

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 914**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/33** (2006.01)  
**A61K 8/40** (2006.01)  
**C07C 47/11** (2006.01)  
**C07C 47/225** (2006.01)  
**C07C 255/03** (2006.01)  
**C07C 255/07** (2006.01)  
**C11B 9/00** (2006.01)  
**C07C 253/30** (2006.01)  
**C07C 255/31** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2010** **E 10763445 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015** **EP 2477595**

54 Título: **Nuevos aldehídos y nitrilos procedentes de la isoforona, así como su utilización en perfumería**

30 Prioridad:

**18.09.2009 FR 0956422**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.11.2015**

73 Titular/es:

**V. MANE FILS (100.0%)**  
**620, route de Grasse**  
**06620 Bar sur Loup, FR**

72 Inventor/es:

**MURATORE, AGNÈS y**  
**CHANOT, JEAN-JACQUES**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 549 914 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

Nuevos aldehídos y nitrilos procedentes de la isoforona, así como su utilización en perfumería

La presente invención se refiere a nuevos aldehídos y nitrilos procedentes de la isoforona que presentan una fragancia particular así como la utilización de estos compuestos en perfumería.

- 5 El término "perfumería" se utiliza aquí para designar no solamente la perfumería en el sentido habitual del término, sino también en los otros campos en los que el olor de los productos es importante. Se puede tratar de composiciones de perfumería en el sentido habitual del término, tales como bases y concentrados perfumantes, aguas de colonia, aguas de tocador, perfumes y productos similares; composiciones tópicas -en particular cosméticos- tales como cremas para el rostro y el cuerpo, polvos de talco, aceites para el cabello, champús, lociones
- 10 capilares, sales y aceites de baño, geles de ducha y de baño, jabones de tocador, antitranspirantes y desodorantes corporales, lociones y cremas de afeitado, jabones, cremas, dentífricos, enjuagues bucales, pomadas y productos similares; y productos de limpieza, tales como suavizantes, detergentes, lejías, ambientadores y productos similares.

Los términos "fragancia", "fragante", "odorífero" se utilizan aquí de forma intercambiable para cualquier compuesto organoléptico que estimule el olfato de forma placentera.

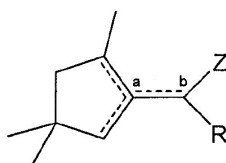
- 15 Para el término "enmascarar" o "enmascarando" se entiende la reducción o la eliminación de la percepción de un mal olor o un mal gusto generado por una o varias moléculas que entran en la composición de un producto.

- Numerosos derivados de tipo ciclopentánico, y en particular los compuestos que comprenden un esqueleto camfolénico o la ciclopentanona, se describen en la bibliografía por sus interesantes propiedades olfativas. Por ejemplo, las solicitudes de patente US 5073538, EP 0146859, US 4477683 y Bruns *et al.* (Bruns K.; Weber U.; *Development in food science*, 1998, 18 (F&F), 767-776) describen derivados del 2,4,4-trimetilciclopentano de los
- 20 cuales algunos tienen interés para la industria de la perfumería. Sin embargo, se han descrito muy pocos compuestos de tipo nitrilo o aldehído derivados del 2,4,4-trimetilciclopentano en la bibliografía (US 3931143, US 4477683 y Wheler O.H.; De Rodriguez E.G.; *J. Org. Chem.*, 1964, 29(3), 718-721) y ninguna de estas descripciones informa de sus propiedades olfativas.

- 25 De forma general, la industria de la perfumería tiene una necesidad constante de nuevas moléculas odoríferas con el fin de aumentar la gama de notas que se ofrece a los perfumistas para sus creaciones. Además, esta necesidad es especialmente importante porque la industria de la perfumería ha debido hacer frente a un endurecimiento de la reglamentación internacional así como a una toma de conciencia medioambiental y una mayor exigencia de los consumidores. El objetivo de la invención es por lo tanto el de proponer nuevas fragancias y/o compuestos
- 30 odoríferos.

La presente invención se refiere a nuevos aldehídos y nitrilos procedentes de la isoforona. Estos compuestos poseen la ventaja de ser accesibles mediante una preparación fiable y poco costosa.

La presente invención tiene por lo tanto como objetivo compuestos de la siguiente fórmula general (I):



(I)

- 35 en la que:

R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un grupo alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>;

Z es un grupo CN o CHO; y

como máximo está presente uno de los enlaces con líneas discontinuas;

con la condición de que:

- 40 si Z es un grupo CHO y uno de los enlaces con líneas discontinuas está presente, entonces R no es un átomo de hidrógeno, y

si el enlace con líneas discontinuas entre los carbonos Ca y Cb está presente, entonces R no es un grupo =CH<sub>2</sub>.

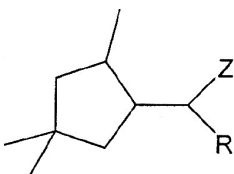
- 45 Por el término "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>" en el sentido de la invención, se entiende cualquier radical monovalente derivado de una cadena carbonada saturada, lineal o ramificada, que contiene 1 a 6 átomos de carbono, principalmente los

grupos metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *t*-butilo, pentilo y hexilo. Grupos alquilo preferidos son los grupos metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, y *n*-pentilo.

5 Por el término "alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>" en el sentido de la presente invención, se entiende cualquier radical monovalente derivado de una cadena carbonada, lineal o ramificada, que contiene 2 a 6 átomos de carbono, que comprende al menos un enlace doble, principalmente los grupos etenilo, *n*-propenilo, *i*-propenilo, *n*-butenilo, *i*-butenilo, *t*-butenilo, *n*-pentenilo y *n*-hexenilo. Grupos alquenos preferidos son los grupos etenilo, *n*-propenilo, *i*-propenilo, *n*-butenilo, *i*-butenilo y *n*-pentenilo.

La presente invención tiene también como objetivo los estereoisómeros de fórmula (I), principalmente los diastereoisómeros de fórmula (I), así como las mezclas, en todas las proporciones, de estos isómeros.

10 En particular, la presente invención se refiere a los compuestos de fórmula general (Ia):



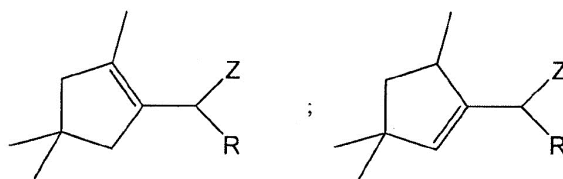
(Ia)

en la que:

R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un grupo alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>;

15 Z es un grupo CN o CHO;

los compuestos de fórmula general (Ib) y (Ic):



(Ib)

(Ic)

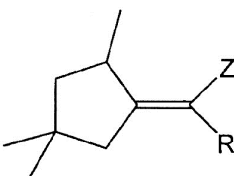
en las que:

R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un grupo alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>;

20 Z es un grupo CN o CHO; y

con la condición de que si Z es un grupo CHO entonces R no es un átomo de hidrógeno;

estos de fórmula (Ib) y (Ic), así como los compuestos de fórmula general (Id):



(Id)

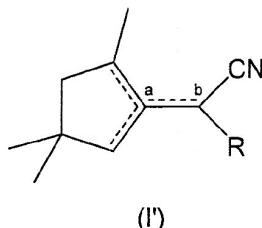
en la que:

25 R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un grupo alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

Z es un grupo CN o CHO; y

con la condición de que si Z es un grupo CHO entonces R no es un átomo de hidrógeno.

En un primer modo de realización, la presente invención se refiere a los compuestos de fórmula general (I'):



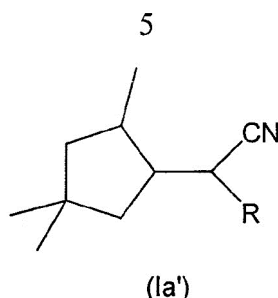
en la que:

5 R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; más preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo o =CH<sub>2</sub>; todavía más preferentemente R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o =CH<sub>2</sub>; y como máximo está presente uno de los enlaces con líneas discontinuas;

10 con la condición de que si el enlace con líneas discontinuas entre los carbonos Ca y Cb está presente, entonces R no es un grupo =CH<sub>2</sub>.

Compuestos de fórmula (I') particularmente interesantes son los compuestos (1) a (6) representados en la tabla 1.

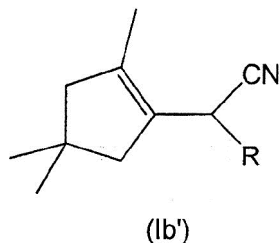
Una primera variante de este modo de realización se refiere a los compuestos de fórmula (Ia'):



en la que:

15 R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; más preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo o =CH<sub>2</sub>; todavía más preferentemente R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o =CH<sub>2</sub>.

Una segunda variante se refiere a los compuestos de fórmula (Ib'):

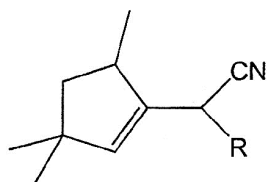


en la que:

20 R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; más preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo o =CH<sub>2</sub>; todavía más preferentemente R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o =CH<sub>2</sub>.

25

Una tercera variante de este modo de realización se refiere igualmente a los compuestos de fórmula (Ic'):

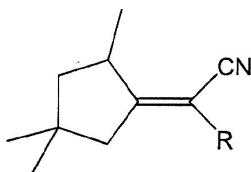


(Ic')

en la que:

- 5 R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; más preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo o =CH<sub>2</sub>; todavía más preferentemente R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o =CH<sub>2</sub>.

Finalmente, una última variante de este modo de realización se refiere a los compuestos de fórmula (Id'):

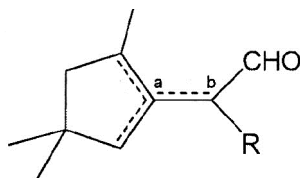


(Id')

- 10 en la que:

R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; preferentemente, R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; más preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, *n*-propilo o *i*-propilo; todavía más preferentemente R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

- 15 En un segundo modo de realización, la presente invención se refiere también a los compuestos de fórmula general (I''):



(I'')

en la que:

- 20 R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; más preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo o =CH<sub>2</sub>; todavía más preferentemente R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o =CH<sub>2</sub>; y

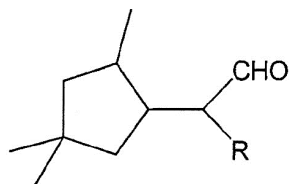
como máximo está presente uno de los enlaces con líneas discontinuas;

- 25 con la condición de que si uno de los enlaces con líneas discontinuas está presente, entonces R no es un átomo de hidrógeno, y

si el enlace con líneas discontinuas entre los carbonos Ca y Cb está presente, entonces R no es un grupo =CH<sub>2</sub>.

Compuestos de fórmula (I'') particularmente interesantes son los compuestos (7) a (9) representados en la tabla (1).

Una primera variante de este modo de realización se refiere a los compuestos de fórmula (1a''):

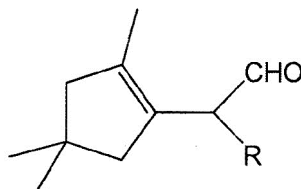


(1a'')

en la que:

- 5 R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; más preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo o =CH<sub>2</sub>; todavía más preferentemente R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o =CH<sub>2</sub>.

Una segunda variante se refiere a los compuestos de fórmula (1b''):

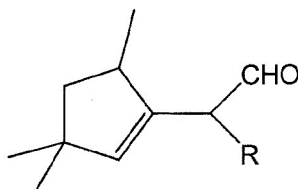


(1b'')

- 10 en la que:

R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; preferentemente, R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; más preferentemente, R es un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo o =CH<sub>2</sub>; todavía más preferentemente R es un grupo metilo o =CH<sub>2</sub>.

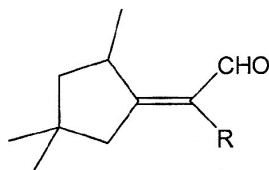
Una tercera variante de este modo de realización se refiere también a los compuestos de fórmula (1c''):



(1c'')

- 15 en la que:  
R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; preferentemente, R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; más preferentemente, R es un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo o =CH<sub>2</sub>; todavía más preferentemente R es un grupo metilo o =CH<sub>2</sub>.

- 20 Finalmente, una última variante de este modo de realización se refiere a los compuestos de fórmula (1d''):



(1d'')

en la que:

- 25 R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; preferentemente, R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; más preferentemente, R es un grupo metilo, etilo, *n*-propilo o *i*-propilo; todavía más preferentemente R es un grupo metilo.

Más particularmente, la invención se refiere a los compuestos de fórmula (I) representados en la tabla 1.

Tabla 1

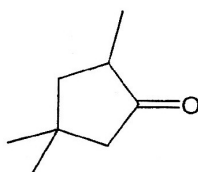
| Compuesto | Fórmula | Compuesto | Fórmula |
|-----------|---------|-----------|---------|
| 1         |         | 2         |         |
| 3         |         | 4         |         |
| 5         |         | 6         |         |
| 7         |         | 8         |         |
| 9         |         |           |         |

5 La invención comprende todos los enantiómeros y diastereoisómeros de los compuestos de fórmula (I), solos o en mezcla. La presencia en la estructura de los compuestos de fórmula (I) de centros de asimetría provoca la existencia, para cada uno de ellos, de formas enantioméricas. La invención comprende los compuestos representados mediante la fórmula general (I) en forma de mezclas de los enantiómeros en proporciones variables, en particular las mezclas racémicas. La invención comprende también los compuestos de fórmula (I) en forma de un solo enantiómero. La elaboración de las mezclas de enantiómeros o de formas puras se realiza por métodos conocidos por el experto en la técnica utilizando por ejemplo productos de partida ópticamente enriquecidos u

10 ópticamente puros.

Los compuestos de fórmula (I) poseen la ventaja de ser accesibles mediante una preparación fiable y poco costosa. Así, los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener a partir de la isoforona.

15 La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (I) que comprende una etapa que consiste en hacer reaccionar el compuesto de fórmula (A):

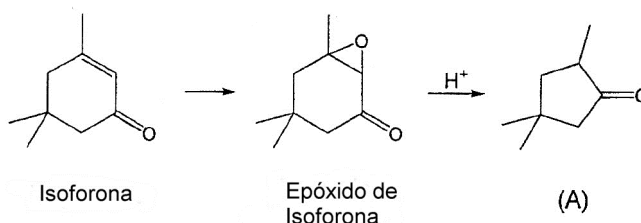


(A)

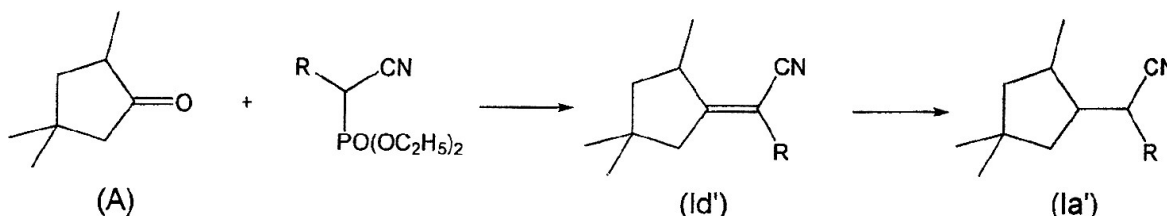
con un dietilfosfonodialquilacetnitrilo de fórmula  $\text{RCH}(\text{CN})\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  en la que R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o un grupo alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_6$ ; preferentemente, R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ; más preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, *n*-propilo o *i*-propilo; todavía más preferentemente R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; o

- 5 con un cianoacetato de alquilo de fórmula  $\text{NCCH}_2\text{COOR}'$  en la que R' es un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ; preferentemente R' es un grupo metilo.

En primer lugar, se obtiene el epóxido de isoforona a partir de la isoforona mediante una epoxidación de Weitz-Scheffer. La reordenación del epóxido de isoforona en medio ácido lleva a la 2,4,4-trimetilciclopentanona (A).



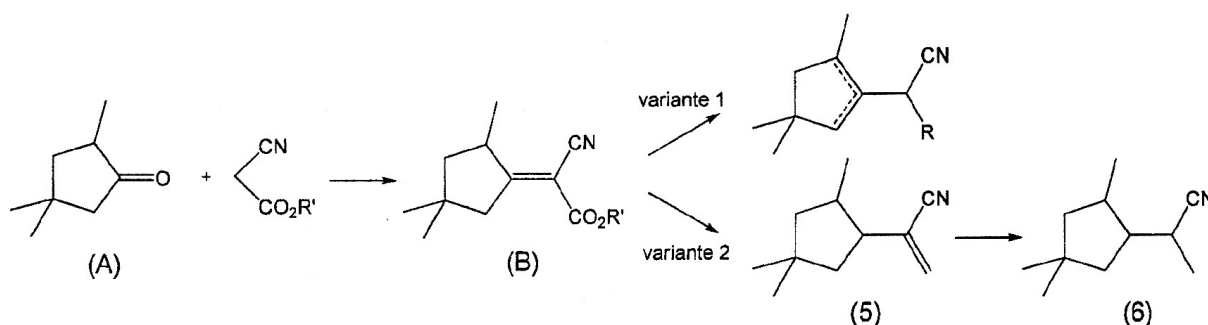
- 10 En un primer modo de realización, se obtienen los compuestos de fórmula (la') e (ld') según el esquema 1:



Esquema 1

- 15 La acción de un dietilfosfonoalquilacetnitrilo de fórmula  $\text{RCH}(\text{CN})\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , siendo R tal como se ha definido anteriormente, sobre la ciclopentanona de fórmula (A) lleva a los compuestos de fórmula (ld'). Esta reacción se realiza ventajosamente en presencia de una base tal como un organolitio, preferentemente el butil-litio (BuLi), en un disolvente apolar como el tetrahidrofurano. La hidrogenación de los compuestos de fórmula (ld') permite obtener los compuestos de fórmula (la') en la que R no puede ser  $=\text{CH}_2$ . La hidrogenación se realiza en las condiciones bien conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo en un autoclave con atmósfera de hidrógeno en presencia de un catalizador de paladio sobre carbón al 5%.

- 20 En un segundo modo de realización, se obtienen los compuestos de fórmula (lb') y (lc') así como los compuestos (5) y (6), según el esquema 2:



Esquema 2

- 25 En primer lugar, la ciclopentanona de fórmula (A) se condensa con un cianoacetato de alquilo de fórmula  $\text{NCCH}_2\text{COOR}'$ , en la que R' es un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , preferentemente un grupo metilo, para dar el compuesto de fórmula (B). La condensación se realiza por ejemplo en presencia de ácido acético (AcOH) y acetato de amonio ( $\text{AcONH}_4$ ) en un disolvente apolar aprótico tal como el ciclohexano a temperatura de reflujo.

- 30 En una primera variante, el compuesto (B) sufre a continuación una descarboxilación eventualmente seguida por una hidrogenación y/o una alquilación para conducir a los compuestos de fórmula (la'), (lb') o (lc'). La descarboxilación se realiza ventajosamente en presencia de un halogenuro alcalino tal como el cloruro de litio en un

disolvente polar como la N-metilpirrolidona. La hidrogenación se realiza en las condiciones bien conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo, en un autoclave en atmósfera de hidrógeno en presencia de un catalizador de paladio sobre carbón al 5%. La alquilación se puede realizar mediante un agente de alquilación elegido entre un bromuro de alquilo, un yoduro de alquilo o un cloruro de alquilo y una base como por ejemplo el diisopropilamido de litio o el terc-butilato de potasio. Un disolvente adecuado para esta reacción puede ser un disolvente apolar como el tetrahidrofurano o un disolvente polar aprótico tal como la dimetilformamida.

En una segunda variante, la reducción del compuesto de fórmula (B) seguida de una deshidratación y eventualmente una hidrogenación permite obtener los compuestos (5) y (6). La reducción se realiza ventajosamente gracias a un hidruro tal como el NaBH<sub>4</sub>. La hidrogenación se realiza en las condiciones bien conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo en un autoclave con atmósfera de hidrógeno en presencia de un catalizador de paladio sobre carbón al 5%.

De forma general, los compuestos de fórmula (I'') se obtienen mediante la reducción preparada de la función nitrilo de los compuestos de fórmula (I') correspondientes en función aldehído. Esta reducción se puede realizar por ejemplo en presencia de hidruro de diisobutilaluminio (Dibal) en un disolvente apolar tal como el tolueno.

Por sus propiedades olfativas, los compuestos de fórmula (I) encuentran un uso muy variado en perfumería, principalmente y de forma no limitativa en cosmética y para los productos de limpieza.

La invención tiene por lo tanto también como objetivo la utilización de al menos un compuesto de fórmula (I) según la invención como agente o compuesto fragante, como agente de enmascaramiento del olor o como agente de neutralización del olor, solo o en mezcla con otro u otros compuestos odoríferos conocidos por el experto en la técnica, y el experto en la técnica tiene la capacidad de elegir en función del efecto deseado. El o los agentes odoríferos suplementarios pueden ser compuestos de fórmula (I) u otros agentes odoríferos conocidos por el experto en la técnica.

Por las mismas razones, la invención se refiere también a un método para perfumar un producto de base que comprende la adición de un compuesto de la invención a dicho producto de base. El compuesto de la invención se puede añadir solo o en mezcla con otro u otros compuestos odoríferos conocidos por el experto en la técnica, y que el experto en la técnica tiene la capacidad de elegir en función del efecto deseado. El o los agentes odoríferos suplementarios pueden ser compuestos de fórmula (I) u otros agentes odoríferos conocidos por el experto en la técnica. Dicho producto de base puede ser en particular una composición de perfumería, principalmente una base o un concentrado perfumante, agua de colonia, agua de tocador o un perfume; una composición cosmética, principalmente crema para el rostro y el cuerpo, polvo de talco, aceite para el cabello o para el cuerpo, champú, loción capilar, sal de baño, aceite de baño, gel de ducha, gel de baño, jabón de aseo, antitranspirante corporal, desodorante corporal, lociones, crema de afeitado, jabón de afeitado, crema, dentífrico, enjuague bucal o pomada; o un producto de limpieza principalmente suavizante, detergente, lejía o ambientador.

La invención también tiene como objetivo las composiciones que comprenden un producto de base y una cantidad eficaz de uno o de varios compuestos de fórmula (I) según la invención.

Se puede tratar de una composición, ella misma odorífera, o de una composición en la que el agente odorífero se utilice para enmascarar o neutralizar ciertos olores.

El producto de base será fácilmente determinado por el experto en la técnica en función de la composición deseada y por lo tanto de la utilización deseada, para las que los componentes habituales, tales como disolvente(s) y/o adyuvante(s), son bien conocidos.

La cantidad eficaz de los compuestos de fórmula (I) según la invención incorporada en la composición variará según la naturaleza de la composición, el efecto odorífero deseado, y la naturaleza de los otros compuestos odoríferos o no eventualmente presentes, y podrá ser fácilmente determinada por el experto en la técnica, sabiendo que puede variar en un rango muy amplio, de 0,1 a 99% en peso, en particular de 0,1 a 50% en peso, principalmente de 0,1 a 30% en peso.

Los compuestos de fórmula (I) según la invención se pueden utilizar tal como son o se pueden incorporar dentro o sobre un material de soporte inerte o que puede contener otros ingredientes activos de la composición acabada. Se puede emplear una gran variedad de materiales de soporte, incluyendo, por ejemplo, los disolventes polares, los aceites, las grasas, los sólidos finamente divididos, las ciclodextrinas, las maltodextrinas, las gomas, las resinas y cualquier otro material de soporte conocido para dichas composiciones.

La invención tiene por lo tanto también como objetivo la utilización de los compuestos de fórmula (I) para la preparación de una composición odorífera o de un artículo odorífero en las aplicaciones descritas anteriormente, en particular en perfumería, en cosmética, por ejemplo para champús o jabones, y para productos de limpieza tales como suavizantes o lejías.

La invención se refiere en particular a una composición de perfumería, principalmente una base o un concentrado perfumante, agua de colonia, agua de tocador o un perfume, que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) o una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I).

La invención se refiere también en particular a una composición cosmética, principalmente una crema para el rostro y el cuerpo, polvo de talco, aceite para los cabellos o para el cuerpo, champú, loción capilar, sal de baño, aceite de baño, gel de ducha, gel de baño, jabón de aseo, antitranspirante corporal, desodorante corporal, lociones, crema de afeitado, jabón de afeitado, crema, dentífrico, enjuague bucal o pomada que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) o al menos una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I). Otro objetivo de la invención es un método de tratamiento o de cuidado cosmético, preventivo o no, que emplea al menos un compuesto de fórmula (I) o al menos una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I).

La invención también se refiere a un producto de limpieza, principalmente suavizante, detergente, lejía o ambientador, que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) o al menos una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I).

Los compuestos según la invención se pueden utilizar, solos o combinados, tal como son o incorporados dentro o sobre un material de soporte inerte o que puede contener otros ingredientes activos de la composición acabada. Se puede emplear una gran variedad de materiales de soporte, incluyendo, por ejemplo, los disolventes polares, los aceites, las grasas, los sólidos finamente divididos, las ciclodextrinas, las maltodextrinas, las gomas, las resinas y cualquier otro material de soporte conocido para dichas composiciones.

Los siguientes ejemplos ilustran mejor los diferentes procedimientos de fabricación de los nuevos compuestos según la invención así como su utilización, y su interés. Estos ejemplos no se presentan más que con el fin de ilustrar y no pueden ser considerados como limitativos de la invención.

#### **Ejemplo 1: Preparación de 2-(2,4,4-trimetilciclopent-1-enil)acetonitrilo (1) y 2-(3,3,5-trimetilciclopent-1-enil)acetonitrilo (2)**

Se coloca en un matraz la ciclopentanona A, 1,5 equivalentes de cianoacetato de metilo, 1 equivalente de ácido acético y 10% molar de acetato de amonio, en ciclohexano. El medio de reacción se lleva a reflujo con el fin de eliminar el agua formada mediante un aparato de tipo Dean-Stark. Después de una noche a reflujo, la conversión de A es satisfactoria (>90%), se deja entonces que el medio de reacción vuelva a temperatura ambiente.

Se lava con una disolución de bicarbonato de sodio y luego con agua salada. Después de secado sobre sulfato de magnesio, filtración sobre papel y evaporación del disolvente, se destila el producto bruto B a presión reducida.

Teb. = 80°C/0,3 torr

El 2-ciano-2-(2,4,4-trimetilciclopentilideno)acetato de metilo B se coloca en un matraz con 2 equivalentes de cloruro de litio en una mezcla 98:2 de NMP (N-metilpirrolidona) y agua. Se agita a 150°C. Después de 3 horas, se enfría el medio de reacción a temperatura ambiente antes de verterlo sobre una disolución de HCl al 1%. Se agita algunos minutos y luego se extrae dos veces con MTBE (éter de *terc*-butilo y metilo). Las fases orgánicas reunidas se lavan con una disolución de bicarbonato de sodio y luego con agua salada. Después de secado sobre sulfato de magnesio, filtración sobre papel y evaporación del disolvente, el producto bruto se destila a presión reducida. Se obtiene una mezcla 70:30 de 2-(2,4,4-trimetilciclopent-1-enil)acetonitrilo y 2-(3,3,5-trimetilciclopent-1-enil)acetonitrilo.

Teb. = 78-82°C /6 torr

Descripción olfativa: especiado, comino, boscoso, cítrico, intenso.

*Isómero mayoritario:*

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) 1,08 (s, 6H), 1,63 (s, 3H), 2,15 (s, 2H), 2,25 (s, 2H), 3,08 (s, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) 17,43, 19,82, 30,07, 30,19, 50,99, 53,84, 121,95, 136,53, 136,54.

MS [e/m (%)] : 149 (M<sup>+</sup>, 45), 135 (10), 134 (100), 109 (43), 108 (15), 107 (27), 94 (21), 93 (66), 91 (26), 79 (22), 77 (18), 67 (16), 41 (14), 39 (13).

*Isómero minoritario:*

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) 1,02-1,04 (m, 3H), 1,08 (s, 6H), 1,10-1,20 (m, 2H), 1,95-2,05 (m, 1H), 3,01 (s, 2H), 5,56 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) 14,40, 18,22, 28,52, 36,70, 40,77, 48,92, 118,08, 134,15, 139,95.

**MS** [e/m (%)] : 149 (M+, 53), 148 (22), 135 (11), 134 (94), 122 (10), 120 (12), 109 (26), 108 (35), 107 (48), 106 (22), 94 (38), 93 (48), 92 (15), 91 (27), 83 (100), 80 (19), 79 (27), 77 (23), 69 (37), 67 (21), 66 (30), 65 (22), 56 (20), 55 (33), 54 (10), 53 (15), 51 (11), 43 (10), 41 (41), 39 (31).

**IR** (película,  $\text{cm}^{-1}$ ): 759w, 840w, 931w, 1070w, 1159w, 1241w, 1315w, 1364m, 1415m, 1446m, 2249m, 2837m, 2866m, 2954s.

### Ejemplo 2: Preparación del 2-(2,4,4-trimetilciclopentiliden)acetonitrilo (3)

Se colocan en atmósfera inerte 1,1 equivalentes de dietilfosfonoacetonitrilo en THF (tetrahidrofurano). Se añaden gota a gota a aproximadamente 10°C 1,1 equivalentes de una disolución del butil-litio en hexano. A continuación se agita durante una hora a temperatura ambiente antes de añadir gota a gota a aproximadamente 10°C 1 equivalente de ciclopentanona A. El medio de reacción se agita durante algunas horas a temperatura ambiente, luego se vierte sobre una disolución de HCl al 10%. Se extrae tres veces la fase acuosa con MTBE. Se lavan las fases orgánicas reunidas con una disolución de bicarbonato de sodio y luego con agua salada. Después de secado sobre sulfato de magnesio, filtración sobre papel y evaporación del disolvente, se destila el producto bruto a presión reducida. Se obtiene una mezcla 75:25 de los isómeros *trans* y *cis* del 2-(2,4,4-trimetilciclopentiliden)acetonitrilo.

Teb. = 85°C/6 torr

Descripción olfativa: fresco, cítrico, agrio, verde, potente.

*Isómero mayoritario:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 0,99 (s, 3H), 1,12 (s, 6H), 1,20-1,32 (m, 2H), 1,72-1,95 (m, 1H), 2,23-2,61 (m, 1H), 2,76-2,82 (m, 1H), 5,12 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 18,88, 28,01, 29,37, 37,84, 39,22, 48,59, 49,41, 91,17, 117,93, 178,84.

**MS** [e/m (%)] : 149 (M+, 47), 148 (21), 135 (11), 134 (90), 122 (11), 120 (12), 109 (22), 108 (34), 107 (42), 106 (18), 95 (10), 94 (35), 93 (49), 92 (15), 91 (22), 84 (10), 83 (100), 81 (15), 80 (19), 79 (26), 78 (10), 77 (20), 69 (33), 67 (19), 66 (29), 65 (21), 56 (22), 55 (35), 53 (15), 51 (11), 43 (10), 41 (40), 39 (30).

*Isómero minoritario*

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 0,89 (s, 3H), 1,14 (s, 6H), 1,20-1,32 (m, 2H), 1,72-1,95 (m, 1H), 2,23-2,61 (m, 1H), 2,76-2,82 (m, 1H), 5,24 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 19,93, 27,24, 28,88, 38,06, 38,58, 49,63, 50,18, 91,50, 117,93, 178,84.

**MS** [e/m (%)] : 149 (M+, 12), 135 (10), 134 (100), 109 (17), 107 (11), 94 (20), 93 (82), 91 (21), 79 (20), 77 (14), 41 (12).

**IR** (película,  $\text{cm}^{-1}$ ): 770 w, 795 m, 809s, 880w, 996w, 1268w, 1320w, 1369m, 1387m, 1420m, 1463s, 1637s, 2216s, 2870m, 2956s.

### Ejemplo 3: Preparación del 2-(2,4,4-trimetilciclopentil)acetonitrilo (4)

Una disolución que contiene 1 equivalente de una mezcla de los compuestos 1 y 2 obtenidos en el ejemplo 1 en tolueno y 5% en masa de paladio sobre carbón al 5% se coloca en un autoclave, a 20 bares de hidrógeno, a 40°C. Al final de la reacción, el autoclave se purga con nitrógeno y la disolución se filtra sobre celita. Se concentra el filtrado. Se purifica el producto bruto obtenido en forma de dos diastereómeros en proporciones 70:30 por destilación.

Teb. = 80°C/6 torr

Descripción olfativa: verde, fresco, picante, potente.

*Isómero mayoritario:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 0,92-1,08 (m, 3H), 1,04 (s, 6H), 1,15-1,42 (m, 2H), 1,60-1,87 (m, 3H), 2,23-2,44 (m, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 18,82, 21,33, 31,54, 37,09, 39,94, 43,66, 47,86, 50,59, 119,42.

**MS** [e/m (%)] : 151 (M+, 0,3), 136 (39), 119 (20), 111 (21), 108 (16), 96 (13), 95 (100), 83 (67), 82 (26), 69 (30), 67 (18), 56 (11), 55 (25), 41 (28), 39 (14).

*Isómero minoritario*

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0,92-1,08 (m, 3H), 1,04 (s, 6H), 1,15-1,42 (m, 2H), 1,60-1,87 (m, 3H), 2,23-2,44 (m, 3H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 16,16, 19,29, 30,43, 35,47,

5 37,09, 39,04, 46,71, 49,42, 120,36.

**MS** [e/m (%]): 151 (M<sup>+</sup>, 0,2), 136 (25), 119 (13), 111 (29), 109 (10), 108 (20), 96 (27), 95 (100), 94 (11), 84 (16), 83 (69), 82 (31), 81 (11), 69 (52), 68 (10), 67 (20), 56 (24), 55 (29), 53 (11), 41 (34), 39 (17).

**IR** (película, cm<sup>-1</sup>): 931w, 1064w, 1316w, 1366m, 1379m, 14124, 1463m, 2246m, 2866m, 2930s, 2952s.

**Ejemplo 4: Preparación del 2-(2,4,4-trimetilciclopentil)acrilonitrilo (5)**

10 Se colocan 1,1 equivalentes de borohidruro de sodio en atmósfera inerte en etanol, a 10°C. Se le añade a continuación gota a gota el 2-ciano-2-(2,4,4-trimetilciclopentilideno)acetato de metilo B. Se agita el medio de reacción durante una noche a temperatura ambiente y luego se neutraliza con acetona. A continuación se vierte sobre una disolución fría de HCl 10%. Se extrae dos veces la fase acuosa con MTBE. Se lavan fases orgánicas reunidas con una disolución de bicarbonato de sodio y luego con agua salada. Después de secado con sulfato de magnesio, filtración sobre papel y evaporación del disolvente, se obtiene 3-dihidroxi-2-(2,4,4-trimetilciclopentil)propanonitrilo en forma de cuatro diastereómeros en proporciones 11:13:23:53.

20 El 3-dihidroxi-2-(2,4,4-trimetilciclopentil)propanonitrilo se coloca en atmósfera inerte en diclorometano, a 10°C. Se añaden 2,2 equivalentes de DBU (diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno), y algunos cristales de DMAP (4-dimetilaminopiridina) y luego gota a gota 1,2 equivalentes de anhídrido trifluoroacético. El medio de reacción se agita durante una noche a temperatura ambiente y luego se vierte en agua. Se extrae una vez la fase acuosa con diclorometano. Se lavan las fases orgánicas reunidas con agua. Después de secado sobre sulfato de magnesio, filtración sobre papel y evaporación del disolvente, el producto bruto obtenido en forma de dos diastereómeros en proporción 70:30 se destila a presión reducida.

Teb. = 35°C/0,3 torr

25 Descripción olfativa: verde, afrutado, piel de melocotón, miel.

*Isómero mayoritario:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0,85 (d, J = 7,2 Hz, 3H), 0,96-1,06 (m, 6H), 1,10-1,17 (m, 2H), 1,64-1,83 (m, 4H), 2,17-2,48 (m, 1H), 2,55-2,64 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 18,94, 31,70, 40,84, 42,07, 46,98, 48,61, 49,20, 50,39, 203,41.

30 **MS** [e/m (%]): 163 (M<sup>+</sup>, 1), 148 (21), 121 (10), 120 (12), 107 (10), 106 (40), 84 (100), 83 (15), 79 (21), 77 (13), 55 (16), 41 (21), 39 (13).

*Isómero minoritario*

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0,85 (d, J = 7,2 Hz, 3H), 0,96-1,06 (m, 6H), 1,10-1,17 (m, 2H), 1,64-1,83 (m, 4H), 2,17-2,48 (m, 1H), 2,55-2,64 (m, 1H).

35 **<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 16,94, 30,64, 35,64, 36,46, 46,12, 48,51, 49,67, 50,65, 203,41.

**MS** [e/m (%]): 163 (M<sup>+</sup>, 0,4), 148 (12), 106 (29), 84 (100), 79 (17), 77 (11), 69 (46), 55 (11), 41 (18), 39 (11).

**IR** (película, cm<sup>-1</sup>): 841w, 932s, 1078w, 1195w, 1294w, 1367m, 1378m, 1407w, 1461m, 1618m, 2222m, 2867m, 2953s.

**Ejemplo 5: Preparación del 2-(2,4,4-trimetilciclopentil)propanonitrilo (6)**

40 Una disolución que contiene 1 equivalente de 2-(2,4,4-trimetilciclopentil)acrilonitrilo 5 en tolueno y 5% en masa de paladio sobre carbón al 5% se coloca en un autoclave, a 20 bares de hidrógeno, a 40°C. Al final de la reacción, el autoclave se purga con nitrógeno y la disolución se filtra sobre celita. Se concentra el filtrado. El producto bruto obtenido en forma de cuatro diastereómeros en proporciones 8:18:22:52 se purifica por destilación.

Teb. = 46°C/0,7 torr

45

Descripción olfativa: verde, agreste, artemisa, amaderado.

*4 Isómero superpuestos:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0,91-1,03 (m, 6H), 1,09-1,11 (m, 3H), 1,31-1,92 (m, 2H), 1,25-1,39 (m, 3H), 1,72-1,74 (m, 1H), 2,21-2,43 (m, 1H), 2,59-2,84 (m, 1H).

5 **<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, isómero mayoritario (52%)): δ (ppm) 16,51, 20,91, 28,73, 30,88, 30,99, 35,95, 38,42, 46,23, 49,64, 50,78, 123,32.

**MS** [e/m (%)], isómero al 52%: 165 (M<sup>+</sup>, 1), 150 (49), 133 (32), 111 (65), 109 (10), 96 (19), 95 (100), 83 (54), 81 (14), 69 (69), 67 (14), 56 (11), 55 (43), 53 (11), 41 (32), 39 (14).

10 **MS** [e/m (%)], isómero al 22%: 165 (M<sup>+</sup>, 0,4), 150 (57), 133 (26), 111 (33), 96 (14), 95 (100), 83 (68), 81 (11), 69 (47), 67 (12), 55 (34), 41 (25), 39 (12).

**MS** [e/m (%)], isómero al 18%: 165 (M<sup>+</sup>, 0,3), 150 (31), 133 (17), 122 (11), 111 (84), 110 (17), 109 (19), 96 (19), 95 (83), 94 (11), 84 (29), 83 (54), 82 (13), 81 (15), 69 (100), 67 (17), 56 (18), 55 (49), 53 (13), 41 (40), 39 (17).

**MS** [e/m (%)], isómero al 8%: 165 (M<sup>+</sup>, 0,1), 150 (29), 133 (19), 111 (87), 110 (16), 109 (18), 96 (15), 95 (83), 94 (14), 84 (32), 83 (56), 81 (17), 69 (100), 67 (15), 56 (15), 55 (49), 53 (11), 41 (38), 39 (16).

15 **IR** (película, cm<sup>-1</sup>): 979w, 1103w, 1197w, 1319w, 1366m, 1381m, 1461m, 2238m, 2867m, 2952s.

**Ejemplo 6: Preparación del 2-(2,4,4-trimetilciclopentil)acetaldehído (7)**

El 2-(2,4,4-trimetilciclopentil)acetónitrilo 4 se coloca en atmósfera inerte en tolueno, a 10°C. Se le añaden gota a gota 1,2 equivalentes de Dibal (hidruro de diisobutilaluminio). Se agita el medio de reacción durante algunas horas a temperatura ambiente y luego se vierte sobre una mezcla 20:40:40 de ácido acético, agua y hielo. Se extrae una vez la fase acuosa con tolueno. Se lavan las fases orgánicas reunidas con una disolución de bicarbonato de sodio y luego con agua salada. Después de secado sobre sulfato de magnesio, filtración sobre papel y evaporación del disolvente, el producto bruto obtenido en forma de dos diastereómeros en proporciones 70:30 se destila a presión reducida.

Teb. = 50°C/0,3 torr

25 Descripción olfativa: muy verde, cítrico, especiado, comino, muy potente.

*Isómero mayoritario:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 1,05 (2d, J = 7,0 Hz, y J = 6,8 Hz, 6H), 1,57-1,64 (m, 2H), 1,94-1,98 (m, 1H), 2,28-2,35 (m, 1H), 2,52-2,71 (m, 2H), 7,14-7,28 (m, 5H), 9,65 (s, 1H).

30 **<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 10,26, 17,71, 33,71, 33,91, 35,43, 51,88, 126,27, 128,71 (2C), 128,81 (2C), 142,49, 205,95.

**MS** [e/m (%)] : 154 (M<sup>+</sup>, 2), 110 (35), 95 (100), 69 (21), 55 (17), 41 (17).

*Isómero minoritario*

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0,89 (2d, J = 7,0 Hz y J = 6,8 Hz, 6H), 1,57-1,64 (m, 2H), 1,94-1,98 (m, 1H), 2,28-2,35 (m, 1H), 2,52-2,71 (m, 2H), 7,14-7,28 (m, 5H), 9,64 (s, 1H).

35 **<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8,57, 15,78, 32,59, 34,02, 36,97, 50,93, 126,27, 128,71 (2C), 128,81 (2C), 142,49, 205,95.

**MS** [e/m (%)] : 154 (M<sup>+</sup>, 0,5), 110 (36), 109 (13), 95 (100), 83 (11), 69 (33), 55 (21), 41 (22).

**IR** (película, cm<sup>-1</sup>): 698s, 747m, 1454m, 1496m, 1603w, 1721s, 2704w, 2860m, 2933m, 2963m, 3026m, 3062w.

**Ejemplo 7: Preparación del 2-(2,4,4-trimetilciclopentil)acrilaldehído (8)**

40 El 2-(2,4,4-trimetilciclopentil)acrilonitrilo 5 se coloca en atmósfera inerte en tolueno, a 10°C. Se le añaden gota a gota 1,2 equivalentes de Dibal (hidruro de diisobutilaluminio). El medio de reacción se agita durante algunas horas a temperatura ambiente, luego se vierte sobre una mezcla 20:40:40 de ácido acético, agua y hielo. Se extrae una vez la fase acuosa con tolueno. Se lavan las fases orgánicas reunidas con una disolución de bicarbonato de sodio y luego con agua salada. Después de secado sobre sulfato de magnesio, filtración sobre papel y evaporación del disolvente, el producto bruto obtenido en forma de dos diastereómeros en proporciones 70:30 se destila a presión reducida.

45

Teb. = 40°C/0,3 torr

Descripción olfativa: verde, cítrico, amaderado, potente.

*Isómero mayoritario:*

5 **<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0,88 (d, *J* = 6,4 Hz, 3H), 1,05 (2s, 6H), 1,22-1,34 (m, 2H), 1,60-1,87 (m, 2H), 2,04-2,17 (m, 1H), 2,57-2,67 (m, 1H), 6,01 y 6,28 (2s, 2H), 9,56 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 18,61, 31,78, 37,28, 39,56, 45,53, 49,06, 50,60, 133,39, 153,26, 195,50.

**MS** [e/m (%): 166 (M<sup>+</sup>, 35), 151 (89), 137 (30), 133 (43), 124 (17), 123 (60), 110 (26), 109 (100), 108 (21), 107 (21), 105 (20), 96 (12), 95 (88), 93 (25), 91 (24), 84 (29), 83 (39), 82 (11), 81 (58), 79 (32), 77 (22), 70 (12), 69 (57), 68 (11), 67 (39), 65 (11), 56 (10), 55 (42), 53 (27), 43 (16), 41 (58), 39 (31).

10 *Isómero minoritario*

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0,59 (d, *J* = 7,2 Hz, 3H), 1,05 (2s, 6H), 1,22-1,34 (m, 2H), 1,60-1,87 (m, 2H), 2,04-2,17 (m, 1H), 2,57-2,67 (m, 1H), 6,07 y 6,20 (2s, 2H), 9,56 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 18,13, 31,54, 34,56, 37,28, 40,47, 43,24, 49,74, 134,33, 151,82, 195,50.

15 **MS** [e/m (%): 166 (M<sup>+</sup>, 25), 151 (66), 137 (27), 133 (29), 124 (14), 123 (44), 110 (20), 109 (100), 108 (18), 107 (17), 105 (14), 95 (68), 93 (20), 91 (22), 84 (72), 83 (39), 82 (10), 81 (57), 79 (29), 70 (11), 69 (86), 67 (32), 65 (10), 56 (12), 55 (39), 53 (23), 43 (13), 41 (57), 39 (29).

**IR** (película, cm<sup>-1</sup>): 895w, 937m, 1190w, 1242w, 1364w, 1376w, 1459m, 1623w, 1693s, 2696w, 2865m, 2952m.

#### Ejemplo 8: Preparación del 2-(2,4,4-trimetilciclopentil)propanal (9)

20 El 2-(2,4,4-trimetilciclopentil)propanonitrilo 6 se coloca en atmósfera inerte en tolueno, a 10°C. Se le añaden gota a gota 1,2 equivalentes de Dibal (hidruro de diisobutilaluminio). El medio de reacción se agita durante algunas horas a temperatura ambiente y luego se vierte sobre una mezcla 20:40:40 de ácido acético, agua y hielo. Se extrae una vez la fase acuosa con tolueno. Se lavan las fases orgánicas reunidas con una disolución de bicarbonato de sodio y luego con agua salada. Después de secado sobre sulfato de magnesio, filtración sobre papel y evaporación del  
25 73:16:11 se destila a presión reducida.

Teb. = 40°C/0,4 torr

Descripción olfativa: bosque, seco, verde, cítrico, fresco.

*3 Isómeros superpuestos:*

30 **<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0,95-1,03 (s superpuestos, 6H), 1,07-1,11 (d superpuestos, 3H), 1,17-1,32 (m, 2H), 1,40-1,50 (m, 1H), 1,62-1,71 (m, 1H), 1,81-2,05 y 2,20-2,23 (2m, 2H), 2,35-2,48 (m, 1H), 9,64 y 9,70 (2s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, isómero al 73%): δ (ppm) 9,43, 19,34, 31,21, 31,40, 37,0, 37,40, 45,90, 47,10, 48,65, 50,46, 205,88.

**MS** [e/m (%), isómero al 73%]: 168 (M<sup>+</sup>, 1), 111 (14), 110 (49), 95 (100), 83 (26), 69 (30), 58 (10), 55 (27), 41 (17).

35 **MS** [e/m (%), isómero al 16%]: 168 (M<sup>+</sup>, 0,1), 111 (19), 110 (71), 97 (13), 95 (100), 83 (40), 69 (52), 67 (10), 58 (11), 55 (42), 43 (11), 41 (24).

**MS** [e/m (%), isómero al 10%]: 168 (M<sup>+</sup>, 1), 111 (20), 110 (37), 109 (12), 95 (100), 83 (79), 82 (15), 69 (45), 67 (13), 58 (33), 55 (45), 43 (12), 41 (27), 39 (10).

**MS** [e/m (%): 190 (M<sup>+</sup>, 18), 132 (11), 131 (39), 117 (33), 105 (16), 104 (33), 92 (25), 91 (100), 85 (31), 65 (14).

**IR** (película, cm<sup>-1</sup>): 840w, 885w, 920w, 971w, 1365w, 1377w, 1460m, 1725s, 2700w, 2866m, 2930m, 2952m.

40 **Ejemplo 9: Composición perfumante que contiene el compuesto 5**

Se ha preparado un acorde del tipo caramelo de limón a partir de los siguientes ingredientes

| <b>Ingredientes</b>               | <b>Acorde A</b> | <b>Acorde B</b> |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|
| Timol 10% DPG                     | 5               | 5               |
| Labienoxima 10 % DGP              | 5               | 5               |
| Acetato de citronelilo            | 10              | 10              |
| Alcohol C9                        | 1               | 1               |
| Aldehído hexilcinámico            | 50              | 50              |
| Aldehído C8                       | 5               | 5               |
| Aldehído C9                       | 2               | 2               |
| Beta-pineno                       | 50              | 50              |
| Citronelol 98%                    | 10              | 10              |
| Galaxolida sin PE en MIP          | 100             | 100             |
| M.C.P. hidratado natural          | 1               | 1               |
| Triplal                           | 2               | 2               |
| Etil maltol                       | 2               | 2               |
| Vertenex N2                       | 30              | 30              |
| Citropteno de limón ESS Italia SS | 300             | 300             |
| Lemonile                          | 30              | 30              |
| DPG                               | 397             | 297             |
| <b>Compuesto 5</b>                | <b>0</b>        | <b>100</b>      |

Evaluación: la adición del compuesto 5 da mucha potencia a esta nota de limón, intensificando considerablemente las notas de "limón" y "nitrilo". La molécula también tiene una acción sobre la faceta golosa, acentuándose la nota etil maltol. El mismo efecto se constata en la aplicación alcohólica y champú.

#### 5 Ejemplo 10: Composición perfumante que contiene el compuesto 5

Se ha preparado un acorde de tipo melocotón verde a partir de los siguientes ingredientes:

| <b>Ingredientes</b>     | <b>Acorde A</b> | <b>Acorde B</b> |
|-------------------------|-----------------|-----------------|
| CORPS X24242 1%DPG      | 20              | 20              |
| Melonal M13303          | 1               | 1               |
| Buchu Hoja SS           | 1               | 1               |
| Acetato de etilo        | 80              | 80              |
| Acetato de etil acetilo | 50              | 50              |
| Alcohol feniletílico    | 50              | 50              |
| Aldehído benzoico       | 5               | 5               |
| Aldehído C14            | 40              | 40              |
| Aldehído C19            | 20              | 20              |
| Delta-dodecalactona     | 10              | 10              |
| Damascenona             | 1               | 1               |

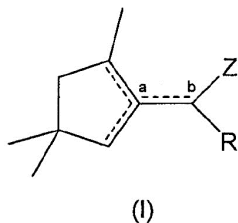
## ES 2 549 914 T3

|                              |          |           |
|------------------------------|----------|-----------|
| Delta-decalactona            | 15       | 15        |
| Gamma-dodecalactona          | 10       | 10        |
| Gamma-decalactona            | 80       | 80        |
| Gamma-valerolactona          | 15       | 15        |
| Hexenol CIS 3                | 80       | 80        |
| Alfa-ionona                  | 4        | 4         |
| Cis jasmona                  | 4        | 4         |
| Linalol                      | 150      | 150       |
| Musc T                       | 150      | 150       |
| Salicilato de cis 3-hexenilo | 80       | 80        |
| Nectarilo                    | 15       | 15        |
| DPG                          | 109      | 49        |
| <b>Compuesto 5</b>           | <b>0</b> | <b>60</b> |

Evaluación: la adición del compuesto 5 aumenta considerablemente la potencia, empuja hacia notas verdes. Varias personas de un panel entrenado tienen la misma opinión: prefieren la composición con el compuesto 5. Esta composición es para oler en aplicación champú.

# REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula (I):



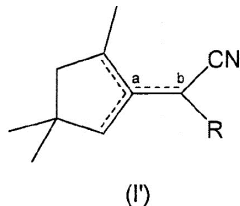
en la que:

- 5 R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un grupo alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>;  
 Z es un grupo CN o CHO; y  
 como máximo está presente uno de los enlaces con líneas discontinuas;

con la condición de que:

- 10 si Z es un grupo CHO y uno de los enlaces con líneas discontinuas está presente, entonces R no es un átomo de hidrógeno, y  
 si el enlace con líneas discontinuas entre los carbonos Ca y Cb está presente, entonces R no es un grupo =CH<sub>2</sub>.

2. Compuesto según la reivindicación 1 que tiene como fórmula general (I'):



15 en la que:

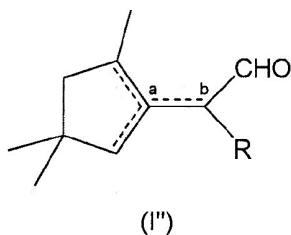
- R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; y  
 como máximo está presente uno de los enlaces con líneas discontinuas;

con la condición de que:

- 20 si el enlace con líneas discontinuas entre los carbonos Ca y Cb está presente, entonces R no es un grupo =CH<sub>2</sub>.

3. Compuesto según la reivindicación 2, en el que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o =CH<sub>2</sub>.

4. Compuesto según la reivindicación 1 que tiene como fórmula general (I''):



en la que:

- 25 R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo =CH<sub>2</sub>; y  
 como máximo está presente uno de los enlaces con líneas discontinuas;

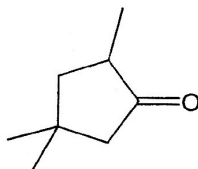
con la condición de que:

si uno de los enlaces con líneas discontinuas está presente, entonces R no es un átomo de hidrógeno, y

si el enlace con líneas discontinuas entre los carbonos Ca y Cb está presente, entonces R no es un grupo =CH<sub>2</sub>.

5 **5.** Compuesto según la reivindicación 4, en el que R es un átomo de hidrógeno, grupo metilo o un grupo =CH<sub>2</sub>.

**6.** Procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (I) caracterizado por que dicho procedimiento comprende una etapa consistente en hacer reaccionar el compuesto de fórmula (A):



(A)

10 con un dietilfosfonodialquilacetoneitrilo de fórmula RCH(CN)PO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> en la que R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo alquenoilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; o

con un cianoacetato de alquilo de fórmula NCCH<sub>2</sub>COOR' en la que R' es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

**7.** Utilización de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como agente o compuesto fragante.

15 **8.** Utilización de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como agente de enmascaramiento de un olor.

**9.** Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, en la que el compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 está en combinación con al menos otro ingrediente aromatizante o perfumante, y/o al menos un disolvente, y/o al menos un adyuvante.

20 **10.** Composición perfumante caracterizada por que comprende un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5.