclopropanocarboxilato de 2-(3',5'-dimetilhex-3'-en-2'-iloxi)-2-metilpropil (Sylkolide™)	5
7.	Etil linalol (3,7-dimetilnona-1,6-dien-3-ol)	10
8.	(3Z)-Hex-3-en-1-ol	5
9.	1-Hidroxi-2-(1'-metil-1'-hidroxietil)-5-metilciclohexano (Geranodyle™)	15
10.	1,4-dimetilciclohexilcarboxilato de metilo (Cypriater™)	30
11.	2-(3'-oxo-2'-pentilciclopentil)acetato de metilo (Hedione™)	5
12.	Aceite de pimienta rosa (<i>Schinus molle</i>), puro	5
13.	Diciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano	5

15 Este aceite de perfume, aplicado al 0,2% en gel de ducha transparente, evoca el dulce olor herbáceo de un cedro deodar (*Cedrus deodara*). A una dosis de solamente el 5%, el diciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano refuerza los aspectos naturales, resinosos y de tipo abeto, mientras proporciona un agradable aspecto de pachulí natural a toda la composición. De este modo, potencia el frescor del producto, y el nítido aroma edificante resultante hace resalta un leve, efecto funcional protector del gel de ducha.

20 Ejemplo 14: Fragancia fina Fougère masculina con diciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano en lugar de aceite de pachulí

	Compuesto/ingrediente	Partes en peso 1/100
1.	Aceite de salvia, Francia	10
2.	Dihidromircenol	45
3.	1,4-Dioxacicloheptadecano-5,17-diona (Brassylate™)	80
4.	2-(2",4"-Dimetilciclohex-3"-eno-1"-il)-5-metil-(1'-metilpropil)-1,3-dioxano (Karanal™)	50
5.	Dipropilenglicol (DPG)	60
6.	Eugenol	15
7.	Galbex® 183 Base (Firmenich) al 10% en DPG	45
8.	4-(4'-Hidroxi-4'-metilpentil)ciclohex-3-en-1-carboxaldehído (Cyclohexal™)	55
9.	1-(4'-Hidroxifenil)butan-3-ona (Cetona de frambuesa)	50
10.	Aceite de limón, Italia	25
11.	Linalol	45

	Compuesto/ingrediente	Partes en peso 1/100
12.	6-Metoxi-2,6-dimetiloctanal (Calypsone™)	20
13.	2,4-dihidroxi-3,6-dimetilbenzoato de metilo (Evernyl™)	10
14.	4-Metil-2-(2'-metilpropil)tetrahidro-2 <i>H</i> -piran-4-ol (Florosa™)	150
15.	Aceite de naranja, Brasil	10
16.	(10 <i>E</i>)-Oxacicloheptadec-10-en-2-ona (Ambrettolide™)	40
17.	4-(5',5',6'-Trimetilbicyclo[2.2.1]hept-2'-il)ciclohexan-1-ol (Sandela™) al 85% en miristato de isopropilo	65
18.	Diciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano	25

Esta composición de fragancia fina fougère masculina, sin salicilatos y aceite de pachulí, se construye alrededor de la interacción de Karanal (2-(2",4"-dimetilciclohex-3"-eno-1"-il)-5-metil-(1'-metilpropil)-1,3-dioxano), cetona de frambuesa (1-(4'-hidroxifenil)butan-3-ona) y la nota de pachulí de diciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano. Este último carbinol sila-sustituido empuja a aproximadamente el 3%, en particular, las notas de salida de la composición, y potencia el carácter afrutado de la cetona de frambuesa. Además se mezcla muy bien con dihidromircenol, Ambrettolide™ ((10*E*)-oxacicloheptadec-10-en-2-ona) y Calypsone (6-metoxi-2,6-dimetiloctanal), conduciendo de este modo a una composición global más fresca, más alegre y exuberante.

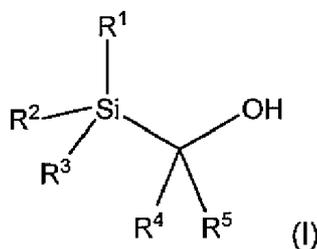
10 Ejemplo 15: Fragancia fina Fougère masculina con triciclopropil-(1-hidroxi-1-metiletil)silano en lugar de aceite de pachulí

	Compuesto/ingrediente	Partes en peso 1/100
1.	Aceite de salvia, Francia	10
2.	Dihidromircenol	45
3.	1,4-Dioxacicloheptadecano-5,17-diona (Brassylate™)	80
4.	2-(2",4"-Dimetilciclohex-3"-eno-1"-il)-5-metil-(1'-metilpropil)-1,3-dioxano (Karanal™)	50
5.	Dipropilenglicol (DPG)	55
6.	Eugenol	15
7.	Galbex® 183 Base (Firmenich) al 10% en DPG	45
8.	4-(4'-Hidroxi-4'-metilpentil)ciclohex-3-en-1-carboxaldehído (Cyclohexal™)	55
9.	1-(4'-Hidroxifenil)butan-3-ona (Cetona de frambuesa)	50
10.	Aceite de limón, Italia	25
11.	Linalol	45
12.	6-Metoxi-2,6-dimetiloctanal (Calypsone™)	20
13.	2,4-dihidroxi-3,6-dimetilbenzoato de metilo (Evernyl™)	10
14.	4-Metil-2-(2'-metilpropil)tetrahidro-2 <i>H</i> -piran-4-ol (Florosa™)	150
15.	Aceite de naranja, Brasil	10
16.	(10 <i>E</i>)-Oxacicloheptadec-10-en-2-ona (Ambrettolide™)	40
17.	4-(5',5',6'-Trimetilbicyclo[2.2.1]hept-2'-il)ciclohexan-1-ol (Sandela™) al 85% en miristato de isopropilo	65
18.	Triciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)silano	30

15 La sustitución de 25/800 partes de diciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano en la composición del ejemplo 14 por 30/800 partes de triciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)silano preserva el carácter de pachulí global de la composición, pero la desplaza más hacia la nota media y el secado. Este triciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)silano potencia la floralidad global mezclándose particularmente bien con el acorde Florosa-Ciclohexal-Karanal. En efecto, el perfume es suavizado, de este modo, ganando volumen, profundidad e intensidad.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula (I)



5 en el que
 R¹, R² y R³ se seleccionan independientemente entre alquilo C₁- C₄ y cicloalquilo C₃- C₄; con la condición de que, como mínimo, uno de R¹, R² y R³ se seleccione entre alquilo C₃ - C₄ o cicloalquilo C₃- C₄;
 R⁴ es metilo o etilo; y
 R⁵ es metilo o etilo.

10 2. Compuesto de fórmula (I), según la reivindicación 1, en el que el compuesto se selecciona entre el grupo que comprende dicitropil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano, triciclopil(1-hidroxi-1-metiletil)silano, dicitropil(etil)(1-hidroxi-1-metiletil)silano, dicitropil(1-hidroxi-1-metiletil)isopropilsilano, dicitropil(1-hidroxi-1-metilpropil)metilsilano, dicitropil(1-etil-1-hidroxi)propil)metilsilano, (1-hidroxi-1-metiletil)(diisopropil)metilsilano, ciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)(diisopropil)silano, (1-hidroxi-1-metiletil)triisopropilsilano, (1-hidroxi-1-metiletil)isobutilsopropilmetilsilano, di-*tert*-butil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano y *tert*-butil(1-hidroxi-1-metiletil)dimetilsilano.

20 3. Aplicación de fragancia que comprende como odorante, como mínimo, un compuesto de fórmula (I), según una de las reivindicaciones anteriores, y una base de producto de consumo.

4. Aplicación de fragancia, según la reivindicación 3, en la que la base de producto de consumo se selecciona entre fragancia fina, productos domésticos, productos de lavado, productos para el cuidado corporal, cosméticos y ambientadores.

25 5. Composición de fragancia que comprende, como mínimo, un compuesto de fórmula (I), según la reivindicación 1, y un material de base.

30 6. Utilización como fragancia de un compuesto de fórmula (I), según la reivindicación 1.

7. Utilización como fragancia, según la reivindicación 6, en la que el compuesto se selecciona entre el grupo que comprende dicitropil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano, triciclopil(1-hidroxi-1-metiletil)silano, dicitropil(etil)(1-hidroxi-1-metiletil)silano, dicitropil(1-hidroxi-1-metiletil)isopropilsilano, dicitropil(1-hidroxi-1-metilpropil)metilsilano, dicitropil(1-etil-1-hidroxi)propil)metilsilano, (1-hidroxi-1-metiletil)-(diisopropil)metilsilano, ciclopropil(1-hidroxi-1-metiletil)(diisopropil)silano, (1-hidroxi-1-metiletil)triisopropilsilano, (1-hidroxi-1-metiletil)(isobutil)isopropil(metil) silano, di-*tert*-butil(1-hidroxi-1-metiletil)metilsilano y *tert*-butil(1-hidroxi-1-metiletil)dimetilsilano.

40 8. Procedimiento de mejora, potenciación o modificación de una base de producto de consumo por medio de adición a ella de una cantidad olfatoria aceptable de, como mínimo, un compuesto de fórmula (I), según la reivindicación 1.