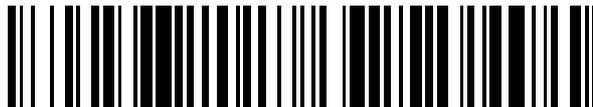


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 654**

51 Int. Cl.:

C07C 49/637 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2012 E 12728518 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2729437**

54 Título: **Derivados de penta/hexametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona con notas aromáticas**

30 Prioridad:

07.07.2011 EP 11173019

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.07.2015

73 Titular/es:

**FIRMENICH SA (100.0%)
1, route des Jeunes, P.O. Box 239
1211 Geneva 8, CH**

72 Inventor/es:

FEHR, CHARLES

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 541 654 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

Derivados de penta/hexametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona con notas aromáticas

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se refiere a algunos derivados de penta/hexametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona de fórmula (I), según se definen más adelante, que son ingredientes perfumantes útiles. La presente invención comprende también los compuestos de la invención como parte de una composición perfumante o de un producto de consumo perfumante.

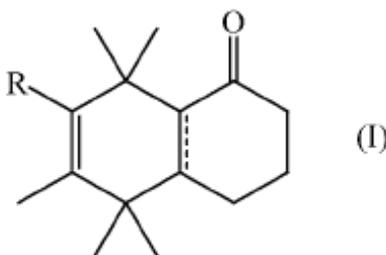
Técnica anterior

Según nuestro conocimiento, los compuestos de la invención de la fórmula (I) son novedosos.

10 Según nuestro conocimiento, los análogos más cercanos conocidos en la perfumería y pertenecientes a la misma amplia familia olfativa son los descritos en el documento EP 1689728 que, de todos modos, tienen una estructura diferente y tienen también un tipo de olor a almizcle, significativamente diferente. Estos documentos de la técnica anterior no informan o sugieren ninguna propiedad organoléptica de los compuestos de fórmula (I), tal como se describe adicionalmente más adelante, y no informan o sugieren ningún uso de dichos compuestos en el campo de la perfumería.

Descripción de la invención

15 Los presentes inventores han descubierto ahora, sorprendentemente, que un compuesto de fórmula



20

en la que la línea de puntos representa un enlace carbono-carbono sencillo o doble y R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

25 puede ser usado como ingrediente perfumante, por ejemplo para impartir notas odoríferas de carácter almizclado-terroso y leñoso, aromático-fresco.

30 En aras de la claridad, la expresión "en la que una línea de puntos representa un enlace carbono-carbono sencillo o doble", o similar, tiene el significado normal entendido por una persona con conocimientos en la materia, es decir, que toda la unión (línea continua y discontinua) entre los átomos de carbono conectados por dicha línea de puntos es un enlace carbono-carbono sencillo o doble.

Según una realización de la invención, dicho R representa un grupo metilo.

Según una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, cuando dicha línea de puntos representa un enlace carbono-carbono sencillo, los dos átomos de hidrógeno unidos a los átomos 4a y 8a de carbono están en una configuración trans relativa.

35 Según una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicha línea de puntos representa un enlace carbono-carbono doble.

Como ejemplos específicos de compuestos de la invención, puede citarse, como ejemplo no limitativo, 5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona.

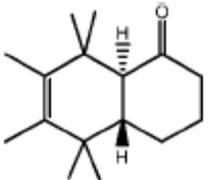
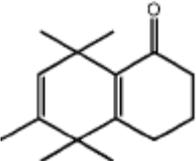
40 Este compuesto posee un olor almizclado-terroso que se caracteriza por un carácter de pera, leñoso y fresco aromático a manzanilla. El olor de este compuesto tiene una combinación almizclada y fresca sorprendente que recuerda sorprendentemente a una mezcla del aspecto terroso del bien conocido almizcle Tonalide® (5,6,7,8-tetrahidro-3,5,5,6,8,8-hexametil-2-naftil)-1-etanona; origen: PFW, Holanda) y del aspecto afrutado/fresco de Helvetolide® (propanoato de (1S,1'R)-2-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxi]-2-metilpropilo; origen: Firmenich SA, Suiza). Cuando las propiedades organolépticas de este compuesto se comparan con las de la técnica anterior (6RS,7RS)-5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-1(2H)-ona (descritas en el documento WO2005/054220), entonces el compuesto de la

45

5 invención, a pesar de tener notas almizcladas-terrosas, se distingue por tener una fuerte nota leñosa/ambreta con mayor impacto/intensidad, junto con un carácter aromático fresco de tipo manzanilla (todo ello ausente o casi ausente en el compuesto de la técnica anterior) y desprovisto de una significativa connotación animal típica del compuesto de la técnica anterior. Además, 5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona posee sorprendentemente notas odoríferas que son tan fuertes/potentes como el análogo (6RS,7RS)-5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-1(2H)-ona de la técnica anterior a pesar de la forma conformacional, bastante diferente, y esto es bastante sorprendente.

Como otros ejemplos específicos de los compuestos de la invención, pueden citarse los siguientes en la Tabla 1:

Tabla 1: Compuestos de la invención y sus propiedades odoríferas

Estructura y nombre del compuesto	Notas odoríferas
 <p data-bbox="268 887 944 913">5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,4α,5,8,8αβ-hexahidro-(2H)-naftalenona</p>	<p data-bbox="1007 714 1401 824">Almizclado, más terroso que el compuesto siguiente, alcanforado, casi como eucalipto, leñoso/ambreta, no animal</p>
 <p data-bbox="316 1196 896 1223">5,5,6,8,8-pentametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona</p>	<p data-bbox="1034 1021 1374 1167">Almizclado, pulverulento, un poco terroso, con agradable angélica aromática, aspecto manzanilla y cardamomo, leñoso/ambreta, no animal</p>

10 Según una realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (I) son 5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona, 5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,4α,5,8,8αβ-hexahidro-1(2H)-naftalenona o 5,5,6,8,8-pentametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona.

15 Cuando el olor de los compuestos de la invención se compara con los de la técnica anterior, entonces los compuestos de la invención se distinguen por una nota leñosa/ambreta claramente más fuerte, por tener una nota aromática característica (ausente en los compuestos de la técnica anterior) y por carecer o no poseer notas animales significativas, que son características de algunos de los compuestos de la técnica anterior. Dichas diferencias hacen que cada uno de los compuestos de la invención y los compuestos de la técnica anterior sean adecuados para usos diferentes, es decir, para impartir diferentes impresiones organolépticas.

20 Los compuestos de fórmula (I), según nuestro conocimiento, son también nuevos compuestos y, por lo tanto, otro objeto de la presente invención.

25 Tal como se ha indicado anteriormente, la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) como ingrediente perfumante. En otras palabras, se refiere a un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades odoríferas de una composición perfumante o de un artículo perfumado, cuyo procedimiento comprende añadir a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de al menos un compuesto de fórmula (I). En la presente memoria, la expresión "uso de un compuesto de fórmula (I)" debe entenderse también como el uso de cualquier composición que contiene un compuesto (I) y que puede ser empleada ventajosamente en la industria de la perfumería.

Dichas composiciones, que de hecho pueden ser empleadas ventajosamente como ingredientes perfumantes, son también un objeto de la presente invención.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es una composición perfumante que comprende:

30 i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de la invención, tal como se ha definido anteriormente;

ii) al menos un ingrediente seleccionado de entre el grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y

iii) opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

5 La expresión "vehículo de perfumería" quiere decir, en la presente memoria, un material que es prácticamente neutro desde el punto de vista de la perfumería, es decir, que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes. Dicho vehículo puede ser un líquido o un sólido.

10 Como vehículo líquido pueden citarse, como ejemplos no limitativos, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente usado comúnmente en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de disolventes usados comúnmente en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, pueden citarse, como ejemplos no limitativos, disolventes tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los usados más comúnmente. Para las composiciones que comprenden tanto un vehículo de perfumería como una base de perfumería, otros vehículos de perfumería adecuados, diferentes de los especificados anteriormente, puede ser también etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como las conocidas bajo la marca registrada Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y éteres de éter de glicol tales como los conocidos bajo la marca registrada Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

20 Como vehículo sólido pueden citarse gomas o polímeros absorbentes, o si no materiales encapsulantes. Los ejemplos de dichos materiales pueden comprender materiales de formación de pared y plastificantes, tales como mono, di- o tri-sacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, proteínas o pectinas, o si no los materiales citados en textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloids: Stabilisatoren, Dickungs- und Gehermittel in Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Verlag GmbH de Behr & Co., Hamburgo, 1996. La encapsulación es un procedimiento bien conocido para una persona con conocimientos en la materia, y puede realizarse, por ejemplo, usando técnicas tales como secado por pulverización, aglomeración o incluso extrusión; o consiste en una encapsulación por revestimiento, incluyendo coacervación y técnicas de coacervación complejas.

25 En la presente memoria, la expresión "base de perfumería" hace referencia a una composición que comprende al menos un co-ingrediente perfumante.

30 Dicho co-ingrediente perfumante no tiene la fórmula (I). Además, en la presente memoria, la expresión "co-ingrediente perfumante" hace referencia a un compuesto que se usa en una preparación o una composición perfumante para impartir un efecto hedónico. En otras palabras, dicho co-ingrediente, para ser considerado como un ingrediente perfumante, debe ser reconocido por una persona con conocimientos en la materia como capaz de impartir o modificar, de una manera positiva o agradable, el olor de una composición, y no sólo como un ingrediente con olor.

35 La naturaleza y el tipo de los co-ingredientes perfumantes presentes en la base no garantizan una descripción más detallada en la presente memoria que, en cualquier caso, no sería exhaustiva, siendo capaz la persona con conocimientos de seleccionarlos en base a su conocimiento general y según el uso o la aplicación previstos y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, éteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenados o sulfurados y aceites esenciales, y dichos co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos co-ingredientes aparecen, en cualquier caso, en textos de referencia tales como el libro de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, Nueva Jersey, EE.UU., o sus versiones más recientes, o en otras obras de naturaleza similar, así como en la abundante literatura de patentes en el campo de la perfumería. También se entiende que dichos co-ingredientes pueden ser también compuestos conocidos por liberar de manera controlada varios tipos de compuestos perfumantes.

45 Con la expresión "adyuvante de perfumería" los inventores quieren significar que, en la presente memoria, un ingrediente capaz de impartir un beneficio añadido adicional tal como un color, una resistencia a una luz particular, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de adyuvante usado comúnmente en las bases perfumantes no puede ser exhaustiva, pero debe mencionarse que dichos ingredientes son bien conocidos para una persona con conocimientos en la materia.

50 Una composición de la invención que consiste en al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un vehículo de perfumería representa una realización particular de la invención así como una composición perfumante que comprende al menos un compuesto de fórmula (I), al menos un vehículo de perfumería, al menos una base de perfumería y, opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

Es útil mencionar aquí que la posibilidad de tener, en las composiciones indicadas anteriormente, más de un compuesto de fórmula (I) es importante ya que permite al perfumista preparar acordes, perfumes, que poseen la tonalidad odorífera

de varios compuestos de la invención, creando de esta manera nuevas herramientas para su trabajo.

En aras de la claridad, se entiende también que cualquier mezcla resultante directamente de una síntesis química, por ejemplo, un medio de reacción sin una purificación adecuada, en la que el compuesto de la invención estaría implicado como un producto de partida, intermedio o final, podría no ser considerado como una composición perfumante según la invención siempre que dicha mezcla no proporcione el compuesto de la invención en una forma adecuada para la perfumería.

Además, el compuesto de la invención puede ser usado también ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, es decir, perfumería fina o funcional, para impartir o modificar positivamente el olor de un producto de consumo en el que se añade dicho compuesto (I). Por consiguiente, un producto de consumo perfumado que comprende:

- i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente; y
- ii) una base de producto de consumo de perfumería;

es también un objeto de la presente invención.

El compuesto de la invención puede ser añadido como tal o como parte de una composición perfumante de la invención.

En aras de la claridad, debe mencionarse que la expresión "producto de consumo perfumante" hace referencia a un producto de consumo que se espera que suministre al menos un efecto perfumante, en otras palabras, es un producto de consumo perfumado. En aras de la claridad, debe mencionarse que, la expresión "base de producto de consumo de perfumería" hace referencia aquí a la formulación funcional, así como opcionalmente a agentes beneficiosos adicionales, que corresponden a un producto de consumo que es compatible con los ingredientes perfumantes y se espera que suministre un olor agradable a la superficie a la que se aplica (por ejemplo, piel, cabello, textiles o superficie del hogar). En otras palabras, un producto de consumo perfumante según la invención comprende la formulación funcional, así como opcionalmente agentes beneficiosos adicionales, que corresponden al producto de consumo deseado, por ejemplo un detergente o un ambientador, y una cantidad olfativa efectiva de al menos un compuesto de la invención.

La naturaleza y el tipo de los constituyentes de la base de producto de consumo de perfumería no garantizan una descripción más detallada aquí que, en cualquier caso, no sería exhaustiva, siendo capaz la persona con conocimientos en la materia de seleccionarlos en base a su conocimiento general y según la naturaleza y el efecto deseados de dicho producto.

Los ejemplos no limitativos de la base de producto de consumo de perfumería adecuada pueden ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia o una loción para después del afeitado; un producto de cuidado para telas, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante para telas, un refrescante para telas, un agua de planchado, un papel o un blanqueador; un producto de cuidado del cuerpo, tal como un producto de cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación de colorante o un spray para el cabello), una preparación cosmética (por ejemplo, una crema de día o un desodorante o anti-transpirante), o un producto de cuidado de la piel (por ejemplo, un jabón, mousse de ducha o baño, aceite o gel, o un producto de higiene perfumado); un producto de cuidado del aire, tal como un ambientador de aire o un ambientador de aire en polvo "listo para usar"; o un producto de cuidado del hogar, tal como un trapo, un detergente o un detergente para superficies duras.

Algunas de las bases de productos de consumo indicadas anteriormente pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de manera que puede ser necesario proteger este último de una descomposición prematura, por ejemplo mediante encapsulación o haciendo que salte químicamente a otra sustancia química que es adecuada para liberar el ingrediente de la invención tras un estímulo externo adecuado, tal como una enzima, luz, calor o un cambio de pH.

Las proporciones en las que los compuestos según la invención pueden ser incorporados en los diversos artículos o composiciones indicados anteriormente varían dentro de un amplio rango de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo a perfumar y del efecto organoléptico deseado, así como de la naturaleza de los co-ingredientes en una base determinada cuando los compuestos según la invención se mezclan con co-ingredientes perfumantes, disolventes o aditivos usados comúnmente en la técnica.

Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden de 0,001% a 45% en peso, o incluso más, de los compuestos de la invención en base al peso de la composición en la que se incorporan. Pueden usarse concentraciones más bajas que éstas, tales como del orden del 0,1% a 20% en peso, cuando estos compuestos se incorporan en artículos perfumados, siendo el porcentaje con relación al peso del artículo.

Los compuestos de la invención pueden ser preparados según un procedimiento tal como el descrito en los Ejemplos en la presente memoria, más adelante.

Ejemplos

Ahora, la invención se describirá más detalladamente por medio de los ejemplos siguientes, en los que las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados (°C); los datos espectrales de RMN se registraron en CDCl₃ (si no se indica lo contrario) con una máquina de 360 o 400 MHz para ¹H y ¹³C, los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto a TMS como estándar, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

Ejemplo 1

Síntesis de compuestos de fórmula (I)

- Carboxilato de metil 2,3,3,6,6-pentametil-4-oxociclohex-1-eno (2a)

Una solución de tBuOK (16,28 g en 70 ml de diglima) y Mel (11,32 ml) se añadieron simultáneamente durante 1,5 horas a una solución de carboxilato de metil 2,6,6-trimetil-4-oxociclohex-2-eno (15 g, 72,7 mmol) en diglima (80 ml) enfriada a 0°C. La mezcla se agitó a 0°C durante 2 horas y, a continuación, se inactivó con HC 5%. La mezcla se extrajo con Et₂O y la capa orgánica se lavó con agua, solución saturada de NH₄OH, agua, solución saturada de bicarbonato y salmuera. Las capas orgánicas recogidas se secaron con MgSO₄ y los disolventes se evaporaron. El producto en bruto se purificó mediante destilación (125°C, 0,1 mbar) y cromatografía en columna (gel de sílice, ciclohexano/EtOAc 98/2) para dar (2a). Rendimiento: 27%.

- Carboxilato de metil 2,3,3,5,6,6-hexametil-4-oxociclohex-1-eno (2b)

Una solución de (2a) (1,0 g, 4,38 mmol) en THF (5 ml) se añadió lentamente a una solución de LDA (recién preparada a partir de 3,13 ml de BuLi 1,54 M y 0,71 ml de iPr₂NH) en THF (5 ml). La solución se agitó a -78°C durante 30 minutos y, a continuación, se añadió Mel (0,41 ml). La mezcla se agitó a -78°C durante 30 minutos, a continuación, se calentó lentamente a temperatura ambiente. Después de 1 hora, se añadió una solución saturada de NH₄Cl y la mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con solución saturada de NH₄Cl, bicarbonato y salmuera. Las capas orgánicas recogidas se secaron con MgSO₄ y se concentraron hasta la sequedad. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna (gel de sílice, ciclohexano/EtOAc 98/2). Rendimiento: 78%

- Carboxilato de metil 4-hidroxi-2,3,3,4,6,6-hexametilciclohex-1-eno (3a)

Una solución de CeCl₃ (1,51 equiv.) en THF (75 ml) se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. La suspensión se enfrió a -78°C, se añadió lentamente, durante 10 minutos, MeLi (1,50 equiv., 1,46 m en Et₂O), seguido por la adición de una solución de (2a) (20,31 mmol) en THF (15 ml). Después de 30 minutos, la mezcla se dejó calentar a 0°C y se inactivó mediante la adición de NH₄Cl y hielo. La mezcla se extrajo con Et₂O y las capas orgánicas se lavaron con agua, solución saturada de bicarbonato y salmuera. Después de secar con MgSO₄, la solución se concentró y se destiló (125°C, 0,1 mbar). Rendimiento: 99%.

- Carboxilato de metil 4-hidroxi-2,3,3,4,5,6,6-heptametilciclohex-1-eno (3a)

Tal como se ha descrito anteriormente para (3a), siempre que se use (2b) como material de partida. Rendimiento: 93%.

- Carboxilato de metil 2,3,3,4,6,6-hexametilciclohexa-1,4-dieno (4a)

El compuesto (3a) (30 mmol) y pTSA (10 p/p%) se disolvieron en ciclohexano (90 ml). La mezcla se calentó a reflujo en un aparato Dean-Stark durante 2 horas. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se añadió una solución de NaOH al 5%. La mezcla se extrajo con Et₂O y la capa orgánica se lavó con una solución saturada de bicarbonato y salmuera. Las capas orgánicas recogidas se secaron con MgSO₄ y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna (gel de sílice, ciclohexano/EtOAc 91/9). Rendimiento: 90%.

- Carboxilato de metil 2,3,3,4,5,6,6-heptametilciclohexa-1,4-dieno (4b)

Tal como se ha descrito anteriormente para (4a), siempre que se use (3b) como material de partida. Rendimiento: 67%.

- (E)-(1-(2,2,4,5,5-pentametil-6-metilciclohex-3-eniliden)aliloxi)trimetilsilano (5a)

Se añadió una solución 1,35M de nBuLi en hexano (5,85 mmol), gota a gota, a una solución de (4a) (4,50 mmol) en THF (10 ml) enfriada a -10°C. Cuando se completó la adición, se retiró el baño de enfriamiento y la mezcla de color amarillo se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente. Se añadió una solución de bromuro de vinil magnesio (1M en THF, 5,85 mmol) y la mezcla se agitó a 35°C durante 30 minutos. A continuación, la solución se enfrió a -20°C, se añadió TMSCl (13,5 mmol) durante 5 minutos y, a continuación, la solución se agitó a temperatura ambiente durante 50 minutos. Después de la evaporación de los disolventes, el producto se aisló mediante destilación bulbo a bulbo (130°C, 0,04 mbar)

para dar un aceite incoloro. Rendimiento: 73%.

- (E)-(1-(2,2,3,4,5,5-hexametil-6-metilenciclohex-3-eniliden)aliloxi)trimetilsilano (5b)

Tal como se ha descrito anteriormente para (5a), siempre que se use (4b) como material de partida. Rendimiento: 75%.

- 5,5,6,8,8-pentametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona (6a)

- 5 Una solución que contenía (5a) (2,5 mmol) en tolueno (15 ml) se inyectó durante 1 hora a través de una columna de 20 cm llena de tubos de cuarzo calentados a 410°C usando argón como vehículo. La columna se lavó con 5 ml de tolueno puro y la mezcla recogida se evaporó hasta la sequedad. El concentrado se añadió a una solución de ácido oxálico (1,12 mmol) en THF (10 ml) y agua (1 ml) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, a continuación, se inactivó con una solución saturada de bicarbonato y se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica se lavó con agua y salmuera, a continuación, se secó con MgSO₄, y se evaporó hasta la sequedad. El producto en bruto se purificó mediante destilación bulbo a bulbo y cromatografía en columna (gel de sílice, ciclohexano/EtOAc 99/1). Rendimiento: 62%.

¹³C-RMN: 19,0 (q), 23,4 (t), 25,6 (q), 26,9 (t), 28,7 (q), 34,6 (s), 40,3 (t), 40,4 (s), 132,0 (s) 134,0 (d), 136,6 (s), 160,9 (s), 199,9 (s);

- 5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona (6b)

- 15 Tal como se ha descrito anteriormente para (6a), siempre que se use (5b) como material de partida. Rendimiento: 47%.

¹³C-RMN: 14,7 (q), 14,9 (q), 23,4 (t), 25,7 (q), 25,8 (q), 27,2 (t), 37,6 (s), 40,6 (s), 40,9 (t) 127,1 (s), 132,7 (s), 136,7 (s), 160,3 (s), 200,0 (s).

- 5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,4α,5,8,8αβ-hexahidro-1(2H)-naftalenona

- 20 Una mezcla de (6b) (1,97 g, 6,03 mmol) y Pd/C (10%, 200 mg) y EtOH (20 ml) se agitó en un reactor de presión bajo H₂ (80 bar) a 75°C durante 7 horas. La mezcla se filtró y el filtrado se concentró. El crudo se purificó mediante cromatografía en columna (gel de sílice, pentano/Et₂O 99:1). Rendimiento: 46%.

¹³C-RMN: 14,6 (q), 15,1 (q), 20,6 (q), 21,5 (q), 22,2 (t), 24,4 (t), 26,0 (q), 26,0 (q), 38,4 (s) 38,6 (s), 41,1 (t), 43,7 (d), 57,1 (d), 132,6 (s), 133,4 (s), 215,0 (s).

Ejemplo 2

25 Preparación de una composición perfumante

Se preparó una composición perfumante para gel de ducha mezclando los ingredientes siguientes:

Partes en peso	Ingrediente
150	Acetato de bencilo
20	Acetato de geranilo
10	Aldehído C11 lic
400	Aldehído hexilcinámico
20	Ambrox ^{®1)}
20	Gamma undecalactona
20	Benzoato de metilo
150	Citronelol

(Cont.)

100	Cumarina
100	Ciclosal
10	10% * damascenona
30	Estragol
1.200	Florol ⁽²⁾
400	Hedione ⁽³⁾
100	1,3-Benzodioxol- 5-carbaldehído
250	ISO E ⁽⁴⁾ Super
250	Alfa iso-metil ionona
100	Aceite esencial de jasmín
350	Linalol
50	Musgo cristal
800	Hedione ⁽⁵⁾
350	Fenitilol
20	Polysantol ⁽⁶⁾
100	Vanilina
100	Aceite esencial de violeta
200	Aceite esencial de bergamota
200	Aceite esencial de ylang
5.500	
<p>* en dipropilenglicol</p> <p>1) (-)-(8R)-8,12-epoxi-13,14,15,16-tetranortabdanol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza</p> <p>2) tetrahidro-2-isobutil-4-metil-4(2H)-piranol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza</p> <p>3) cis-dihidrojasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza</p> <p>4) 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU.</p> <p>5) dihidrojasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza</p> <p>6) 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-2-ol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza</p>	

5 La adición de 4.500 partes en peso de 5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona a la composición descrita anterior impartió a esta última un fuerte olor almizclado y reforzó la nota aldehídica dulce clara, más sobresaliente. También impulsó el aspecto leñoso de la fragancia.

Cuando en lugar del compuesto de la invención se usó la misma cantidad de la técnica anterior (6RS,7RS)-5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,5,6,7,8 hexahidronaftalen-1-(2H)-ona, la adición proporcionó un menor grado de almizclado, que también era menos claro y más terroso y animal, e impulsó el lado pulverulento de la composición.

Ejemplo 3

Preparación de una composición perfumante

Se preparó una composición perfumante para eau de toilette para hombre mezclando los ingredientes siguientes:

Partes en peso	Ingrediente
100	Acetato de bencilo
100	Aceite esencial de badiana
1.500	Aceite esencial de bergamota
150	Aceite de canela
50	Cardamomo
30	Aceite esencial de ciste
600	Cumarina
100	Etil vanilina
400	Eugenol
50	Aceite de jengibre
400	Hedione ^{®1)} HC
10	Isobutilquinoleina
700	Aceite esencial de lavanda
1.000	Linalol
400	Lyra ^{®2)}
400	Aceite esencial de mandarina
100	Aceite esencial de hierbabuena
20	Musgo cristal
700	Nirvanol ^{®3)}
20	Aceite de pachuli
300	Aceite esencial de santal
200	Salvia sclarea
500	Ylang
80	Civette
40	Aceite esencial de pino
50	Tomillo blanco
8.000	

(Cont.)

* en dipropilenglicol

1) cis-dihidroxasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

2) 4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU.

3) 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-2-ol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

5 La adición de 2.000 partes en peso de 5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,5,8-tetrahydro-1(2H)-naftalenona a la composición descrita anteriormente impartió a esta última un giro almizclado/ambreta claro (no animal), impulsó las notas aromáticas aumentando la frescura de la composición original y añadió un toque de sabor afrutado.

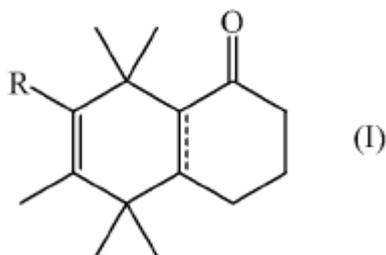
Cuando en lugar del compuesto de la invención se usó la misma cantidad de la técnica anterior (6RS,7RS)-5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-1-(2H)-ona, la adición no añadió frescura, sino que impartió un lado pulverulento y animal de la composición original.

10 La fragancia obtenida mediante la adición del compuesto de la invención era significativamente diferente en carácter en comparación con la obtenida mediante la adición del compuesto de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula

5



(I)

en la que la línea de puntos representa un enlace carbono-carbono sencillo o doble y R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

10

2. Compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado porque** R representa un grupo metilo.

3. Compuesto según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** dicha línea de puntos representa un enlace carbono-carbono doble.

15

4. Como un compuesto según la reivindicación 1, 5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona, 5,5,6,7,8,8-hexametil-3,4,4 α ,5,8,8 β -hexahidro-1(2H)-naftalenona o 5,5,6,8,8-pentametil-3,4,5,8-tetrahidro-1(2H)-naftalenona.

5. Uso como ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Una composición perfumante que comprende

i) al menos un compuesto de fórmula (I), tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;

20

ii) al menos un ingrediente seleccionado de entre el grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y

iii) opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

7. Un producto de consumo perfumante que comprende:

i) al menos un compuesto de fórmula (I), tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y

25

ii) una base de producto de consumo de perfumería.

8. Producto de consumo perfumante según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la base de producto de consumo de perfumería es un perfume, un producto de cuidado de telas, un producto de cuidado del cuerpo, un producto de cuidado del aire o un producto de cuidado del hogar.

30

9. Producto de consumo perfumante según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la base de producto de consumo de perfumería es un perfume fino, una colonia, una loción para después del afeitado, un detergente líquido o sólido, un suavizante para telas, un refrescador para telas, un agua de planchado, un papel, un blanqueador, un champú, una preparación de colorante, un spray para el cabello, una crema de día, un desodorante o anti-transpirante, un jabón perfumado, mousse de ducha o baño, aceite o gel, un producto de higiene, un ambientador, un ambientador en polvo "listo para usar", una toallita, un detergente para vajillas o un detergente para superficies duras.