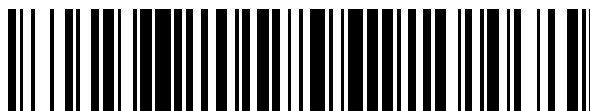


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 848**

51 Int. Cl.:

C07C 35/26 (2006.01)

C07C 35/37 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

A61K 8/33 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2013 E 13168648 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2698363**

54 Título: **3 (ó 2),4,5-Trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol y su uso en composiciones de perfume**

30 Prioridad:

22.05.2012 US 201213477114

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

30.01.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEISS, RICHARD A.;
NARULA, ANUBHAV P.S.;
LASOME, JAMES ANTHONY y
BODEN, RICHARD M.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 527 848 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

3 (ó 2),4,5-Trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol y su uso en composiciones de perfume

Campo de la invención

5 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.

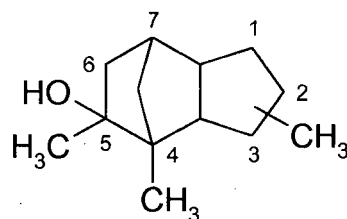
Antecedentes de la invención

10 Existe la necesidad continua en la industria de las fragancias de 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 el olor, las notas y las 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 presentan perfiles de olores completamente diferentes [Ishikawa, *et al.*, International Journal of Quantum Chemistry 79: 101-108 (2000)]. En el caso de terc-butil-ciclohexanos, se dice que el olor depende de la conformación de los compuestos y por tanto los análogos que adoptan la misma conformación presentan un olor similar. Por consiguiente, se muestra que muchos compuestos *trans* comparten un pronunciado olor de tipo orinasudor, mientras que los compuestos *cis* correspondientes son inodoros o como mucho presentan un olor floral o leñoso débil e indefinible. Sin embargo, se muestra que algunos otros terc-butil-ciclohexanos *trans* y *cis* presentan 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 si una estructura dada será eficaz en actividades sensoriales. La identificación de productos químicos para fragancias deseables continúa planteando retos difíciles. El documento EP 1790629 A da a conocer octahidro-cicloprop-indenos y su uso en composiciones de perfume.

Sumario de la invención

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

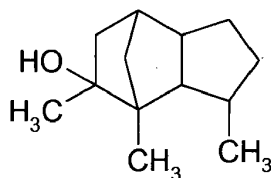
Específicamente, la presente invención se refiere a un 4,7-metano-indenol novedoso representado por la fórmula I expuesta a continuación:



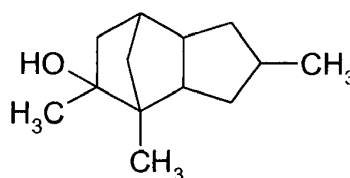
Fórmula I

30 en la que un grupo metilo está unido al anillo de 5 miembros en la posición 2 ó 3, o una mezcla de esto.

Más específicamente, la presente invención se refiere 4,7-metano-indenoles novedosos representados por la fórmula II y la fórmula III expuestas a continuación:



Fórmula II



Fórmula III

35 y una mezcla de los mismos.

Otra realización de la presente invención se refiere a una composición de fragancia que comprende los compuestos novedosos proporcionados anteriormente.

Otra realización de la presente invención se refiere a un producto de fragancia que comprende los compuestos

proporcionados anteriormente.

Otra realización de la presente invención se refiere a un método de mejora, potenciación o modificación de una formulación de fragancia a través de la adición de una cantidad aceptable de manera olfativa de los compuestos novedosos proporcionados anteriormente.

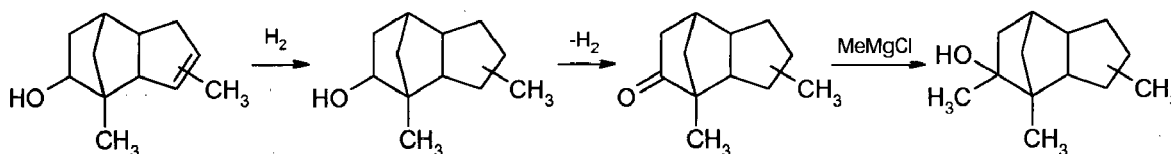
- 5 Estas y otras realizaciones de la presente invención resultarán evidentes mediante la lectura de la siguiente memoria descriptiva.

Descripción detallada de la invención

10 Los expertos en la técnica reconocerán que la fórmula II proporcionada anteriormente representa 3,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol; y la fórmula III proporcionada anteriormente representa 2,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol. Se ha encontrado sorprendentemente que los compuestos de la presente invención proporcionan características inesperadas de pachuli intenso.

15 Los expertos en la técnica reconocerán que algunos de los compuestos de la presente invención tienen varios centros quirales, proporcionando de ese modo numerosos isómeros de los compuestos reivindicados. 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.

20 Los compuestos de la presente invención se prepararon con hexahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol (disponible comercialmente en International Flavors & Fragrance, Inc.) según los siguientes esquemas de reacción, cuyos detalles se especifican en los ejemplos. Se adquirieron materiales y catalizadores adicionales de Aldrich Chemical Company.



en el que el grupo metilo está unido al anillo de 5 miembros en la posición 2 ó 3 tal como se indicó en lo anterior; y

25 en el que H₂ representa hidrogenación, -H₂ representa deshidrogenación y MeMgCl representa cloruro de metilmagnesio.

Además, se obtuvieron mezclas que contenían razones específicas de 3,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (fórmula II) y 2,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (fórmula III). Se ha encontrado que mezclas que contienen no menos del 50% en peso de 3,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol presentan propiedades de fragancia deseables de alta intensidad.

30 Los expertos en la técnica reconocerán que la mezcla de productos obtenida tal como se describió anteriormente puede separarse usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Las técnicas adecuadas incluyen, por ejemplo, destilación y cromatografía tal como cromatografía de líquidos de alta resolución, denominada HPLC, particularmente cromatografía en gel de sílice, y atrapamiento mediante cromatografía de gases conocido como atrapamiento mediante CG. Sin embargo, los productos comerciales se ofrecen en su mayor parte como mezclas isoméricas.

35 Los expertos en la técnica reconocerán además que algunos de los compuestos de la presente invención tienen varios centros quirales, proporcionando de ese modo numerosos isómeros de los compuestos reivindicados. 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 tal como se describió anteriormente.

40 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, ambientadores y preparaciones cosméticas. La presente invención también puede usarse para perfumar agentes de limpieza, tales como, pero sin limitarse a detergentes, materiales lavavajillas, composiciones para fregar, limpiacristales y similares.

45 En estas preparaciones, los compuestos de la presente invención pueden usarse solos o en combinación con otras composiciones de perfumado, disolventes, adyuvantes y similares. La naturaleza y variedad de los demás componentes que pueden emplearse también las conocen los expertos en la técnica.

Pueden emplearse muchos tipos de fragancias en la presente invención, siendo la única limitación la compatibilidad con los demás componentes que estén 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 boscosos derivados de olores a 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, hierbabuena y similares.

Se proporciona una lista de fragancias adecuadas en la patente estadounidense n.º 4.534.891. Se encuentra otra fuente de fragancias adecuadas en *Perfumes, Cosmetics and Soaps*, segunda edición, editado por W. A. Poucher, 1959. Entre las fragancias proporcionadas en este tratado se encuentran la acacia, aroma, Chipre, ciclamen, helecho, gardenia, espinillo blanco, heliotropo, madreselva, Jacinto, jazmín, lila, lirio, magnolia, mimosa, narciso, heno recién cortado, azahar, orquídea, *Reseda*, guisante de olor, trébol, nardo, vainilla, violeta, alhelí, y similares.

Los compuestos de la presente invención pueden usarse en combinación con un compuesto de fragancia complementario. El término "compuesto de fragancia complementario" tal como se usa en el presente documento se define como un compuesto de fragancia seleccionado del grupo que consiste en 2-[(4-metilfenil)metil]heptanal (Acalea), éster alílico del ácido iso-amil-oxiacético (glicolato de alil-amilo), etilpropano-1,3-dioato de (3,3-dimetilciclohexil)etilo (Applelide), (e/z)-1-etoxi-1-deceno (Arctical), 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclo-penten-1-il)-2-buten-1-ol (Bacdanol), 2-metil-3-[(1,7,7-trimetilbicyclo[2,2,1]hept-2-il)oxi]exo-1-propanol (Bornafix), 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona (Cashmeran), trimetilciclopentanimetiloxabicyclooctano (Cassifix), 1,1-dimetoxi-3,7-dimetil-2,6-octadieno (cital-DMA), 3,7-dimetil-6-octen-1-ol (citronelol), acetato de 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5/6-ilo (Cyclacet), propinoato de 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5/6-ilo (Cyclaprop), butirato de 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1G-inden-5/6-ilo (ciclobutanato), 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona (delta-damascona), 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetil-propanonitrilo (Fleuranil), 3-(o/p-etilfenil)-2,2-dimetil-propionaldehído (Floralozone), tetrahidro-4-metil-2-(2-metilpropil)-2H-piran-4-ol (Floriffol), 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta-gamma-2-benzopirano (Galaxolide), 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)pent-4-en-1-ona (Galbascone), acetato de E/Z-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ilo (acetato de geranilo), α -metil-1,3-benzodioxol-5-propanal (Helional), 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1,6-heptadien-3-ona (Hexalona), (Z)-2-hidroxibenzoato de 3-hexenilo (salicilato de hexenilo, cis-3), 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (ionona α), 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naphtalenil)-etan-1-ona (Iso E Super), 3-oxo-2-pentilciclopentanoacetato de metilo (Kharismal), 2,2,4-trimetil-4-fenil-butanonitrilo (Khusinil), 3,4,5,6,6-pentametilhept-3-en-2-ona (Koavone), 3/4-(4-hidroxi-4-metilpentil)ciclohexeno-1-carboxaldehído (Lyrall), 3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (metil-ionona γ), 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)pent-1-en-3-ona (metil-ionona α extra, metil-ionona N), 3-metil-4-fenilbutan-2-ol (Muguesia), ciclopentadec-4-en-1-ona (Musk Z4), 3,3,4,5,5-pentametil-11,13-dioxatriciclo[7.4.0.0<2,6>]tridec-2(6)-eno (Nebulone), acetato de 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ilo (acetato de nerilo), 3,7-dimetil-1,3,6-octatrieno (ocimeno), orto-toliletanol (Peomosa), 3-metil-5-fenilpentanol (Phenoxanol), 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)ciclohex-3-eno-1-carboxaldehído (preciclemona B), 4-metil-8-metilen-2-adamantanol (Prismantol), 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (Sanjinol), 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (Santaliff), terpineol, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído (Triplal), decahidro-2,6,6,7,8,8-hexametil-2H-indeno[4,5-b]furan (Trisamber), acetato de 2-terc-butilciclohexilo (Verdox), acetato de 4-terc-butilciclohexilo (Vertenex), acetil-cedreno (Vertofix), 3,6/4,6-dimetilciclohex-3-eno-1-carboxaldehído (Vertoliff) y (3Z)-1-[(2-metil-2-propenil)oxi]-3-hexeno (Vivaldie).

Los términos "formulación de fragancia", "composición de fragancia" y "composición de perfume" significan lo mismo y se refieren a una composición de consumo que es una mezcla de compuestos que incluye, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, lactonas, nitrilos, aceites naturales, aceites sintéticos y mercaptanos, que se mezclan de modo que los olores combinados de los componentes individuales producen una fragancia agradable o deseada. La formulación de fragancia de la presente invención es una composición de consumo que comprende un compuesto de la presente invención. La formulación de fragancia de la presente invención comprende un compuesto de la presente invención y además un compuesto de fragancia complementario tal como se definió anteriormente.

El término "producto de fragancia" significa un producto de consumo que añade una fragancia o enmascara un mal olor. Los productos de fragancia pueden incluir, por ejemplo, perfumes, colonias, productos para el cuidado personal tales como jabones, geles de ducha, y productos para el cuidado del cabello, productos para tejidos, ambientadores, preparaciones cosméticas, y agentes de limpieza perfumados tales como detergentes, materiales lavavajillas, composiciones para fregar y limpiacristales. El producto de fragancia de la presente invención es un producto de consumo que contiene un compuesto de la presente invención. El producto de fragancia de la presente invención contiene un compuesto de la presente invención y además un compuesto de fragancia complementario tal como se definió anteriormente.

El término "mejora" en la expresión "mejora, potenciación o modificación de una formulación de fragancia" se entiende que significa elevar la formulación de fragancia a un carácter más deseable. El término "potenciación" se entiende que significa hacer que la formulación de fragancia sea de mayor eficacia o proporcionar a la formulación de fragancia un carácter mejorado. El término "modificación" se entiende que significa proporcionar a la formulación de fragancia un cambio de carácter.

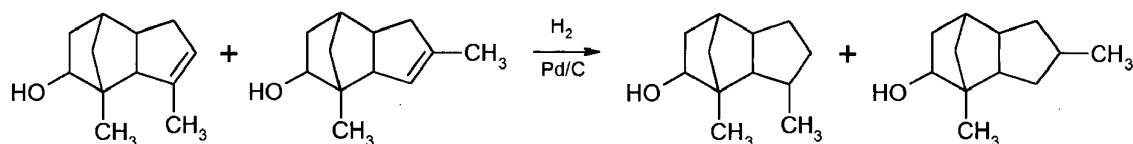
La cantidad aceptable de manera olfativa se entiende que significa la cantidad de compuesto en composiciones de perfume con que contribuirá el componente individual a sus características olfativas particulares, pero el efecto olfativo de la composición de perfume será la suma de los efectos de cada uno de los perfumes o componentes de fragancia. Por tanto los compuestos de la invención pueden usarse para alterar las características de aroma de la composición de perfume, o modificando la reacción olfativa a la que contribuye otro componente en la composición. La cantidad variará dependiendo de muchos factores incluyendo otros componentes, sus cantidades relativas y el efecto que se desea.

La cantidad de los compuestos de la presente invención empleada en una formulación de fragancia varía entre el 0,005 y el 70 por ciento en peso, preferiblemente entre el 0,005 y el 50 por ciento en peso, más preferiblemente entre el 0,5 y el 25 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente entre el 1 y el 10 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 usa en una formulación de fragancia este componente proporciona notas afrutadas, dulces y verdes para hacer que la formulación de fragancia sea más deseable y perceptible, y añadir la percepción de valor. Las cualidades de olor encontradas en este material ayudan a embellecer y potenciar la armonía terminada así como mejorar el rendimiento de otros materiales en la fragancia. También está el lado afrutado del mismo que se encuentra en muchas fragancias hoy en día que resulta ser tendencia y estar muy de moda, especialmente para los consumidores más jóvenes.

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. Se entiende que tales modificaciones están dentro del alcance de esta invención. Tal como se usa en el presente documento, todos los porcentajes son en tanto por ciento en peso a menos que se indique de otro modo, ppm se entiende que representa partes por millón, l se entiende que son litros, ml se entiende que son mililitros, g se entiende que son gramos, kg se entiende que son kilogramos, mol se entiende que son moles, M se entiende que son moles por litro, mmHg son milímetros (mm) de mercurio (Hg) y psig se entiende que son libras-fuerza por pulgada cuadrada manométrica. IFF tal como se usa en los ejemplos se entiende que significa International Flavors & Fragrances Inc., Nueva York, NY, EE.UU.

EJEMPLO I



hexahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol

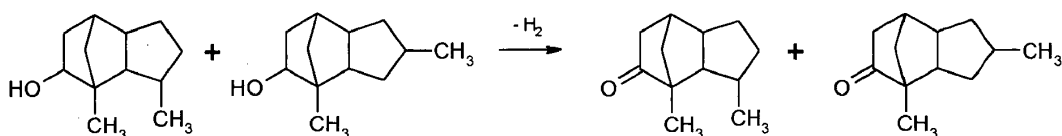
octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol

Preparación de octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol: Se cargó un reactor ZipperClave[®] de 2 l con hexahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol (una mezcla de hexahidro-3,4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol y hexahidro-2,4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol en una razón de 60:40) (1,6 kg, 9,04 mol, disponible comercialmente en IFF) y catalizador de paladio-carbono (Pd/C) (16 g, disponible comercialmente en Evonik Degussa Corporation). Se purgó el reactor Zipper-Clave[®] y se ventiló tres veces con nitrógeno (N₂), seguido por tres veces con hidrógeno (H₂). Posteriormente se presurizó el reactor Zipper-Clave[®] hasta 689 kPa (100 psig) con H₂ y se calentó hasta 80°C. La cromatografía gas-líquido (CGL) indicó que se completó la reacción tras aproximadamente 3 horas. Entonces se purgó la mezcla de reacción y se ventiló tres veces con N₂ para proporcionar el producto en bruto, que se destiló para producir octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metanoindén-5-ol (una mezcla de octahidro-3,4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol y octahidro-2,4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol en una razón de 60:40) con un punto de ebullición de 122°C a una presión de 2 kPa (15 mmHg) (1,553 kg).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 0,54-2,3 ppm (m, 13H), 0,97 ppm (d, ~60% de 3H, J = 6,0 Hz), 1,01 ppm (d, ~40% de 3H, J = 6,0 Hz), 1,02 ppm (s, ~60% de 3H), 1,09 ppm (s, ~40% de 3H), 3,30-3,35 ppm (m, 1H)

Se describió que el octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol obtenido como anteriormente tenía notas leñosa débil, de pachuli débil y alcanforada.

EJEMPLO II



octahidro-3(ó 2)-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol

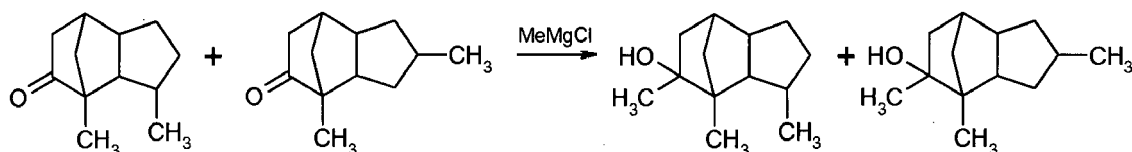
octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona

Preparación de octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona: Se cargó un matraz de reacción de 3 bocas, de 5 l equipado con un agitador magnético, un embudo de adición, una trampa Dean-Stark, un condensador, un burbujeador de nitrógeno (N₂) y un termopar con octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol (150 g, 0,83 mol, preparado como anteriormente en el ejemplo I), Primol (50 g) y PriCat CZ 30/18 P (disponible comercialmente de Johnson Matthey Corporation, EE.UU.) (64 g). Se aumentó la temperatura de reacción hasta 240°C. Se monitorizó el desprendimiento de gas hidrógeno (H₂) a través del burbujeador de N₂. Una vez que se observó el H₂, se alimentó octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol adicional (1,4 kg, 7,78 mol) en el matraz de reacción a lo largo de 4 horas. Tras completarse la alimentación, se envejeció la reacción adicionalmente durante 2 horas. La cromatografía gas-líquido (CGL) indicó una tasa de conversión del ~95%. Se filtró el producto en bruto y se destiló para producir octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona (una mezcla de octahidro-3,4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona y octahidro-2,4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona en una razón de 60:40) con un punto de ebullición de 135°C a una presión de 0,3 kPa (2 mmHg) (1,368 kg).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 2,20-2,26 ppm (m, 2H), 2,11 ppm (d, ~42% de 1H, J = 4,60 Hz), 2,07 ppm (d, ~58% de 1H, J = 4,56 Hz), 1,76-1,95 ppm (m, 4H), 1,63-1,72 ppm (m, 1H), 1,26-1,35 ppm (m, 2H), 1,11 ppm (s, 3H), 1,06-1,18 ppm (m, 2H), 1,03 ppm (d, 3H, J = 6,44 Hz).

Se describió que la octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona obtenida como anteriormente tenía notas leñosas débil, terrosa débil y alcanforada.

Ejemplo III



octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona

Fórmula II

Fórmula III

Preparación de 3(ó 2),4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (fórmula II y fórmula III): Se cargó un matraz de reacción de 3 bocas, de 5 l, secado a la llama equipado con un agitador magnético, un embudo de adición, un condensador y un termopar con MeMgCl en tetrahydrofurano (THF) (3 M, 1,6 l) bajo N₂. Se disminuyó la temperatura hasta, y se mantuvo a, 15-20°C usando un baño de enfriamiento externo de alcohol isopropílico (IPA). Se alimentó octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona (744 g, 4,1 mol, preparada como anteriormente en el ejemplo II) en el matraz de reacción a lo largo de 3-4 horas. Se permitió que se elevase la temperatura de reacción hasta, y se mantuvo a, 30°C durante 1 hora. Posteriormente se extinguió la mezcla de reacción con ácido acético (HOAc) (279 g, 4,5 mol) y hielo. Se lavó la fase orgánica una vez con disolución diluida de carbonato de sodio (500 ml, al 2%) y se separó para producir el producto en bruto, que se destiló adicionalmente para producir 3(ó 2),4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (una mezcla de fórmula II y fórmula III en una razón de 60:40) con un punto de ebullición de 108°C a una presión de 0,1 kPa (1 mmHg) (732 g). Se empleó además destilación para separar los componentes individuales.

3,4,5-Trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol:

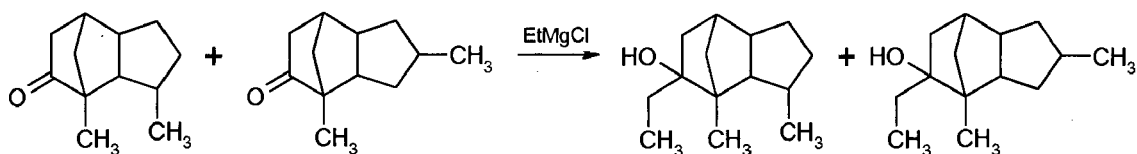
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 2,43-2,52 ppm (m, 1H), 1,95-2,05 ppm (m, 1H), 0,82-1,95 ppm (m, 8H), 1,35 ppm (s, 1H(OH)), 1,22 ppm (s, 3H), 0,99 ppm (d, 3H, J = 6,20 Hz), 0,91 ppm (s, 3H), 0,55-0,80 ppm (m, 2H)

2,4,5-Trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol:

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 3,08 ppm (s, 1H (OH)), 2,05-2,14 ppm (m, 2H), 1,51-1,83 ppm (m, 6H), 1,23-1,35 ppm (m, 2H), 1,20 ppm (s, 3H), 1,08-1,12 ppm (m, 2H), 1,02 ppm (d, 3H, J = 6,40 Hz), 1,00 ppm (s, 3H)

Se describió que el 3(ó 2),4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol obtenido como anteriormente tenía notas de pachuli intenso, leñosa intensa, terrosa intensa y alcanforada.

Ejemplo IV



octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona

Fórmula IV

Fórmula V

Preparación de 5-etil-3(ó 2),4-dimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (fórmula IV y fórmula V): Se cargó un matraz de reacción de 3 bocas, de 3 l, secado a la llama equipado con un agitador magnético, un embudo de adición, un condensador y un termopar con cloruro de etilmagnesio (EtMgCl) en THF (2 M, 0,8 l) bajo N₂. Se disminuyó la temperatura hasta, y se mantuvo a, 15-20°C usando un baño de enfriamiento externo de IPA. Se alimentó octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metanoindén-5-ona (250 g, 1,4 mol, preparada como anteriormente en el ejemplo II) en el matraz de reacción a lo largo de 3-4 horas. Se permitió que se elevase la temperatura de reacción hasta, y se mantuvo a, 30°C durante 1 hora. Posteriormente se extinguió la mezcla de reacción con HOAc (90 g, 1,5 mol) y hielo. Se lavó la fase orgánica una vez con disolución diluida de carbonato de sodio (200 ml, al 2%) y se separó para producir el producto en bruto, que se destiló adicionalmente para producir 5-etil-3(ó 2),4-dimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (una mezcla de fórmula IV y fórmula V en una razón de 60:40) con un punto de ebullición de 131°C a una presión de 1,7 kPa (13 mmHg) (156 g). Se empleó además destilación para separar los componentes individuales.

5-Etil-3,4-dimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol:

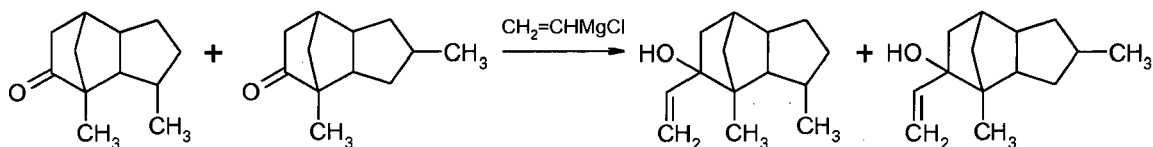
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 1,28-2,10 ppm (m, 10H), 0,88-1,13 ppm (m, 13H), 0,69-0,79 ppm (m, 1H)

5-Etil-2,4-dimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol:

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 2,51 ppm (q, 1H, J = 8,32 Hz), 1,28-2,10 ppm (m, 9H), 0,88-1,13 ppm (m, 13H), 0,56-0,65 ppm (m, 1H)

Se describió que el 5-etil-3(ó 2),4-dimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol obtenido como anteriormente tenía notas terrosa débil, a pino, verde, resinosa y alcanforada.

Ejemplo V



octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona

Fórmula VI

Fórmula VII

Preparación de 3(ó 2),4-dimetil-5-vinil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (fórmula VI y fórmula VII): Se cargó un matraz de reacción de 3 bocas, de 3 l, secado a la llama equipado con un agitador magnético, un embudo de adición, un condensador y un termopar con cloruro de vinilmagnesio (CH₂=CHMgCl) en THF (1,6 M, 2 l) bajo N₂. Se disminuyó la temperatura hasta, y se mantuvo a, 15-20°C usando un baño de enfriamiento externo de IPA. Se alimentó octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metanoindén-5-ona (475 g, 2,67 mol, preparada como anteriormente en el ejemplo II) en el matraz de reacción a lo largo de 3-4 horas. Se permitió que se elevase la temperatura de reacción hasta, y se mantuvo a, 30°C durante 1 hora. Posteriormente se extinguió la mezcla de reacción con HOAc (180 g, 3,0 mol) y hielo. Se lavó la fase orgánica una vez con disolución diluida de carbonato de sodio (200 ml, al 2%) y se separó para producir el producto en bruto, que se destiló adicionalmente para producir 3(ó 2),4-dimetil-5-vinil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (una mezcla de fórmula VI y fórmula VII en una razón de 60:40) con un punto de ebullición de 131°C a una presión de 1,7 kPa (13 mmHg) (505 g). Se empleó además destilación para separar los componentes individuales.

3,4-Dimetil-5-vinil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol:

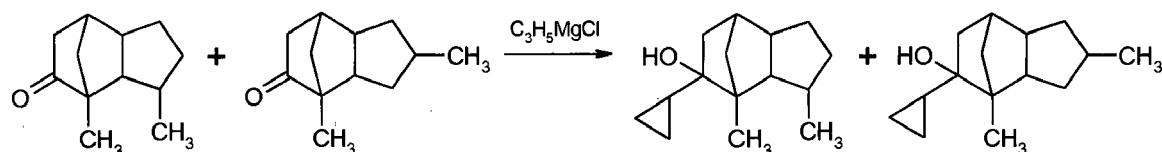
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 6,01 ppm (d, 1H, J = 17,21 Hz, de d, J = 10,80 Hz), 5,01-5,21 ppm (m, 2H), 1,06-2,17 (m, 11H), 1,00 ppm (d, 3H, J = 6,08 Hz), 0,93-1,04 ppm (m, 1H), 0,84 ppm (s, 3H), 0,58-0,66 ppm (m, 1H)

2,4-Dimetil-5-vinil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol:

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 6,01 ppm (d, 1H, J = 17,21 Hz, de d, J = 10,80 Hz), 5,01-5,21 ppm (m, 2H), 2,56 ppm (q, 1H, J = 8,43 Hz), 1,06-2,17 (m, 10H), 1,03 ppm (d, 3H, J = 6,36 Hz), 0,93-1,04 ppm (m, 1H), 0,92 ppm (s, 3H), 0,68-0,78 ppm (m, 1H)

Se describió que el 3(ó 2),4-dimetil-5-vinil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol obtenido como anteriormente tenía notas leñosa débil, terrosa débil, verde y ligeramente alcanforada.

Ejemplo VI



octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona

Fórmula VIII

Fórmula IX

Preparación de 5-ciclopropil-3(ó 2),4-dimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (fórmula VIII y fórmula IX): Se cargó un matraz de reacción de 3 bocas, de 3 l, secado a la llama equipado con un agitador magnético, un embudo de adición, un condensador y un termopar con cloruro de ciclopropilmagnesio (C_3H_5MgCl) en THF (0,5 M, 1,55 l) bajo N_2 . Se disminuyó la temperatura hasta, y se mantuvo a, 15-20°C usando un baño de enfriamiento externo de IPA. Se alimentó octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona (126 g, 0,7 mol, preparada como anteriormente en el ejemplo II) en el matraz de reacción a lo largo de 3-4 horas. Se permitió que se elevase la temperatura de reacción hasta, y se mantuvo a, 30°C durante 1 hora. Posteriormente se extinguió la mezcla de reacción con HOAc (60 g, 1,0 mol) y hielo. Se lavó la fase orgánica una vez con disolución diluida de carbonato de sodio (200 ml, al 2%) y se separó para producir el producto en bruto, que se destiló adicionalmente para producir 5-ciclopropil-3(ó 2),4-dimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (una mezcla de fórmula VIII y fórmula IX en una razón de 60:40) con un punto de ebullición de 121°C a una presión de 0,3 kPa (2 mmHg) (68 g). Se empleó además destilación para separar los componentes individuales.

5-Ciclopropil-3,4-dimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol:

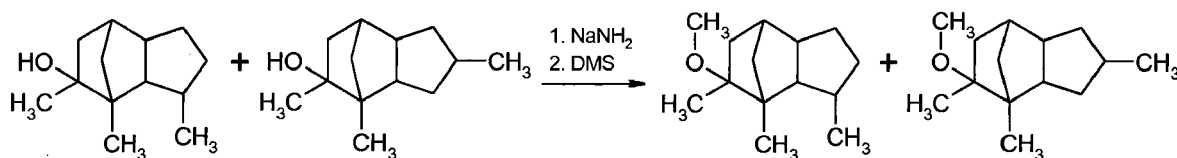
1H -RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): 1,49-2,13 ppm (m, 7H), 0,84-1,40 ppm (m, 6H), 1,09 ppm (s, 3H), 0,93 ppm (s, 3H), 0,56-0,65 ppm (m, 1H), 0,25-0,43 ppm (m, 4H)

5-Ciclopropil-2,4-dimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol:

1H -RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): 2,46 ppm (q, 1H, J = 8,36 Hz), 1,49-2,13 ppm (m, 6H), 0,84-1,40 ppm (m, 6H), 1,03 ppm (s, 3H), 1,02 ppm (s, 3H), 0,70-0,80 ppm (m, 1H), 0,25-0,43 ppm (m, 4H)

Se describió que el 5-ciclopropil-3(ó 2),4-dimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol obtenido como anteriormente tenía notas terrosa débil, verde y grasa.

Ejemplo VII



Fórmula II

Fórmula III

Fórmula X

Fórmula XI

Preparación de 6-metoxi-1,6,7-trimetil-octahidro-4,7-metano-indeno (fórmula X) y 5-metoxi-2,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-indeno (fórmula XI): Se cargó un matraz de reacción de 3 bocas, de 3 l, secado a la llama equipado con un agitador magnético, un embudo de adición, un condensador y un termopar con tolueno (800 g) y amiduro de sodio ($NaNH_2$) (53 g, 1,36 mol). Se aumentó la temperatura hasta, y se mantuvo a, aproximadamente 100°C. Se alimentó 3(ó 2),4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (una mezcla de fórmula II y fórmula III en una razón de 60:40, preparado como anteriormente en el ejemplo III) (240 g, 1,24 mol) gota a gota en el matraz de reacción a lo largo de 2 horas. Se monitorizó la reacción mediante el desprendimiento de gas amonio usando papel de tornasol sobre el condensador. Se envejeció la reacción durante 2 horas tras completarse la alimentación y el papel de tornasol ya no se volvía de color azul brillante. Entonces se disminuyó la temperatura hasta 75°C. Se alimentó sulfato de dimetilo (DMS) (187 g, 1,48 mol) gota a gota en el matraz de reacción a lo largo de 2 horas. Se permitió que la temperatura fuese exotérmica hasta 80-85°C. Durante la alimentación de DMS, también se añadió THF (200 g) como codisolvente. Se envejeció la reacción durante 3 horas más y se extinguió con IPA (50 ml) seguido por hidróxido de sodio ($NaOH$) (960 g, 6,0 mol, al 25%). Entonces se aumentó la temperatura hasta, y se mantuvo a, aproximadamente 80°C durante 2 horas. Posteriormente se lavó el producto en bruto obtenido con agua (1 l), HCl (500 ml, al 2%), agua (500 ml) y disolución de carbonato de sodio (500 ml, al 3%). La destilación adicional produjo metoxi-trimetil-octahidro-4,7-metano-indenos (una mezcla de fórmula X y fórmula XI en una razón de 60:40) con un punto de ebullición de 110°C a una presión de 1,3 kPa (10 mmHg) (236 g). Se empleó además destilación para separar los componentes individuales.

6-Metoxi-1,6,7-trimetil-octahidro-4,7-metano-indeno:

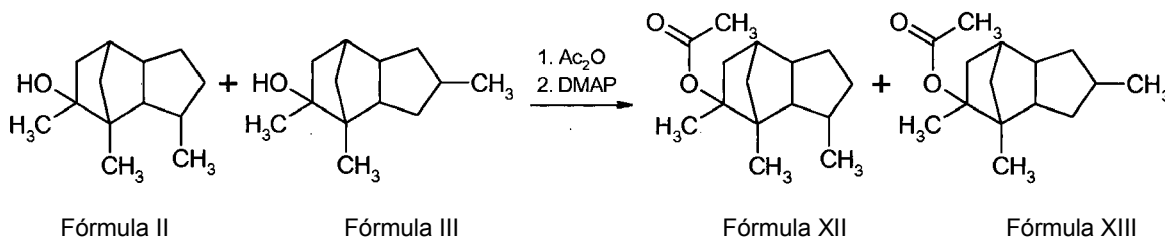
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 3,21 ppm (s, 3H), 1,18 ppm (s, 3H), 0,55-2,06 ppm (m, 18H)

5-Metoxi-2,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-indeno:

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 3,21 ppm (s, 3H), 2,50-2,57 ppm (m, 1H), 1,18 ppm (s, 3H), 0,55-2,06 ppm (m, 17H)

Se describió que la mezcla de 6-metoxi-1,6,7-trimetil-octahidro-4,7-metano-indeno y 5-metoxi-2,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-indeno obtenida como anteriormente tenía notas leñosa débil, a pino, alcanforada y a arcilla.

Ejemplo VIII



Preparación de éster 3(ó 2),4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ílico del ácido acético (fórmula XII y fórmula XIII): Se cargó un matraz de reacción de 3 bocas, de 2 l, secado a la llama equipado con un agitador magnético, un embudo de adición, un condensador y un termopar con 3(ó 2),4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (una mezcla de fórmula II y fórmula III en una razón de 60:40, preparado como anteriormente en el ejemplo III) (124 g, 0,64 mol), anhídrido acético (Ac_2O) (143 g, 1,4 mol) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (2 g, 0,016 mol). Se aumentó la temperatura hasta, y se mantuvo a, aproximadamente 100°C . Se envejeció la reacción durante 6 horas. El análisis de CG indicó una tasa de conversión de aproximadamente el 70%. Se extinguió el producto en bruto obtenido con agua y se lavó con disolución diluida de carbonato de sodio. La destilación y cromatografía en columna adicional produjeron el éster 3(ó 2),4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ílico del ácido acético (una mezcla de fórmula XII y fórmula XIII en una razón de 60:40) con un punto de ebullición de 118°C a una presión de 0,8 kPa (6 mmHg) (100 g). Se empleó además destilación para separar los componentes individuales.

Éster 3,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ílico del ácido acético:

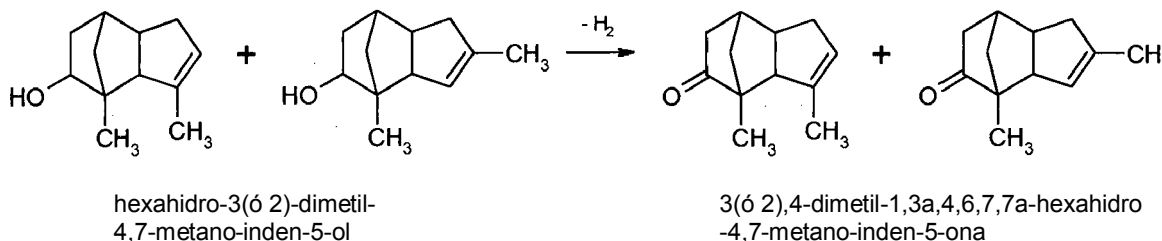
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1,98 ppm (s, 3H), 1,48-1,97 ppm (m, 6H), 1,43 ppm (s, 3H), 1,09-1,40 ppm (m, 3H), 0,91-1,08 ppm (m, 8H), 0,58-0,79 ppm (m, 1H)

Éster 2,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ílico del ácido acético:

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 2,47 ppm (q, 1H, $J = 8,42$ Hz), 1,97 ppm (s, 3H), 1,48-1,97 ppm (m, 5H), 1,43 ppm (s, 3H), 1,09-1,40 ppm (m, 3H), 0,91-1,08 ppm (m, 8H), 0,58-0,79 ppm (m, 1H)

Se describió que el éster 3(ó 2),4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ílico del ácido acético obtenido como anteriormente tenía notas leñosa débil, cremosa, dulce ambarina y a cedro.

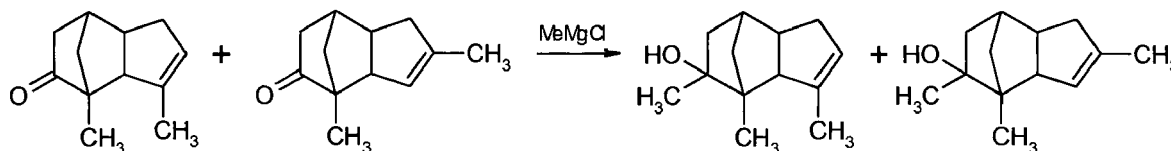
EJEMPLO IX



Preparación de 3(ó 2),4-dimetil-1,3a,4,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-inden-5-ona: Se cargó un matraz de reacción de 3 bocas, de 5 l equipado con un agitador magnético, un embudo de adición, una trampa Dean-Stark, un condensador, un burbujeador de nitrógeno (N_2) y un termopar con hexahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol (una mezcla de hexahidro-3,4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol y hexahidro-2,4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol en una razón de 60:40) (150 g, 0,84 mol, disponible comercialmente en IFF), Primol (50 g) y PriCat CZ 30/18 P (64 g). Se aumentó la temperatura de reacción hasta 240°C . Se monitorizó el desprendimiento de gas hidrógeno (H_2) a través del burbujeador de N_2 . Una vez que se observó el H_2 , se alimentó octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol adicional (1,46 kg, 8,19 mol) en el matraz de reacción a lo largo de 4 horas. Tras completarse la alimentación, se envejeció la reacción durante 2 horas más. La cromatografía gas-líquido (CGL) indicó una tasa de conversión del $\sim 95\%$. Se filtró el producto en bruto y se destiló para producir 3(ó 2),4-dimetil-1,3a,4,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-inden-5-ona (una mezcla de 3,4-dimetil-1,3a,4,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-inden-5-ona y 2,4-dimetil-1,3a,4,6,7,7a-

hexahidro-4,7-metano-inden-5-ona en una razón de 60:40) con un punto de ebullición de 104°C a una presión de 0,9 kPa (7,0 mmHg) (1,445 kg).

EJEMPLO X



5 3(ó 2),4-dimetil-1,3a,4,6,7,7a-hexahidro
-4,7-metano-inden-5-ona

Fórmula XIV

Fórmula XV

Preparación de 3(ó 2),4,5-trimetil-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-inden-5-ol (fórmula XIV y fórmula XV): Se cargó un matraz de reacción de 3 bocas, de 5 l, secado a la llama equipado con un agitador magnético, un embudo de adición, un condensador y un termopar con MeMgCl en THF (3 M, 1,6 l) bajo N₂. Se disminuyó la temperatura hasta, y se mantuvo a, 15-20°C usando un baño de enfriamiento externo de alcohol isopropílico (IPA). Se alimentó 3(ó 2),4-dimetil-1,3a,4,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-inden-5-ona (405 g, 2,3 mol, preparada como anteriormente en el ejemplo IX) en el matraz de reacción a lo largo de 3-4 horas. Se permitió que se elevase la temperatura de reacción hasta 25-30°C y se mantuvo a 30°C durante 1 hora. Posteriormente se extinguió la mezcla de reacción con ácido acético (HOAc) (180 g, 3,0 mol) y hielo. Se lavó la fase orgánica una vez con disolución diluida de carbonato de sodio (500 ml, al 2%) y se separó para producir un producto en bruto, que entonces se destiló para producir 3(ó 2),4,5-trimetil-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-inden-5-ol (una mezcla de fórmula XIV y fórmula XV en una razón de 60:40) con un punto de ebullición de 99°C a una presión de 0,33 kPa (2,5 mmHg) (318 g). Se empleó además destilación para separar los componentes individuales.

3,4,5-Trimetil-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-inden-5-ol:

20 ¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): 5,39 ppm (a, 1H), 3,00 ppm (a, 1H), 2,20-2,28 ppm (m, 2H), 1,60-1,88 ppm (m, 3H), 1,76 ppm (s, 3H), 1,22 ppm (s, 3H), 1,07-1,37 ppm (m, 4H), 1,03 ppm (s, 3H)

3(ó 2),4,5-Trimetil-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-inden-5-ol:

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): 5,15 ppm (a, 1H), 3,15 ppm (a, 1H), 2,20-2,28 ppm (m, 2H), 1,60-1,88 ppm (m, 3H), 1,70 ppm (s, 3H), 1,21 ppm (s, 3H), 1,07-1,37 ppm (m, 4H), 0,93 ppm (s, 3H)

25 Se describió que el 3(ó 2),4,5-trimetil-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-inden-5-ol obtenido como anteriormente tenía notas leñosa débil, terrosa débil y alcanforada.

EJEMPLO XI

Se evaluaron las propiedades de fragancia de los compuestos obtenidos en los ejemplos anteriores usando una escala de intensidad de 0 a 3, en la que 0 = ninguna, 1 = débil, 2 = moderada, 3 = intensa. Se notificaron las puntuaciones sensoriales promediadas a continuación:

30

N.º	Compuesto	Perfil de olores	Intensidad de olor
1	Octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ol (EJEMPLO I)	leñoso débil, pachuli débil y alcanforado	1
2	Octahidro-3(ó 2),4-dimetil-4,7-metano-inden-5-ona (EJEMPLO II)	leñoso débil, terroso débil y alcanforado	1
3	Fórmula II / fórmula III (EJEMPLO III)	pachuli intenso, leñoso intenso, terroso intenso y alcanforado	3
4	Fórmula IV / fórmula V (EJEMPLO IV)	terroso débil, a pino, verde, resinoso y alcanforado	1
5	Fórmula VI / fórmula VII (EJEMPLO V)	leñoso débil, terroso débil, verde y ligeramente alcanforado	1
6	Fórmula VIII / fórmula IX (EJEMPLO VI)	terroso débil, verde y graso	1
7	Fórmula X / fórmula XI (EJEMPLO VII)	leñoso débil, a pino, alcanforado y a arcilla	1
8	Fórmula XII / fórmula XIII (EJEMPLO VIII)	leñoso débil, cremoso, dulce ambarino y a cedro	1
9	Fórmula XIV / fórmula XV (EJEMPLO X)	leñoso débil, terroso débil y alcanforado	1

El compuesto n.º 3 (fórmula II / fórmula III obtenido en el ejemplo III) presentó unos caracteres de pachuli, leñoso, terroso y alcanforado intensos y de larga duración inesperados, superiores a los de todos los demás análogos estrechamente relacionados estructuralmente.

Ejemplo XII

- 5 Preparación y evaluación de mezcla de 3(ó 2),4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol de diferentes razones: Se destiló adicionalmente con cuidado la mezcla de 3(ó 2),4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (preparada como anteriormente en el ejemplo III) a través de una columna GOODLOE con altos platos teóricos para producir una serie de mezclas de diferentes razones de mezclado.

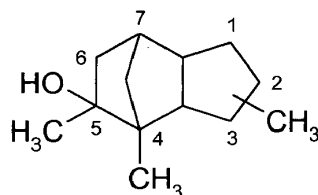
Se evaluaron las siguientes muestras de mezclas específicas para determinar las propiedades de olor:

N.º	Fórmula II (% en peso)	Fórmula III (% en peso)	Perfil de olores
1	65	35	Pachuli intenso, leñoso intenso, terroso intenso y alcanforado. Aceptable.
2	60	40	Pachuli intenso, leñoso intenso, terroso intenso y alcanforado. Aceptable.
3	55	45	Pachuli intenso, leñoso intenso, terroso intenso y alcanforado. Aceptable.
4	51	49	Pachuli intenso, leñoso intenso, terroso intenso y alcanforado. Aceptable.
5	40	60	Pachuli con olor adicional a pino y resinoso. Indeseable.
6	35	65	Pachuli con olor adicional a pino y resinoso. Indeseable.

- 10 La evaluación anterior demostró que las muestras 1-4 fueron superiores a las muestras 5 y 6. Específicamente, sólo se encontró que una mezcla de 3(ó 2),4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol que contiene no menos del 50% en peso de 3,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol presentaba las propiedades de fragancia de alta intensidad deseables.

REIVINDICACIONES

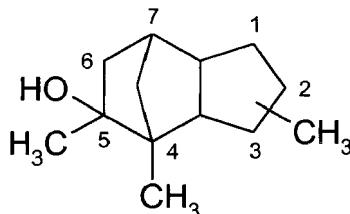
1. Compuesto de fórmula:



Fórmula I

- 5 en la que un grupo metilo está unido al anillo de 5 miembros en la posición 2 ó 3, o una mezcla de estos.

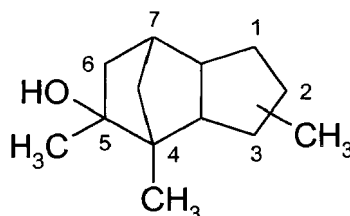
2. Método de mejora, potenciación o modificación de una formulación de fragancia a través de la adición de una cantidad aceptable de manera olfativa de un compuesto de fórmula:



Fórmula I

- 10 en la que un grupo metilo está unido al anillo de 5 miembros en la posición 2 ó 3, o una mezcla de estos.

3. Formulación de fragancia que contienen una cantidad aceptable de manera olfativa de un compuesto de fórmula:



Fórmula I

- 15 en la que un grupo metilo está unido al anillo de 5 miembros en la posición 2 ó 3, o una mezcla de esto.

4. Compuesto según la reivindicación 1 o método según la reivindicación 2, o formulación de fragancia según la reivindicación 3, en el que el compuesto se selecciona del grupo que consiste en 3,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol; 2,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol; y una mezcla de 3,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol y 2,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol.

- 20 5. Compuesto, método o formulación de fragancia según la reivindicación 4, en el que el compuesto es una mezcla de 3,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol y 2,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol, y en el que la mezcla contiene no menos del 50% en peso de 3,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol.

6. Compuesto, método o formulación de fragancia según cualquier reivindicación anterior, 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.

7. Compuesto, método o formulación de fragancia según la reivindicación 6, en el que el producto de limpieza se selecciona del grupo que consiste en un detergente, una composición lavavajillas, un compuesto para fregar y un limpiacristales

- 30 8. Método según cualquier reivindicación de método anterior, en el que la cantidad aceptable de manera olfativa es de desde el 0,005 hasta el 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia.

9. Método según cualquier reivindicación de método anterior, en el que la cantidad aceptable de manera olfativa es de desde el 0,5 hasta el 25 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
10. Método según cualquier reivindicación de método anterior, en el que la cantidad aceptable de manera olfativa es de desde el 1 hasta el 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 5 11. Formulación de fragancia según la reivindicación 3 o según cualquier reivindicación de formulación de fragancia anterior, incorporada 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.
- 10 12. Formulación de fragancia según la reivindicación 11, en la que el producto de limpieza se selecciona del grupo que consiste en un detergente, una composición lavavajillas, un compuesto para fregar y un limpiacristales.
- 15 13. Formulación de fragancia según la reivindicación 3 o según cualquier reivindicación de formulación de fragancia anterior, en la que la mezcla se incorpora a un nivel de desde el 0,005 hasta el 50 por ciento en peso del producto, o a un nivel de desde el 0,5 hasta el 25 por ciento en peso del producto, o a un nivel de desde el 1 hasta el 10 por ciento en peso del producto.
14. Producto de fragancia que contiene una cantidad aceptable de manera olfativa del compuesto según la reivindicación 1 o según cualquier reivindicación de compuesto anterior.
- 20 15. Producto de fragancia según la reivindicación 14, en el que el compuesto es una mezcla de 3,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metanoinden-5-ol y 2,4,5-trimetil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol, y en el que la mezcla contiene no menos del 50% en peso de 3, 4, 5-trimetil-octahidro-4, 7-metano-inden-5-ol.