

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 445**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

A61L 9/01 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

C07C 47/115 (2006.01)

C07C 47/34 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2012 E 12190279 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2589649**

54 Título: **Octahidro-1H-4,7-metano-indeno-5-aldehídos y su uso en composiciones de perfume**

30 Prioridad:

02.11.2011 US 201113287594

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

26.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NARULA, ANUBHAV P.S.;
LASOME, JAMES ANTHONY;
WEISS, RICHARD A. y
MONTELEONE, MICHAEL G.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 557 445 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

Octahidro-1H-4,7-metano-indeno-5-aldehídos y su uso en composiciones de perfume

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a nuevas entidades químicas y a la incorporación y uso de las nuevas entidades químicas como materiales de fragancia.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

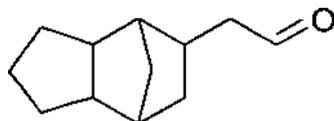
10 En la industria de las fragancias existe una necesidad constante de proporcionar nuevos productos químicos para dar a los perfumistas y otras personas la posibilidad de crear nuevas fragancias para perfumes, colonias y productos de cuidado personal. Los expertos en la técnica apreciarán cómo las pequeñas diferencias en las estructuras químicas pueden dar como resultado diferencias inesperadas y significativas en las notas y características de las moléculas hedónicas de olor. Estas variaciones permiten a los perfumistas y otras personas aplicar nuevos compuestos en la creación de fragancias nuevas con un resultado único y diferenciador.

15 Por ejemplo, es bien conocido que los análogos tales como aldehídos y derivados de aldehídos pueden poseer propiedades olfativas únicas y distintas. El 3,7-dimetil-6-octenal (citronelal), por ejemplo, posee aroma cítrico, verde, afrutado, y rosa se ha usado ampliamente tanto en fragancias como en sabores. Sin embargo, su derivado cetona 4,8-dimetil-7-nonen-2-ona, aunque se describe que tiene un olor rosáceo de coco desde los años 70, no es adecuado para su uso en fragancias o sabores debido a propiedades no deseadas adicionales tales como graso, raspón y débil [Sethi, *et al.*, 22(4): 225-228 (1978)]. Por tanto, la identificación de productos químicos de fragancia deseables sigue planteando retos difíciles y la predicción de olores sigue siendo empírica en la naturaleza.

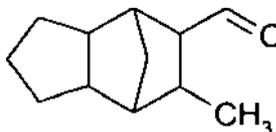
SUMARIO DE LA INVENCION

20 La presente invención proporciona productos químicos novedosos, y el uso de los productos químicos para potenciar la fragancia de perfumes, aguas de tocador, colonias, productos personales y similares. Además, la presente invención se refiere al uso de productos químicos novedosos para potenciar la fragancia de perfumes, aguas de tocador, colonias, productos personales y similares.

25 Más específicamente, la presente invención se refiere a octahidro-1H-4,7-metano-indeno-5-aldehídos novedosos representados por las fórmulas expuestas a continuación:



Fórmula I



Fórmula II

en las que la fórmula I representa octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído; y la fórmula II representa octahidro-6-metil-4,7-metano-1H-indeno-5-carboxaldehído.

30 Otro modo de realización de la invención se refiere a una formulación de fragancia que comprende un compuesto octahidro-1H-4,7-metano-indeno-5-aldehído proporcionado anteriormente o una mezcla del mismo.

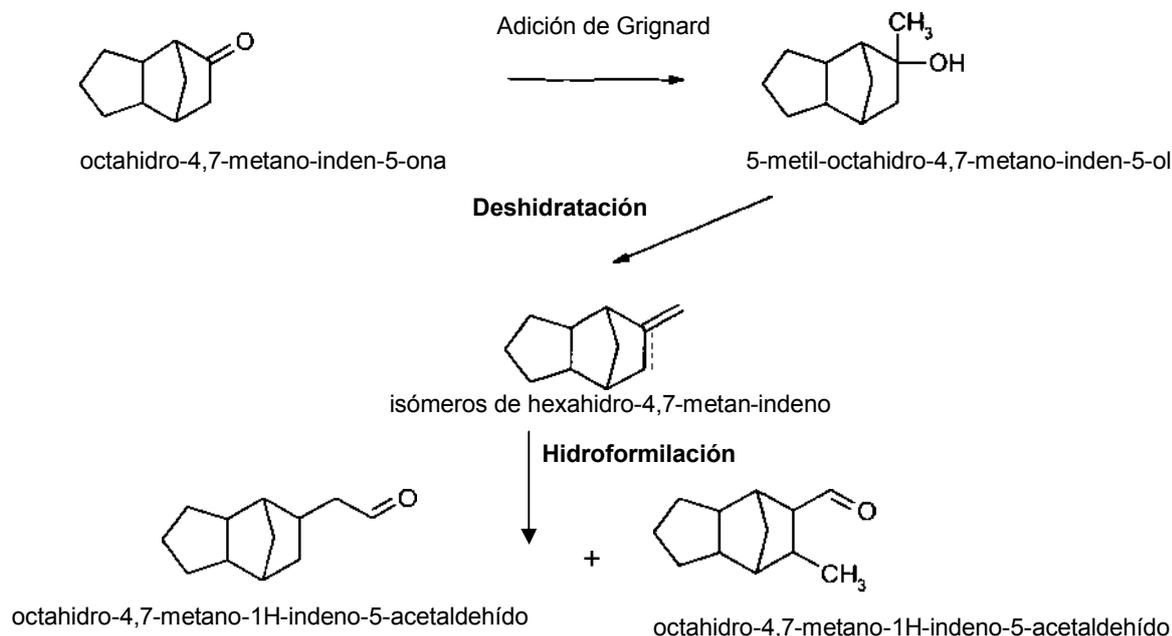
Otro modo de realización de la invención se refiere a un procedimiento para la potenciación de una composición de perfume incorporando una cantidad olfativa aceptable de un compuesto octahidro-1H-4,7-metano-indeno-5-aldehído proporcionado anteriormente o una mezcla del mismo.

35 Estos y otros modos de realización de la presente invención resultarán evidentes al leer la siguiente memoria descriptiva.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los expertos en la técnica apreciarán que la fórmula I anterior representa octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído; y la fórmula II anterior representa octahidro-6-metil-4,7-metano-1H-indeno-5-carboxaldehído.

40 Los compuestos de la presente invención se pueden preparar a partir de octahidro-4,7-metano-indeno-5-ona de acuerdo con el esquema de reacción a continuación, del que sus detalles se especifican en los ejemplos. Los materiales se adquirieron de Aldrich Chemical Company a menos que se indique de otro modo.



5 Los expertos en la t3cnica reconocer3n que la mezcla de producto obtenida como se describe anteriormente se puede separar usando t3cnicas conocidas por los expertos en la t3cnica.

Las t3cnicas adecuadas incluyen, por ejemplo, destilaci3n y cromatograf3a tal como cromatograf3a de l3quidos de alto rendimiento, denominada HPLC, en particular, cromatograf3a en gel de s3lice y retenci3n en cromatograf3a de gases conocida como retenci3n en CG. Adem3s, los productos comerciales se ofrecen mayormente como mezclas is3meras.

Los expertos en la t3cnica reconocer3n adem3s que algunos de los compuestos de la presente invenci3n tienen una serie de centros quirales, de modo que proporcionan numerosos is3meros de los compuestos reivindicados. En el presente documento se pretende que los compuestos descritos en el presente documento incluyan mezclas is3meras de dichos compuestos, as3 como los is3meros que se pueden separar usando t3cnicas conocidas por los expertos en la t3cnica como se describe anteriormente.

El uso de los compuestos de la presente invenci3n es ampliamente aplicable en los productos de perfumer3a actuales, incluyendo la preparaci3n de perfumes y colonias, el perfumado de productos de cuidado personal tales como jabones, geles de ducha y productos de cuidado del cabello, productos para el cuidado de los tejidos, ambientadores y preparaciones cosm3ticas. La presente invenci3n tambi3n se puede usar para perfumar agentes de limpieza, tales como, pero sin limitarse a, detergentes, materiales de lavavajillas, composiciones para fregar, limpiacristales y similares.

En estas preparaciones, los compuestos de la presente invenci3n se pueden usar solos o en combinaci3n con otras composiciones perfumantes, disolventes, adyuvantes y similares. La naturaleza y variedad de los otros ingredientes que tambi3n se pueden emplear son bien conocidas por los expertos en la t3cnica.

25 En la presente invenci3n se pueden emplear muchos tipos de fragancias, siendo la 3nica limitaci3n la compatibilidad con los otros componentes que se empleen. Las fragancias adecuadas incluyen, pero sin limitaci3n, frutos tales como almendra, manzana, cereza, uva, pera, pi3a, naranja, fresa, frambuesa; almizcle, aromas florales tales como de tipo lavanda, de tipo rosa, de tipo lirio, de tipo clavel. Otros aromas agradables incluyen aromas herbales y forestales obtenidos de pino, abeto y otros olores del bosque. Las fragancias tambi3n se pueden derivar de diversos aceites, tales como aceites esenciales, o de materiales vegetales tales como menta piperita, hierbabuena y similares.

35 En la patente de los EE. UU. N.º 4.534.891 se proporciona una lista de fragancias adecuadas, de la que su contenido se incorpora por referencia como se expone en su totalidad. Otra fuente de fragancias adecuadas se encuentra en Perfumes, Cosmetics and Soaps. Segunda edici3n, editado por W. A. Poucher, 1959. Entre las fragancias proporcionadas en este tratado se encuentran la goma ar3biga, casia, s3ndalo, ciclamen, helecho, gardenia, espino, heliotropo, madreSelva, jacinto, jazm3n, lila, lirio, magnolia, mimosa, narciso, heno reci3n cortado, azahar, orqu3dea, reseda, guisante de olor, trifulio, nardo 3ndico, vainilla, violeta, alhel3 y similares.

Los compuestos de la presente invenci3n se pueden usar en combinaci3n con un compuesto de fragancia complementario. El t3rmino "compuesto de fragancia complementario" 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 alilamilo), 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 (Bomafix), 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona (Cashmeran), trimetilciclopentenilmetiloxabiciclooctano (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), propionato 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 Damascone), 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanonitrilo (Fleuranyl), 3-(O/P-etilfenil)-2,2-dimetilpropionaldehído (Floralozone), tetrahidro-4-metil-2-(2-metilpropil)-2H-piran-4-ol (Floriffol), 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8-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 (Hexalon), (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-naftalenil)-etan-1-ona (Iso E Super), 3-oxo-2-pentilciclopentanoacetato de metilo (Kharismal), 2,2,4-trimetil-4-fenil-butanenitrilo (Khusinil), 3,4,5,6,6-pentametilhept-3-en-2-ona (Koavone), 3/4-(4-hidroxi-4-metil-pentil)-ciclohexeno-1-carboxaldehído (Lyril), 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 (Ocimene), orto-toliletanol (Peomosa), 3-metil-5-fenilpentanol (Fenoxanol), 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)-ciclohex-3-eno-1-carboxaldehído (Precyclemone B), 4-metil-8-metileno-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), Terpeneol, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído (Triplal), decahidro-2,6,6,7,8,8-hexametil-2H-indeno[4,5-B]furano (Trisamber), acetato de 2-terc-butilciclohexilo (Verdox), acetato de 4-terc-butilciclohexilo (Vertenex), acetilcedreno (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" quieren decir lo mismo y se refieren a una composición para el consumidor que es una mezcla de compuestos incluyendo, 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 deseada. La formulación de fragancia de la presente invención es una composición para el consumidor 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 como se define anteriormente.

El término "producto de fragancia" quiere decir un producto para el consumidor que añade una fragancia o enmascara un mal olor. Los productos de fragancia pueden incluir, por ejemplo, perfumes, colonias, productos de cuidado personal tales como jabones, geles de ducha y productos de cuidado del cabello, productos para telas, ambientadores, preparaciones cosméticas y agentes de limpieza con perfume tales como detergentes, materiales de lavavajillas, composiciones para fregar y limpiacristales. El producto de fragancia de la presente invención es un producto para el consumidor 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 como se define anteriormente.

El término "mejorar" en la expresión "mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia" se entiende que quiere decir elevar la formulación de fragancia a un carácter más deseable. El término "potenciar" se entiende que quiere decir hacer que la formulación de fragancia sea de mayor eficacia o proporcionar a la formulación de fragancia una mejora en el carácter. El término "modificar" se entiende que quiere decir proporcionar a la formulación de fragancia un cambio en el carácter.

Cantidad olfativa aceptable se entiende que quiere decir la cantidad del compuesto en las composiciones de perfume que el componente individual contribuirá 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 ingredientes de fragancia. Por tanto, los compuestos de la invención se pueden usar para alterar las características de aroma de la composición de perfume, o modificando la reacción olfativa contribuida por otro ingrediente en la composición. La cantidad variará dependiendo de muchos factores, incluyendo otros ingredientes, sus cantidades relativas y el efecto que se desea.

La cantidad de los compuestos de la presente invención empleados en una formulación de fragancia varía de desde aproximadamente el 0,005 hasta aproximadamente el 70 por ciento en peso, preferentemente desde el 0,005 hasta aproximadamente el 50 por ciento en peso, más preferentemente desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 25 por ciento en peso y aún más preferentemente, desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso. Los expertos en la técnica podrán emplear la cantidad deseada para proporcionar el efecto y la intensidad de fragancia deseados. Además de los compuestos de la presente invención, también se pueden usar otros materiales junto con la formulación de fragancia. También se pueden emplear

materiales bien conocidos tales como tensioactivos, emulsionantes, polímeros para encapsular la fragancia, sin alejarse del alcance de la presente invención.

Cuando se usa en una formulación de fragancia, este ingrediente proporciona notas afrutadas, dulces y amaderadas que hacen que la formulación de fragancia sea más deseable y apreciable y añaden la percepción de valor. Las cualidades de olor descubiertas en este material ayudan a embellecer y potenciar el acorde terminado así como a la mejora de los otros materiales en la fragancia. También existe el lado afrutado del mismo que se encuentra en la actualidad en muchas fragancias lo que resulta estar muy de moda, en especial para los consumidores más jóvenes.

Se proporcionan los siguientes modos de realización como específicos de la presente invención. Otras modificaciones de la presente invención resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. Se entiende que dichas modificaciones están dentro del alcance de la presente invención. Como se usa en el presente documento, todos los porcentajes son porcentajes en peso a menos que se indique de otro modo, ppm se entiende que quiere decir partes por millón, l se entiende que es litro, ml se entiende que es mililitro, g se entiende que es gramo, mol se entiende que es mol, M se entiende que es moles por litro, mmHg son milímetros (mm) de mercurio (Hg) y psig se entiende que es libra-fuerza por pulgada cuadrada manométrica. Como se usa en los ejemplos, se entiende que IFF quiere decir International Flavors & Fragrances Inc., Nueva York, NY, EE. UU.

EJEMPLO I



octahidro-4,7-metano-inden-5-ona

5-metil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol

Preparación de 5-metil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol por adición de Grignard: Se cargó un matraz de 3 bocas de 5 l secado a la llama equipado con un agitador mecánico, un condensador de embudo de adición y un termopar, con bromuro de metilmagnesio (MeMgBr) en tetrahidrofurano (THF) (3 M, 1,6 l) en nitrógeno. Se enfrió la temperatura hasta y se mantuvo a 15-20 °C externo usando un baño de enfriamiento con alcohol isopropílico (IPA) externo. Se suministró octahidro-4,7-metano-inden-5-ona (649 g, 4,32 mol) durante 3-4 horas. Se dejó que la temperatura de reacción aumentara a 25-30 °C y se mantuvo a 30 °C durante otra hora. Posteriormente se desactivó la mezcla de reacción con ácido acético (HOAc) (279 g, 4,5 mol) y hielo. Se separó la capa orgánica para proporcionar el producto en bruto 5-metil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (650 g, 90 % rendimiento).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 2,58 ppm (q, 1H, J = 8,52 Hz), 1,82-1,94 ppm (m, 4H), 1,77 ppm (s, 1H), 1,74 ppm (s, 1H), 1,63-1,69 ppm (m, 1H), 1,60 ppm (d, 1H, J = 12,73 Hz, de d, J = 4,68 Hz), 1,39 ppm (d, 1H, J = 10,75 Hz, de t, J = 1,58 Hz), 1,32 ppm (s, 3H), 1,17-1,30 ppm (m, 2H), 1,11 ppm (d, 1H, J = 12,73 Hz, de d, J = 3,33 Hz), 0,87-1,00 ppm (m, 2H).

EJEMPLO II

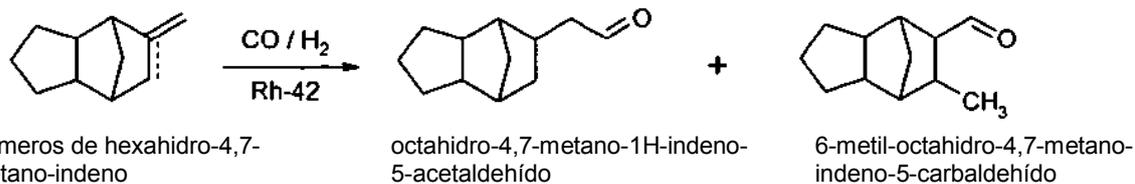


5-metil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol

isómeros de hexahidro-4,7-metano-indeno

Preparación de isómeros de hexahidro-4,7-metano-indeno por deshidratación: Se cargó un matraz de una boca de 5 l equipado con un agitador mecánico, una manta calefactora, un condensador, una trampa Bidwell y un termopar, con 5-metil-octahidro-4,7-metano-inden-5-ol (650 g, 3,9 mol, sintetizado como antes en el ejemplo 1). Se calentó la reacción hasta 105-110 °C y se destiló el disolvente THF de la etapa del ejemplo 1. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción por debajo de 40 °C. Se añadieron ácido *p*-toluensulfónico (PTSA) (13 g, 2 %) y tolueno (400 ml) en una porción. A continuación, se calentó la mezcla de reacción a reflujo (~120-135 °C) y se eliminó el agua por medio de la trampa Bidwell. Se envejeció la reacción durante ~25-30 horas hasta que no se azeotropó más agua. Se desactivó la mezcla de reacción resultante con agua (500 ml), se lavó con carbonato de sodio (Na_2CO_3) (2 %, 400 ml), y a continuación, se transfirió a un matraz de destilación de 5 l para destilarse en una unidad de precipitación para proporcionar los isómeros de hexahidro-4,7-metano-indeno (533 g, rendimiento de un 92 %), que representan una mezcla de 5-metileno-octahidro-4,7-metano-indeno y 5-metil-2,3,3a,4,7,7a-hexahidro-1H-4,7-metano-indeno con un punto de ebullición de 130 °C a una presión de 80 mmHg.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 4,82 ppm (s, 1H), 4,56 ppm (s, 1H), 2,42 ppm (s, 1H), 2,09-2,15 ppm (m, 1H), 2,07 ppm (s, 1H), 1,77-1,95 ppm (m, 5H), 1,62-1,70 ppm (m, 1H), 1,44 ppm (d, 1H, J = 10,00 Hz), 1,15-1,26 ppm (m, 1H), 1,11 ppm (d, 1H, J = 10,10 Hz), 0,90-1,00 ppm (m, 2H)

EJEMPLO III**Preparación de octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído (fórmula I) y 6-metil-octahidro-4,7-metano-indeno-5-carbaldehído (fórmula II) por hidroformilación:**

Se cargó una Zipper Clave de 4 l con los isómeros hexahidro-4,7-metano-indeno (533 g, 3,6 mol, sintetizados como antes en el ejemplo II) e hidrurocarbonilo tris(trifenilfosfina)rodio(I) (Rh-42, comercialmente disponible de Johnson Matthey Catalysts, EE. UU.). Se purgó la Zipper Clave y se ventiló tres veces con nitrógeno seguido de tres veces con una mezcla de Syngas de monóxido de carbono e hidrógeno (50:50 por volumen). Posteriormente se presurizó la Zipper Clave hasta 300 psig (2,07 MPa) con Syngas y se calentó a 120 °C. El análisis de cromatografía gas-líquido (GLC) de una alícuota de reacción indicó la finalización de la reacción después de ~2,5 horas. A continuación, se ventiló la mezcla de reacción y se purgó tres veces con nitrógeno para proporcionar un producto en bruto, que se destiló para proporcionar una mezcla 9:1 de octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído (508,5 g) y 6-metil-octahidro-4,7-metano-indeno-5-carbaldehído (56,5 g) (rendimiento total de un 88 %), que se separaron y se determinaron por análisis de CG y RMN.

El octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 9,76 ppm (t, ~33 % de 1H, $J=2,1$ Hz), 9,73 ppm (t, ~66 % de 1H, $J=2,1$ Hz), 0,85-2,52 (m, 16,66 H), 0,57 ppm (m, ~33 % de 1H).

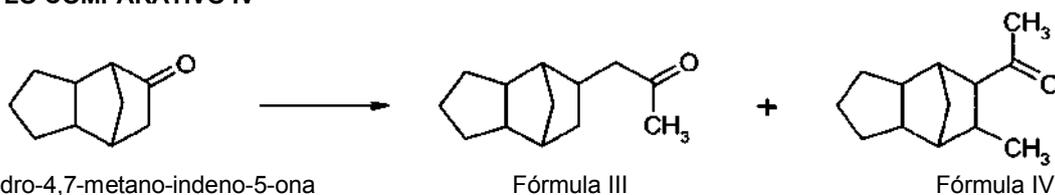
El octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído se describió como con notas floral y muguete.

El 6-metil-octahidro-4,7-metano-indeno-5-carbaldehído tiene las siguientes características espectrales de RMN:

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 9,65 ppm (d, 1H, $J=2,0$ Hz), 1,01 ppm (d, 3H, $J=7,0$ Hz), 0,90-2,25 ppm (m, 14H).

El 6-metil-octahidro-4,7-metano-indeno-5-carbaldehído se describió como con una nota aldehídica.

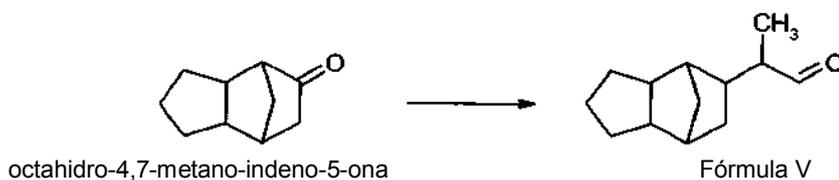
Además, se evaluó la mezcla de octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído y 6-metil-octahidro-4,7-metano-indeno-5-carbaldehído (sintetizados como antes) y se describió como con notas floral, muguete, aldehídica, verde, fresa, dulce y ligeramente amaderada.

EJEMPLO COMPARATIVO IV

Preparación de 1-(octahidro-4,7-metano-inden-5-il), propan-2-ona (fórmula III) y 1-(6-metil-octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-etanona (fórmula IV): 1-(Octahidro-4,7-metano-inden-5-il), propan-2-ona y 1-(6-metil-octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-etanona de las estructuras anteriores se prepararon de forma similar de acuerdo con los Ejemplos I-III.

RMN de ^1H (CDCl_3 400 MHz): 2,16-2,52 ppm (m, 2H), 2,11-2,16 ppm (3s, 3H), 1,58- 2,06 ppm (m, 8H), 0,47-1,47 ppm (m, 7H).

La mezcla de 1-(octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-propan-2-ona y 1-(6-metil-octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-etanona se describió como con notas floral, afrutada, amaderada, pero débil con carácter metálico adicional.

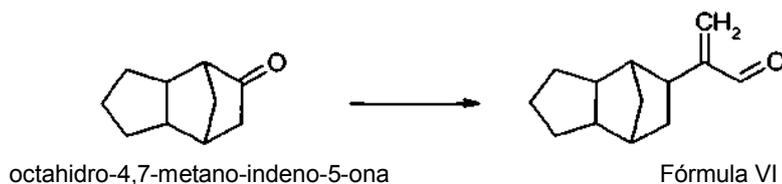
EJEMPLO COMPARATIVO V

Preparación de 2-(octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-propionaldehído (fórmula V): 2-(Octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-propionaldehído se preparó de forma similar de acuerdo con los Ejemplos I-III.

5 RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 9,60-9,65 ppm (m, ~30 % de 1H), 9,57 ppm (d, ~35 % de 1H, $J = 3,75$ Hz), 9,54 ppm (d, ~35 % de 1H, $J = 3,10$ ppm), 2,03-2,30 ppm (m, 1H), 1,91-2,03 ppm (m, 2H), 1,68-1,90 ppm (m, 5H), 1,56-1,67 ppm (m, 1H), 1,12-1,49 (m, 4H), 0,66-1,11 ppm (m, 6H).

El 2-(Octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-propionaldehído se describió con notas fuerte, pomelo y sulfúrica ofensiva.

EJEMPLO COMPARATIVO VI

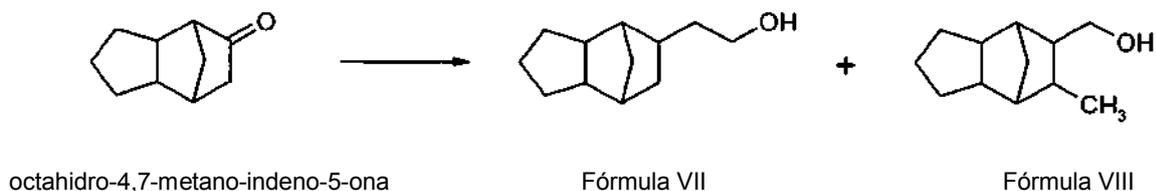


Preparación de 2-(octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-propenal (Estructura VI): 2-(Octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-propenal se preparó de forma similar de acuerdo con los Ejemplos I-III.

10 RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 9,56 ppm (s, ~36 % de 1H), 9,53 ppm (s, ~64 % de 1H), 6,20 ppm (s, ~36 % de 1H), 6,18 ppm (s, ~64 % de 1H), 6,09 ppm (s, ~36 % de 1H), 5,93 ppm (s, ~64 % de 1H), 2,92-2,96 ppm (m, ~36 % de 1H), 2,43 ppm (s, ~64 % de 1H), 1,46-2,25 ppm (m, 6H), 0,86-1,41 ppm (m, 8H).

2-(Octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-propenal se describió con notas débil, grasa y verde.

EJEMPLO COMPARATIVO VII



15 **Preparación de 2-(octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-etanol (fórmula VII) y (6-metil-octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-metanol (fórmula VIII):** 2-(Octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-etanol y (6-metil-octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-metanol se prepararon de forma similar de acuerdo con los Ejemplos I-III con hidrogenación adicional.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 3,63 ppm (t, ~89 % de 2H, $J = 7,00$ Hz), 3,38-3,48 ppm (m, ~11 % de 2H), 1,66-2,20 ppm (m, 7H), 1,51-1,65 ppm (m, 2H), 1,30-1,50 ppm (m, 3H), 0,53-1,28 ppm (m, 6H).

20 La mezcla de 2-(octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-etanol y (6-metil-octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-metanol se describió con notas muy débil y amaderada.

EJEMPLO COMPARATIVO VIII



Preparación de 1-(octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-propan-2-ol (fórmula IX): 1-(Octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-propan-2-ol se preparó de forma similar de acuerdo con los Ejemplos I-III con hidrogenación adicional.

25 RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 3,74-3,86 ppm (m, ~89 % de 1H), 3,41-3,56 ppm (m, ~11 % de 1H), 1,25-2,18 ppm (m, 12H), 1,07-1,24 ppm (m, 5H), 0,50-1,06 ppm (m, 4H).

1-(Octahidro-4,7-metano-inden-5-il)-propan-2-ol se describió con notas muy débil, verde, floral y afrutada con carácter áspero adicional.

EJEMPLO IX

Las fórmulas de fragancia ejemplificadas como sigue demostró que la adición de la mezcla de octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído y 6-metil-octahidro-4,7metano-indeno-5-carbaldehído (sintetizado como antes) proporcionó notas floral, muguete, aldehydica, verde, fresa, dulce y ligeramente amaderada a la fórmula de fragancia:

5

Ingrediente	Partes (gramos)	Partes (gramos)
ALD C-10 PRG STABILIFF	0,208	0,208
PATCHOULI OIL LIGHT BLO	2,079	2,079
DIHYDRO SEVENIFF	10,395	10,395
ALLYL AMYL GLYCOLATE PRG BHT	0,520	0,520
DAMASCONE DELTA BHT	0,104	0,104
GALAXOLIDE 50 PCT BENZ SAL	5,198	5,198
CLOVE LEAF OIL RECT BLO	0,208	0,208
POLYSANTOL (ELINCS)	1,040	1,040
KOAVONE	5,198	5,198
CYCLACET PRG	10,395	10,395
ISO CYCLEMONE E BHT	10,395	10,395
GRAPEFRUIT OIL RECT	2,079	2,079
NEBULONE (ELINCS)	5,198	5,198
PERANAT	0,520	0,520
POIRENATE (ELINCS)	0,520	0,520
VERDOX	1,040	1,040
BENZ ACET PRG	2,079	2,079
VERIDIAN	1,040	1,040
VANILLIN PRG	0,208	0,208
LAVANDIN GROSSO OIL LMR	3,119	3,119
LIMONENE VAH "PFG" BHT	2,079	2,079
VERTOFIX COEUR	5,198	5,198
GALAXOLIDE SUPER 50 PCT IPM	5,198	5,198
VERTENEX HC	5,198	5,198
FÓRMULA I / FÓRMULA II	5,198	—
Dipropilenglicol	—	5,198
CYCLAAL TOCO	15,198	15,198
METH DH JASMONATE BHT	10,395	10,395
Total	110,007	110,007

EJEMPLO X

Las diferencias en los perfiles de olor de octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído (fórmula I) y 6-metil-octahidro-4,7-metano-indeno-5-carbaldehído (fórmula II) y sus análogos (fórmulas III-IX) se enumeran a continuación:

10

Compuestos	Perfiles de olor
Fórmula I y fórmula II	Floral, muguete, aldehídico, verde, fresa, dulce y ligeramente amaderado
Fórmula III y fórmula IV	Floral, afrutado, amaderado, débil y metálico
Fórmula V	Fuerte, pomelo y sulfúrico ofensivo
Fórmula VI	Débil, graso y verde
Fórmula VII y fórmula VIII	Muy débil y amaderado
Fórmula IX	Muy débil, verde, floral, afrutado y áspero

La evaluación anterior demostró que la mezcla de la fórmula I y la fórmula II presentaron propiedades altamente deseables, que están ausentes en los análogos de estructuras similares. Las propiedades ventajosas y distintivas de la fórmula I y la fórmula II son inesperadas y no se habrían predicho.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto seleccionado del grupo que consiste en octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído, octahidro-6-metil-4,7-metano-1H-indeno-5-carboxaldehído, y una mezcla de los mismos.
- 5 2. El compuesto de la reivindicación 1 es la mezcla de octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído y octahidro-6-metil-4,7-metano-1H-indeno-5-carboxaldehído.
3. Una formulación de fragancia que contiene una cantidad olfativa aceptable de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído, octahidro-6-metil-4,7-metano-1H-indeno-5-carboxaldehído, y una mezcla de los mismos.
- 10 4. La formulación de fragancia de la reivindicación 3, en la que el compuesto es la mezcla de octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído y octahidro-6-metil-4,7-metano-1H-indeno-5-carboxaldehído.
5. La formulación de fragancia de la reivindicación 3 o la reivindicación 4, que comprende además un producto seleccionado del grupo que consiste en un perfume, una colonia, agua de tocador, un producto cosmético, un producto de cuidado personal, un producto para el cuidado de los tejidos, un producto de limpieza y un ambientador.
- 15 6. La formulación de fragancia de la reivindicación 5, en la que el producto de limpieza se selecciona del grupo que consiste en un detergente, una composición de lavavajillas, un compuesto para fregar y un limpiacristales.
7. La formulación de fragancia de la reivindicación 3 o la reivindicación 4 o la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en la que la cantidad olfativa aceptable es de aproximadamente un 0,005 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 20 8. La formulación de fragancia de la reivindicación 3 o la reivindicación 4 o la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en la que la cantidad olfativa aceptable es de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 25 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
9. La formulación de fragancia de la reivindicación 3 o la reivindicación 4 o la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en la que la cantidad olfativa aceptable es de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 25 10. Un procedimiento de mejora, potenciación o modificación de una formulación de fragancia a través de la adición de una cantidad olfativa aceptable de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído, octahidro-6-metil-4,7-metano-1H-indeno-5-carboxaldehído, y una mezcla de los mismos.
- 30 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el compuesto es la mezcla de octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído y octahidro-6-metil-4,7-metano-1H-indeno-5-carboxaldehído.
12. El procedimiento de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que la cantidad olfativa aceptable es de aproximadamente un 0,005 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 35 13. El procedimiento de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que la cantidad olfativa aceptable es de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 25 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
14. El procedimiento de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que la cantidad olfativa aceptable es de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 40 15. Un producto de fragancia que comprende el compuesto de la reivindicación 1, preferentemente en el que el compuesto de la reivindicación 1 es la mezcla de octahidro-4,7-metano-1H-indeno-5-acetaldehído y octahidro-6-metil-4,7-metano-1H-indeno-5-carboxaldehído.