

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 727**

51 Int. Cl.:

C07C 35/34 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

C12P 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2011 E 11728628 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2588436**

54 Título: **1-Hidroxi-octahidroazulenos como fragancias**

30 Prioridad:

29.06.2010 EP 10167739

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

21.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHILLING, BORIS;
GRANIER, THIERRY y
LOCHER, ESTHER**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 574 727 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

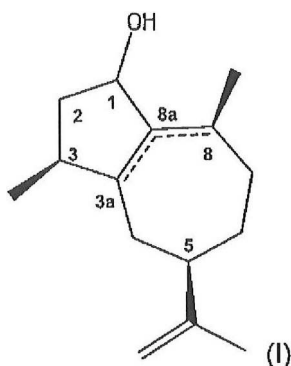
1-Hidroxi-octahidroazulenos como fragancias

5 La presente invención se refiere a (3*S*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-octahidroazulen-1-oles, según la fórmula (I), y a su utilización como ingredientes de fragancia o sabor. La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para su producción y a productos de consumo que los comprenden.

10 En la industria de los sabores y las fragancias existe una demanda constante de compuestos que posean propiedades olfativas únicas, en particular notas de olor floral, amaderado. Dichos compuestos extienden la paleta del perfumista y dan lugar a una mayor diversidad de productos para los consumidores.

Actualmente, los presentes inventores han encontrado una nueva clase de derivados del octahidroazulenol que poseen características de olor floral y amaderado muy fuertes.

15 Por consiguiente, en un primer aspecto, se da a conocer la utilización como sabor o fragancia de un compuesto de fórmula (I)



20 en la que la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un doble enlace y la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8a y C-8 representa un enlace simple; o la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8 y C-8a representa un doble enlace y la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un enlace simple, y C-3a tiene configuración (S).

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

35 Tal como se utiliza en el presente documento, "composición de sabor/fragancia" significa cualquier composición que comprende, como mínimo, un compuesto de fórmula (I) y un material de base, por ejemplo, un diluyente utilizado de forma convencional junto con sabores/sustancias odorantes, tales como dipropilenglicol (DPG), miristato de isopropilo (IPM), citrato de trietilo (TEC), alcohol (por ejemplo, etanol), propilenglicol (PG), triacetina, y alcohol bencílico, y/o un sabor o una sustancia odorante conocidos.

40 La siguiente lista comprende ejemplos de moléculas odorantes conocidas, que pueden combinarse con los compuestos de fórmula (I):

45 - aceites esenciales y extractos, por ejemplo, castóreo, aceite de raíz del costo, absoluto de musgo de roble, aceite de geranio, absoluto de musgo de árbol, aceite de albahaca, aceites de frutas, tales como aceite de bergamota y aceite de mandarina, esencia de mirto, aceite de palmarosa, aceite de pachulí, aceite de petitgrain, aceite de jazmín, aceite de rosa, aceite de sándalo, aceite de ajeno, aceite de lavanda o aceite de ylang-ylang;

50 - alcoholes, por ejemplo, alcohol cinámico, cis-3-hexenol, citronelol, Ebanol[®] (3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-2-ol), eugenol, farnesol, geraniol, Super Muguet[®] (6-etil-3-metil-5(6)-octen-1-ol), linalool, mentol, nerol, alcohol feniletílico, rodinol, Sandalore[®] (5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentil)-3-metilpentan-2-ol), terpineol o Timberol[®];

- aldehídos y cetonas, por ejemplo, Azurone[®] (7-(3-metilbutil)-1,5-benzodioxepin-3-ona), anisaldehído, α-amilcinamaldehído, Georgywood[®] (2-acetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,2,8,8-tetrametilnaftaleno), hidroxicitronelal, Iso

E[®] Super, Isoraldeine[®], Hedione[®], Lilial[®], maltol, metilcedrilcetona, metilionona, rotundona, verbenona o vainillina;

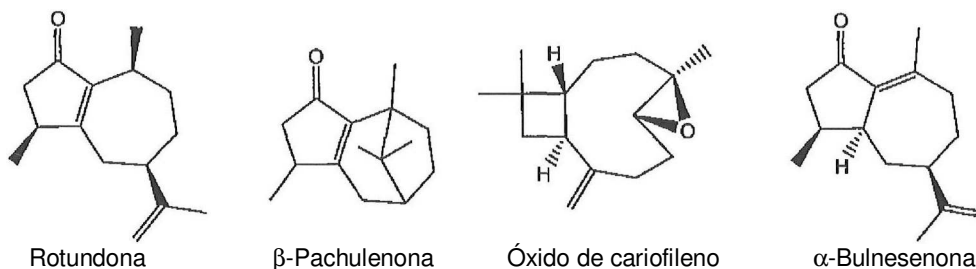
- éteres y acetales, por ejemplo, Ambrox[®], geranil metil éter, óxido de rosa o Spirambrene[®] ((1*R*,3*S*,6*S*) rel-2',2',3,7,7-pentametil-espiro[biciclo[4.1.0]heptano-2,5'-[1,3] dioxano]);

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

- macrociclos, por ejemplo, ambrettolide, brasilato de etileno o Exaltolide[®];

- heterociclos, por ejemplo, isobutilquinolina.

Aunque que los compuestos de fórmula (I) poseen una característica organoléptica muy agradable en sí mismos, son especialmente adecuados cuando se combinan con un compuesto seleccionado entre (3*S*,5*R*,8*S*)-3,4,5,6,7,8-hexahidro-3,8-dimetil-5-(1-metiletenil)-1(2*H*)-azulenona (rotundona); 3,4,5,6,7,8-hexahidro-3,8,9,9-tetrametil-5,8-metanoazulen-1(2*H*)-ona (también conocido como 1,4,5,6,7,8-hexahidro-1,4,9,9-tetrametil-4,7-metanoazulen-3(2*H*)-ona, o β -pachulenona) y sus correspondientes alcoholes (1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,4,9,9-tetrametil-4,7-metanoazulen-3(2*H*)-oles); óxido de cariofileno ((1*R*,4*R*,6*R*,10*S*)-4,12,12-trimetil-9-metilen-5-oxatriciclo [8.2.0.04,6]dodecano); y [3*S*-(3 α ,3 α , β ,5 α)]-3,3a,4,5,6,7-hexahidro-3,8-dimetil-5-(1-metiletenil)-1(2*H*)-azulenona (también conocida como (3*S*,3*aS*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-3,3a,4,5,6,7-hexahidroazulen-1(2*H*)-ona y que se describe a continuación como α -bulnesenona).



Los compuestos según la fórmula (I) se pueden utilizar en una amplia gama de aplicaciones de fragancia, por ejemplo, en cualquier sector de perfumería fina y funcional, tal como de perfumes, productos ambientadores, productos del hogar, productos para el lavado de la ropa, productos para el cuidado corporal y cosméticos. Los compuestos se pueden utilizar en cantidades muy variables, dependiendo de la aplicación específica y de la naturaleza y cantidad de otros ingredientes odorantes. La proporción es, típicamente, del 0,001 al 20 por ciento en peso de la aplicación. En una realización, los compuestos de la presente invención se pueden utilizar en un suavizante de tejidos en una cantidad del 0,01 al 5 por ciento en peso. En otra realización, los compuestos de la presente invención se pueden utilizar en perfumería fina en cantidades desde el 0,005 hasta el 10 por ciento en peso (por ejemplo, de hasta el 2 por ciento en peso), más preferentemente entre el 0,01 y el 5 por ciento en peso. Sin embargo, estos valores se dan sólo a modo de ejemplo, puesto que el perfumista experimentado también puede conseguir efectos o puede crear nuevos acordes con concentraciones inferiores o superiores.

En otra realización, los compuestos de fórmula (I) también se pueden utilizar como ingrediente de sabor en una amplia gama de aplicaciones de sabor, incluyendo bebidas alcohólicas y no alcohólicas, por ejemplo tés, postres lácteos helados, productos de confitería y pastelería, gelatinas, pudines, carne y productos cárnicos, y tabaco. Los compuestos de fórmula (I) también se pueden utilizar como ingrediente de sabor para las composiciones de sabor, por ejemplo, en sabores de uva, sabores de ciruela, sabores de frutas secas, sabores de bayas rojas, tales como sabores de frambuesa, mora o grosella. También se pueden utilizar como potenciadores del sabor, por ejemplo, en sabores de pimienta, jengibre, albahaca, romero, cardamomo, nuez moscada, canela, menta, uva (tal como uva shiraz), enebro y pomelo.

Cuando se utiliza en aplicaciones de sabor, los compuestos de la presente invención pueden estar presentes en cantidades que varían de 0,01 ppb (10^{-11}) a 10 ppb (10^{-8}) en peso basados en el producto de consumo, más preferentemente de 0,1 ppb (10^{-10}) a 1 ppb (10^{-9}) en peso. Sin embargo, estos valores no deben ser limitantes en la presente invención, ya que el diseñador de sabores experimentado también puede conseguir efectos o puede crear nuevos acordes con concentraciones inferiores o superiores.

Los compuestos, tal como se ha descrito anteriormente, se pueden utilizar en una base de producto de consumo simplemente mezclando directamente, como mínimo, un compuesto de fórmula (I), o una composición con la base de producto de consumo, o pueden, en una etapa anterior, ser atrapados con un material de atrapamiento, por ejemplo, polímeros, cápsulas, microcápsulas y nanocápsulas, liposomas, formadores de película, absorbentes tales como carbono o zeolitas, oligosacáridos cíclicos y mezclas de los mismos. Los compuestos de fórmula (I) pueden ser disueltos o dispersados en un material portador, tal como una grasa, o revestidos con maltosa-dextrina, gelatina

o goma arábica. Se pueden mezclar con los ingredientes listos para ser preparados o mezclarse con uno de los ingredientes y, a continuación, mezclarse con la base de producto.

5 En otro aspecto, los compuestos de fórmula (I) se pueden unir químicamente a sustratos, que están adaptados para liberar la molécula después de la aplicación de un estímulo externo, tal como luz, enzima, temperatura o humedad y, a continuación, mezclarse con la base de producto.

10 Por lo tanto, la presente invención proporciona adicionalmente un procedimiento para la fabricación de una aplicación de sabor o fragancia, que comprende la incorporación de un compuesto de fórmula (I), mezclando directamente el compuesto con la base de producto de consumo o bien mezclando una composición de sabor/fragancia que comprende un compuesto de fórmula (I), que, a continuación, se puede mezclar con una base de producto de consumo, utilizando técnicas y procedimientos convencionales. A través de la adición de una cantidad aceptable organolépticamente, como mínimo, de un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, el aroma de una base de producto de consumo se mejorará, potenciará o modificará.

15 De este modo, la presente invención da a conocer, además, un procedimiento para mejorar, potenciar o modificar una base de producto de consumo por medio de la adición a la misma de una cantidad aceptable organolépticamente, como mínimo, de un compuesto de fórmula (I).

20 La presente invención también da a conocer una aplicación de sabor o fragancia, que comprende:

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

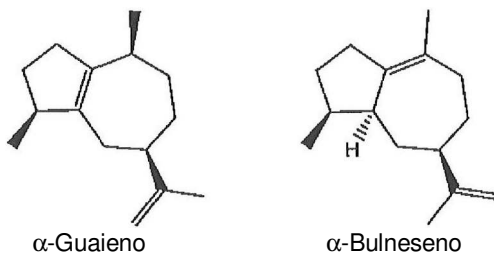
25 Tal como se utiliza en el presente documento, "base de producto de consumo" se refiere a una composición para la utilización como producto consumible o producto de consumo. Por "producto de consumo" se entiende cualquier producto que cumpla con acciones específicas, tales como de limpieza, suavizado y cuidado. Entre los ejemplos de dichos productos se incluyen perfumería fina, por ejemplo, perfumes y aguas de colonia; cuidado de la ropa, productos para el hogar y productos para el cuidado personal, tales como detergentes para el cuidado de la ropa, acondicionadores con aclarado, composición de aseo personal, detergente para lavavajillas, limpiador de superficies; productos de lavado de la ropa, por ejemplo, suavizante, lejía, detergente; productos para el cuidado corporal, por ejemplo, champú, gel de ducha; productos ambientadores y productos cosméticos, por ejemplo, desodorante, crema hidratante.

35 Por "producto consumible" se entiende un producto, tal como productos alimenticios y bebidas, o productos para el cuidado personal que están destinados a ser introducidos en la cavidad bucal de un ser humano o animal y permanecen allí por un cierto período antes de ser ingeridos o retirados de la boca. Dichos productos incluyen composiciones en su estado procesado, parcialmente procesado o no procesado.

40 Los compuestos de fórmula (I) en los que la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8 y C-8a representa un enlace simple y la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un doble enlace se pueden sintetizar mediante la reducción de rotundona en presencia de hidruros (por ejemplo, LiAlH_4 o NaBH_4) en condiciones conocidas por la persona experta en la técnica.

45 Los compuestos de fórmula (I) en los que la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un enlace simple y la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8a y C-8 representa un doble enlace se pueden sintetizar mediante la reducción de α -bulnesenona ($[3S-(3\alpha,3a\beta,5\alpha)]-3,3a,4,5,6,7$ -hexahidro-3,8-dimetil-5-(1-metileténil)-1(2H)-azulenona).

50 Alternativamente, los compuestos de fórmula (I) se pueden sintetizar por oxidación de α -guaieno y/o α -bulneseno en presencia de lacasa, un proceso que, según el leal saber y entender de los presentes inventores, no se ha sugerido anteriormente.



55 Por consiguiente, en una realización, se da a conocer un procedimiento que comprende la etapa de hacer reaccionar lacasa y un compuesto seleccionado entre α -guaieno y α -bulneseno en presencia de una fuente de oxígeno.

En otra realización, se da a conocer un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula (I) en los que la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8 y C-8a representa un enlace simple y la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un doble enlace que comprende la etapa de hacer reaccionar α -guaieno y lacasa en presencia de una fuente de oxígeno.

5 En otra realización, se da a conocer un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula (I) en los que la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un enlace simple y la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8 y C-8a representa un doble enlace que comprende la etapa de hacer reaccionar α -bulneseno y lacasa en presencia de una fuente de oxígeno.

10 Se puede utilizar α -guaieno y/o α -bulneseno solos como material de partida o se puede utilizar un material, preferentemente de origen natural, que comprende dichos compuestos, tal como el aceite de pachulí.

15 El aceite de pachulí se obtiene por destilación de vapor de las hojas y tallos, preferentemente secados y opcionalmente fermentados, de *Pogostemon cablin* Benth, perteneciente a la familia Labiateae. Se ha utilizado durante siglos en perfumes y sigue utilizándose hoy en día. La composición del aceite puede variar, dependiendo de varios factores, incluyendo el crecimiento cultivar, los regímenes de cultivo y cosecha, el secado y la práctica de almacenamiento para la hoja.

20 En lugar de utilizar aceite de pachulí como material de partida se puede utilizar una fracción ligera de aceite de pachulí. Por "fracción ligera de aceite de pachulí" se entiende en el presente contexto, la fracción volátil obtenida por destilación de aceite de pachulí que contiene las olefinas sesquiterpénicas del aceite. En una realización, la fracción ligera se enriquece en α -guaieno y/o α -bulneseno. En otra realización, la fracción ligera del aceite de pachulí no contiene esencialmente alcohol de pachulí (CAS 5986-55-0). Por "no contiene esencialmente" se entiende una fracción de aceite de pachulí que comprende menos del 2% de alcohol de pachulí, preferentemente menos del 1% en peso, basado en la fracción utilizada.

25 La fracción de aceite de pachulí que no contiene esencialmente alcohol de pachulí se utiliza preferentemente porque el alcohol de pachulí es de gran interés para la perfumería cuando se utiliza solo.

30 Para ser de interés comercial para la producción de compuestos de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, el aceite de pachulí comprende, como mínimo, el 0,05% en peso (por ejemplo, como mínimo, del 0,1 al 1% en peso) de α -guaieno y/o α -bulneseno basado en la fracción utilizada. Preferentemente, como mínimo, uno de los dos compuestos está presente en cantidades de hasta el 50% en peso o incluso superiores, por ejemplo, el aceite de pachulí o una fracción ligera del mismo comprenden del 15 al 70% en peso de α -bulneseno basado en la fracción utilizada, o por ejemplo, el aceite de pachulí o una fracción ligera del mismo comprende del 15 al 50% en peso de α -guaieno basado en la fracción utilizada.

35 De este modo, en un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, mediante la oxidación enzimática del aceite de pachulí o una fracción ligera del mismo.

40 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende la etapa de hacer reaccionar el aceite de pachulí o una fracción ligera del mismo y lacasa en presencia de una fuente de oxígeno.

45 En un aspecto adicional, una mezcla de aceite de pachulí o una fracción ligera del mismo con una fase acuosa en una proporción de 1:10 a 10:1, que incluye una proporción de 1:9, 1:4, 1:3 y 5:1, se utiliza para la oxidación enzimática.

50 La lacasa se utiliza para catalizar la oxidación de las olefinas inferiores que constituyen una parte significativa de los compuestos en aceite de pachulí, y la mayor parte de la fracción ligera de los mismos, en particular, α -guaieno y α -bulneseno, respectivamente. La lacasa de fuentes microbianas, así como la lacasa obtenida de proveedores comerciales y/o generada utilizando técnicas recombinantes, se podrían utilizar en una composición de reacción o bien en una forma inmovilizada. También se podrían añadir uno o más mediadores y/o disolvente (por ejemplo, DPG) a una concentración para mantener la actividad de la lacasa.

55 La lacasa microbiana se puede derivar a partir de bacterias u hongos (incluidos hongos filamentosos y levaduras) y entre los ejemplos adecuados se incluyen una lacasa derivable de una cepa de *Aspergillus*, *Neurospora*, por ejemplo, *N. crassa*, *Podospora*, *Botrytis*, *Collybia*, *Fomes*, *Lentinus*, *Lentinus*, *Pleurotus*, *Trametes*, *Rhizoctonia*, por ejemplo, *R. solani*, *Coprinus*, por ejemplo, *C. plicatilis*, *Psatyrella*, *Myceliophthora*, por ejemplo, *M. thermophila*, *Schytalidium*, y *Polyporus*, por ejemplo, *P. pinsitus*, *Phiebia* o *Coriolus*.

60 La lacasa puede estar en cualquier forma, por ejemplo, en forma de un polvo seco, o granulado, un líquido, en particular un líquido estabilizado, o una enzima protegida. La enzima puede estar inmovilizada, o contenida en partículas, tales como cápsulas, en las que los sustratos y los productos se pueden difundir libremente entre el

65

depósito y la enzima.

Un mediador, tal como se utiliza en el presente documento, se define como una molécula difundible que es activada por una enzima oxidativa y se difunde desde el sitio activo sobre la enzima a una estructura susceptible. Mientras que la lacasa puede funcionar como un catalizador de forma independiente, se sabe que la presencia de ciertos mediadores puede potenciar la reacción catalizada por la lacasa. Se ha descubierto que los siguientes productos químicos son activos como mediadores: 1-hidroxibenzotriazol (HBT), ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico) (ABTS), ácido ferúlico, alcohol dimetoxibencílico, ácido dimetaminobenzoico, catequina, epicatequina, ácido p-hidroxifenilacético, quercetina, clorpromazina, fenotiazina, naringina, promazina, ácido homovanílico, ácido 4-amino-salicílico, ácido siríngico, siringato de metilo, ácido 4-hidroxicinámico, ácido 4-amino-3-hidroxibenzoico, ácido vanílico, ácido isovanílico, ácido cafeico, ácido α -resorcílico, ácido β -resorcílico, ácido γ -resorcílico, ácido 2,3-dihidroxibenzoico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 3-hidroxibenzoico, ácido 2,4,6-trihidroxibenzoico, ácido benzoico, ácido cinámico, benzoato de sodio, ácido salicílico, acetosiringona y ácido violúrico. Un experto en la técnica reconocerá que otros productos químicos relacionados también pueden ser útiles como mediadores. Se pueden incluir uno o más mediadores a una concentración de hasta 50 mM, preferentemente a una concentración superior a 0,1 mM y de hasta 5 mM, para potenciar la reacción.

La fuente de oxígeno puede ser oxígeno puro o una mezcla de gases que contiene oxígeno, tales como el aire u otras mezclas de gases.

La oxidación en presencia de lacasa puede desarrollarse durante cualquier período, por ejemplo, de hasta una semana o más, pero la reacción durante, como mínimo, 2 días produjo cantidades comercialmente viables.

En una realización, la reacción tuvo lugar durante 70 horas a 40°C y a un pH en el intervalo 7,6-5,2. La reacción se detuvo aumentando el pH del caldo de reacción a 12 con NaOH y calentando, como mínimo, a 95°C y con burbujeo de N₂ a través de la mezcla de reacción, como mínimo, durante 8 horas.

Cuando los productos de reacción se utilizan como sabor, se utilizan materiales de partida de calidad alimentaria, por ejemplo, lacasa de grado alimentario, tal como es ofrecida, por ejemplo, bajo el nombre comercial Suberase[®] por Novozymes.

La presente invención se describe, a continuación, adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: (1R,3S,5R,8S)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-ol y (1S,3S,5R,8S)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-ol

Se trató a -70°C una suspensión de hidruro de litio y aluminio (0,52 g, 13,7 mmol) en éter dietílico (30 ml) gota a gota durante 10 minutos con una solución de (-)-rotundona ((3S,5R,8S)-3,4,5,6,7,8-hexahidro-3,8-dimetil-5-(1-metil-etenil)-1(2H)-azulenona; 3,0 g, 13,7 mmol) en éter dietílico (20 ml). La mezcla resultante se agitó durante 1 hora a -70°C, se trató gota a gota con una solución de NaOH acuoso 2 M (2,5 ml), mientras la temperatura de reacción se elevaba a -20°C, se agitó durante 20 minutos, se trató con MgSO₄ (5 g), se agitó durante 10 minutos, se filtró y se evaporó el disolvente. La cromatografía ultrarrápida (400 g de SiO₂ 0,015-0,040 mm, caudal: 80 ml/min, hexano/metil t-butil éter 100:0 a 85:15 en 30 minutos) del producto bruto (2,8 g, CG: 65:35 epímero (1R)/(1S) dio (1R,3S,5R,8S)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-ol (1,07 g, 35%) y (1S,3S,5R,8S)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-ol (0,64 g, 21%).

a) (1R,3S,5R,8S)-3,8-dimetil-5-prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-ol:

Punto de ebullición: 120°C (0,06 mbar).

¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 4,80-4,78 (ancho s, H-C(1')), 4,73 (quint, J = 1,5, H-C(1')), 4,43-4,36 (m, H-C(1)), 2,56-2,47 (m, H-C(8)), 2,36-2,23 (m, H-C(4), H-C(2), H-C(3)), 2,05 (dt, J = 2,0, 15,2, H-C(4)), 1,94 (tm, J = 2,0, 11,4, H-C(5)), 1,90-1,80 (m, H-C(6)), 1,77-1,70 (m, H-C(6)), 1,65 (dd, J = 0,9, 1,4, C(1')H₃), 1,63-1,49 (m, C(7)H₂), 1,22 (d, J = 7,1, MeC(8)), 1,17-11,10 (m, H-C(2)), 0,97 (d, J = 6,8, MeC(3)).

¹³C-RMN (125 MHz, C₆D₆): δ 152,10 (s, C(2')), 144,40 (s, C(8a)), 142,80 (s, C(3a)), 108,70 (t, C(1')), 80,90 (d, C(1)), 46,90 (d, C(5)), 42,90 (d, C(3)), 42,20 (t, C(2)), 34,00 (t, C(4)), 33,90 (t, C(7)), 32,00 (d, C(8)), 31,50 (t, C(6)), 21,10 (c, MeC(3)), 20,40 (c, C(3')), 19,20 (c, MeC(8)).

EM (EI): 220 (9), 203 (10), 202 (51), 187 (41), 173 (11), 164 (13), 163 (41), 160 (16), 159 (57), 147 (25), 146 (36), 145 (96), 133 (27), 132 (17), 131 (65), 121 (35), 120 (30), 119 (77), 117 (28), 115 (23), 109 (23), 108 (21), 107 (34), 106 (23), 105 (100), 95 (36), 93 (49), 91 (85), 81 (23), 79 (42), 77 (45), 69 (17), 67 (29), 65 (20), 55 (34), 53 (24), 41 (42).

$[\alpha]_D^{22} = -55,8$ (1,06 en EtOH)

ES 2 574 727 T3

Descripción del olor: floral, resinoso, a tabaco, picante, a pimienta, amaderado.

b) (1*S*,3*S*,5*R*,8*S*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-ol:

5 Punto de ebullición: 120°C (0,06 mbar).

10 ¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ4,82-4,78 (ancho *s*, H-C(1')), 4,75-4,73 (ancho *m*, H-C(1')), 4,61-4,56 (*m*, H-C(1)), 2,71-2,62 (*m*, H-C(8)), 2,58-2,49 (ancho *m* H-C(3)), 2,23-2,11 (*m*, H-C(4), H-C(5)), 2,01 (*d*, J = 12,9, H-C(4)), 1,82 (*ddd*, J = 4,1, 7,8, 13,4, H-C(2)), 1,77-1,59 (*m*, C(6)H₂, C(7)H₂, H-C(2)), 1,65 (*dd*, J = 0,8, 1,3, C(1')H₃), 1,01 (*d*, J = 7,1, MeC(8)), 0,85 (*d*, J = 7,1, MeC(3)).

15 ¹³C-RMN (125 MHz, C₆D₆): δ151,80 (*s*, C(2')), 144,10 (*s*, C(8a)), 143,00 (*s*, C(3a)), 108,80 (*t*, C(1')), 78,70 (*d*, C(1)), 46,90 (*d*, C(5)), 43,40 (*d*, C(3)), 42,70 (*t*, C(2)), 34,40 (*t*, C(7)), 34,10 (*t*, C(4)), 31,40 (*t*, C(6)), 30,50 (*d*, C(8)), 20,50 (*c*, MeC(3)), 20,40 (*c*, C(3')), 18,00 (*c*, MeC(8)).

20 EM (EI): 220 (6), 203 (10), 202 (56), 187 (39), 173 (11), 164 (8), 163 (31), 160 (17), 159 (64), 147 (24), 146 (43), 145 (100), 133 (28), 132 (18), 131 (68), 121 (28), 120 (27), 119 (71), 117 (30), 115 (25), 109 (16), 108 (17), 107 (28), 106 (23), 105 (99), 95 (27), 93 (45), 91 (84), 81 (19), 79 (38), 77 (43), 69 (13), 67 (24), 65 (20), 55 (29), 53 (23), 41 (38).

[α]_D²² = -73,9 (0,95 en EtOH)

Descripción del olor: floral, a rosa, amaderado.

25 Ejemplo 2: (1*R*,3*S*,3a*S*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahidroazulen-1-ol y (1*S*,3*S*,3a*S*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahidroazulen-1-ol mediante (3*S*,3a*S*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-3,3a,4,5,6,7-hexahidroazulen-1(2H)-ona

30 A) (3*S*,3a*S*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-3,3a,4,5,6,7-hexahidroazulen-1(2H)-ona

35 Se trató a -30°C una solución de 3,5-dimetil-1*H*-pirazol (7,2 g, 74,9 mmol) en diclorometano (40 ml) con CrO₃ (7,5 g, 74,9 mmol, añadido en dos partes), mientras se aumentaba la temperatura de reacción a -20°C. La mezcla resultante se agitó a -20°C durante 0,5 horas y se trató durante 20 minutos con una solución de α-bulneseno (3,0 g, 14,7 mmol) en diclorometano (20 ml) mientras se aumentaba la temperatura de reacción a -10°C. La mezcla resultante se agitó entre -20°C y -10°C durante 4 horas antes de dejar que la temperatura de reacción alcanzara lentamente 20°C (durante la noche), se trató con NaOH acuoso 8 M (70 ml), se agitó a 20°C durante 20 horas y se extrajo con MTBE (400 ml). La fase acuosa se extrajo con MTBE (150 ml) y las fases orgánicas combinadas se lavaron dos veces con HCl acuoso 2 M (100 ml), una vez con H₂O (100 ml), una vez con solución acuosa saturada de NaCl (100 ml), se secaron con MgSO₄, se filtraron y se evaporó el disolvente. La cromatografía ultrarrápida (200 g de SiO₂ 0,015-0,040 mm, caudal: 60 ml/min, hexano/metil *t*-butil éter de 100:0 a 85:15 en 30 minutos) del producto bruto (2,4 g) dio (3*S*,3a*S*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-3,3a,4,5,6,7-hexahidroazulen-1(2H)-ona (130 mg, 4 %).

45 ¹³C-RMN (125 MHz, C₆D₆): δ205,1 (*s*, C(1)), 153,2 (*s*, C(8)), 150,9 (*s*, C(2')), 137,2 (*s*, C(8a)), 109,1 (*t*, C(1')), 49,7 (*d*, C(5)), 48,0 (*t*, C(2)), 44,8 (*d*, C(3a)), 37,1 (*t*, C(7)), 32,9 (*t*, C(4)), 31,8 (*d*, C(3)), 30,2 (*t*, C(6)), 21,4 (*c*, MeC(8)), 21,0 (*c*, C(3')), 15,9 (*c*, MeC(3)).

50 EM (EI): 219 (7), 218 (41), 204 (8), 203 (51), 190 (5), 185 (6), 175 (20), 163 (10), 162 (20), 161 (40), 150 (20), 149 (12), 148 (15), 147 (27), 135 (20), 134 (12), 133 (42), 121 (33), 120 (85), 119 (51), 109 (30), 108 (100), 107 (83), 106 (22), 105 (67), 95 (60), 94 (14), 93 (66), 92 (16), 91 (79), 81 (20), 80 (20), 79 (63), 78 (12), 77 (51), 69 (30), 67 (40), 65 (26), 55 (42), 53 (36), 43 (17), 41 (65), 39 (35).

B) (1*R*,3*S*,3a*S*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahidroazulen-1-ol y (1*S*,3*S*,3a*S*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahidroazulen-1-ol

55 Se trató a -10°C una mezcla de (3*S*,3a*S*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-3,3a,4,5,6,7-hexahidroazulen-1(2H)-ona (53 mg, 0,243 mmol) y CeCl₃·7H₂O (90 mg, 0,243 mmol) en MeOH (5 ml) con borohidruro de sodio (9,2 mg, 0,243 mg) y la mezcla resultante se agitó a 0°C durante 20 minutos, se vertió en solución acuosa saturada de NH₄Cl (5 ml) y hielo y se extrajo dos veces con éter dietílico (3 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con solución acuosa saturada de NaHCO₃ (3 ml), con solución acuosa saturada de NaCl (3 ml), se secaron con MgSO₄, se filtraron y se evaporó el disolvente. La cromatografía ultrarrápida (5 g de SiO₂, hexano/MTBE de 10:0,1 a 10:0,2 a 10:0,5) del producto bruto (52 mg, CG: 93:7 epímero (1*R*)/(1*S*)) dio (1*R*,3*S*,3a*S*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahidroazulen-1-ol (34 mg, 64%) y (1*S*,3*S*,3a*S*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahidroazulen-1-ol (1 mg, 2%).

65 I) (1*R*,3*S*,3a*S*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahidroazulen-1-ol:

¹³C-RMN (125 MHz, C₆D₆): δ151,67 (s, C(2')), 145,01 (s, C(8a)), 135,22 (s, C(8)), 108,51 (t, C(1')), 73,69 (d, C(1)), 51,02 (d, C(5)), 46,28 (d, C(3a)), 43,26 (t, C(2)), 36,03 (d, C(3)), 35,41 (t, C(7)), 33,70, 31,83 (2 t, C(4), C(6)), 21,78, 20,70, 16,72 (3 c, C(3'), MeC(3), MeC(8)).

EM (EI, columna polar VF-WAX): 221 (4), 220 (27), 205 (13), 202 (14), 187 (17), 177 (11), 164 (21), 163 (32), 159 (11), 151 (12), 149 (18), 147 (12), 145 (17), 138 (23), 137 (20), 133 (19), 131 (13), 124 (13), 123 (32), 122 (13), 121 (29), 120 (22), 119 (38), 110 (21), 109 (45), 108 (100), 107 (58), 105 (39), 97 (15), 95 (50), 93 (40), 91 (32), 81 (25), 79 (28), 77 (20), 69 (21), 67 (24), 65 (8), 55 (31), 53 (15), 43 (21), 41 (39), 39 (13).

Descripción del olor: amaderado.

II) (1*S*,3*S*,3*aS*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,3*a*,4,5,6,7-octahidroazulen-1-ol:

¹³C-RMN (125 MHz, C₆D₆): δ151,88 (s, C(2')), 146,61 (s, C(8a)), 135,79 (s, C(8)), 108,84 (t, C(1')), 72,06 (d, C(1)), 51,72 (d, C(5)), 45,16 (d, C(3a)), 43,26 (t, C(2)), 35,20 (d, C(3)), 35,01 (t, C(7)), 31,67, 31,43 (2 t, C(4), C(6)), 21,59, 20,86, 15,54 (3 c, C(3'), MeC(3), MeC(8)).

EM (EI, columna polar VF-WAX): 221 (11), 220 (73), 205 (29), 202 (13), 191 (9), 187 (22), 177 (34), 164 (26), 163 (64), 159 (25), 151 (27), 150 (13), 149 (31), 147 (14), 146 (13), 145 (33), 138 (26), 137 (57), 133 (35), 131 (25), 125 (19), 124 (21), 123 (48), 122 (17), 121 (42), 120 (35), 119 (52), 111 (23), 110 (34), 109 (62), 108 (85), 107 (98), 106 (16), 105 (54), 97 (26), 95 (100), 93 (56), 91 (50), 81 (40), 79 (41), 77 (34), 69 (33), 67 (37), 65 (12), 55 (50), 53 (25), 43 (32), 41 (65), 39 (19).

Descripción del olor: amaderado.

Ejemplo 3: mezcla de (1*R*,3*S*,5*R*,8*S*)-(1*S*,3*S*,5*R*,8*S*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-ol y rotundona, a partir de una mezcla olefínica que contiene α-guaieno

Composición (% p/p) de la mezcla olefínica de partida según el análisis por CG-EM: δ-elemento (0,3), β-pachuleno (5,6), β-elemento (3), cicloseychelleno (1,75), β-cariofileno (7), α-guaieno (27), α-pachuleno (10), seychelleno (14), δ-pachuleno (5,5), γ-pachuleno (0,45), α-humuleno (1), acifileno (4), α-bulneseno (18).

Se agitó energicamente una mezcla de fracción olefínica rica en alfa-guaieno (200 g), solución tampón de KH₂PO₄/K₂HPO₄ 1 M pH 7,5 (200 ml), lacasa DeniLite® II S (20 g; de Novozymes) y agua (1.600 ml) mientras se hacía burbujear un flujo lento de aire a través del extremo de vidrio sinterizado de un tubo de introducción de gas, y se calentó a 40°C durante 46 horas. Se detuvo el burbujeo de aire y se añadió NaOH (20 g, 0,5 mol) a la mezcla que se calentó a reflujo con agitación energética y burbujeando N₂ durante 9,5 horas mientras el color de la mezcla viró de amarillo a marrón. La mezcla resultante se enfrió a 25°C, se vertió en H₂O (750 ml) y se extrajo dos veces con MTBE (750 y 350 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron dos veces con H₂O (250 ml) y una vez con solución de NaCl acuosa saturada (250 ml), y se secaron con MgSO₄. La filtración y la evaporación del disolvente dieron lugar a 188 g de material bruto. La destilación de recorrido corto condujo a 55,5 g (rendimiento del 28% basado en 200 g de mezcla olefínica) de material olfativamente puro (fracciones 8-15, 104-153°C/0,10 mbar, temperatura del baño de aceite 125-175°C).

Análisis por CG: 7,0% de óxido de cariofileno, 2,9% de (1*R*,3*S*,5*R*,8*S*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-ol, 3,1% de epímero (1*S*,3*S*,5*R*,8*S*), 4,2% de β-pachulenona, 7,2% de rotundona, 0,3% de α-bulnesenona, 0,5% de (1*R*,3*S*,3*aS*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,3*a*,4,5,6,7-octahidroazulen-1-ol (compuesto de fórmula I), 0,9% de (1*S*,3*S*,3*aS*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,3*a*,4,5,6,7-octahidroazulen-1-ol (compuesto de fórmula I).

Descripción del olor de la mezcla (fracción 8-15): amaderado, floral, a tabaco, que recuerda a algunos aspectos de pachulí y pimienta.

Ejemplo 4: Composición obtenida a partir de la fracción olefínica rica en α-bulneseno

Composición (% p/p) de la mezcla olefínica de partida según el análisis por CG-EM: α-guaieno (0,7), α-pachuleno (4,5), seychelleno (2,8), δ-pachuleno (1,7), γ-pachuleno (1,1), α-humuleno (0,4), acifileno (14), α-bulneseno (66).

Una mezcla de fracción olefínica rica en alfa-bulneseno (400 g), solución tampón de KH₂PO₄/K₂HPO₄ 1 M pH 7,5 (200 ml), lacasa DeniLite® II S (20 g) y agua (1.400 ml) se agitó energicamente mientras se burbujeaba un flujo lento de aire a través del extremo de vidrio sinterizado de un tubo de introducción de gas, y se calentó a 40°C durante 68 horas. El burbujeo de aire se detuvo y se añadió NaOH (20 g, 0,5 mol) a la mezcla que se calentó a reflujo con agitación energética y burbujeo de N₂ durante 9 horas mientras el color de la mezcla viró de amarillo a marrón. La

mezcla resultante se enfrió a 25°C, se vertió en H₂O (1.500 ml) y se extrajo dos veces con MTBE (1.500 y 750 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con H₂O (500 ml) y con solución acuosa saturada de NaCl (500 ml), y se secaron con MgSO₄. La filtración y la evaporación del disolvente dieron lugar a 406 g de material bruto. La destilación de recorrido corto condujo a 181 g (rendimiento del 45% basado en 400 g de mezcla olefínica) de material olfativamente puro (fracciones 7-16, 108-160°C/0,06 mbar, temperatura del baño de aceite 140-200°C).

Análisis por CG: 15% de óxidos de α -bulneseno, 1% de β -pachulenona, 1,25% de rotundona, 1,8% de bulnesenona, 0,1% de (1*R*,3*S*,3*aS*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,3*a*,4,5,6,7-octahidroazulen-1-ol (compuesto de fórmula I), 1,6% de (1*S*,3*S*,3*aS*,5*R*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,3*a*,4,5,6,7-octahidroazulen-1-ol (compuesto de fórmula I).

Descripción del olor de la mezcla (fracción 7-16): amaderado, a tabaco, que recuerda a algunos aspectos de pachulí y pimienta.

Ejemplo 5: mezcla de (1*R*,3*S*,5*R*,8*S*)/(1*S*,3*S*,5*R*,8*S*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-ol y (-)-rotundona a partir de una mezcla olefínica enriquecida en α -guaieno

Composición (% p/p) de la mezcla olefínica de partida según el análisis por CG-EM: δ -elemeno (0,14), β -pachouleno (3,8), cicloseychelleno (2,3), β -cariofileno (12), α -guaieno (49), α -pachuleno (11), seychelleno (14,5), acifileno (0,2), α -bulneseno (0,4).

Una mezcla de fracción olefínica rica en alfa-guaieno (500 g), solución tampón de KH₂PO₄/K₂HPO₄ 1 M de pH 7,5 (200 ml), lacasa DeniLite[®] II S (20 g) y agua (1.300 ml) se agitó enérgicamente mientras se burbujeaba un flujo lento de aire a través del extremo de vidrio sinterizado de un tubo de introducción de gas, y se calentó a 40°C durante 69 horas. Se detuvo el burbujeo de aire y se añadió NaOH (20 g, 0,5 mol) a la mezcla que se calentó a reflujo con agitación vigorosa y burbujeo de N₂ durante 8 horas, mientras el color de la mezcla viró de amarillo a marrón. La mezcla resultante se enfrió a 25°C, se vertió en H₂O (1.500 ml) y se extrajo dos veces con MTBE (1.500 y 1.000 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron dos veces con H₂O (500 ml) y una vez con solución acuosa saturada de NaCl (500 ml), y se secaron con MgSO₄. La filtración y la evaporación del disolvente dieron lugar a 493 g de material bruto. La destilación de recorrido corto condujo a 140 g (rendimiento del 28% basado en 500 g de mezcla olefínica) de material olfativamente puro (fracciones 6-13, 105-147°C/0,05 mbar, temperatura del baño de aceite 130-180°C).

Análisis por CG: 15,0% de óxidos de cariofileno, 5,4% de (1*R*,3*S*,5*R*,8*S*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-ol, 4,5% de epímero (1*S*,3*S*,5*R*,8*S*), 2,7% de β -pachulenona, 12,9% de rotundona.

Descripción del olor de la mezcla (fracción 6-13): amaderado, floral, a tabaco, que recuerda a algunos aspectos de pachulí y pimienta.

Ejemplo 6: mezcla de (1*R*,3*S*,5*R*,8*S*)/(1*S*,3*S*,5*R*,8*S*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-ol y (-)-rotundona a partir de aceite de pachulí

Composición (% p/p) de la mezcla olefínica de partida según el análisis por CG-EM: β -pachuleno (2), β -cariofileno (3), α -guaieno (16), α -pachuleno (6,5), seychelleno (7), α -bulneseno (20), pachulol (38).

Una mezcla de pachulí de Indonesia sin hierro (200 g), solución tampón de KH₂PO₄/K₂HPO₄ 1 M pH 7,5 (200 ml), lacasa DeniLite[®] II S (20 g) y agua (1.600 ml) se agitó enérgicamente mientras se hacía burbujear un flujo lento de aire a través del extremo de vidrio sinterizado de un tubo de introducción de gas, y se calentó a 40°C durante 52 horas. Se detuvo el burbujeo de aire y se añadió NaOH (20 g, 0,5 mol) a la mezcla que se calentó a reflujo con agitación enérgica y burbujeo de N₂ durante 9 horas mientras el color de la mezcla viró de amarillo a marrón. La mezcla resultante se enfrió a 25°C, se vertió en H₂O (1.500 ml) y se extrajo dos veces con MTBE (1.500 y 750 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron dos veces con H₂O (500 ml) y una vez con solución acuosa saturada de NaCl (500 ml), y se secaron con MgSO₄. La filtración y la evaporación del disolvente dieron lugar a 196 g de material bruto. La destilación de recorrido corto llevó a 47 g (rendimiento del 23% basado en 200 g de mezcla olefínica) de material olfativamente puro (fracciones 8-13, 100-135°C/0,12 mbar, temperatura del baño de aceite 130-180°C).

Análisis por CG: 1% de óxidos de α -bulneseno, 1,8% de β -pachulenona, 2,7% de rotundona, 62% de pachulol ((1*R*,4*S*,4*aS*,6*R*,8*aS*)-octahidro-4,8*a*,9,9-tetrametil-1,6-metanonaftalen-1(2H)-ol)

Descripción del olor de la mezcla (fracción 8-13): amaderado, a tierra, floral, a tabaco.

Ejemplo 7: composición de perfume

Ingredientes	partes en peso
Aldehído alfa-hexilcinámico	1/900
	80

Ingredientes	partes en peso 1/900
Aceite esencial de bergamota de Italia	250
Aceite esencial de semilla de cardamomo	3
Metil cedril éter ⁽¹⁾	120
Aceite esencial de semilla de coriandro	13
Cumarina	20
Ciclohexal (4-(4-hidroxi-4-metilpentil)ciclohex-3-enocarbaldehído)	65
Hediona (2-(3-oxo-2-pentilciclopentilo)acetato de metilo)	150
Metil cedril cetona ⁽²⁾	110
Óxido de rosa (4-metil-2-(metilprop-1-enil)tetrahidro-2H-pirano) al 10%/DPG	3
Sandalore (3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pentan-2-ol)	20
Vainillina	6
Mezcla obtenida según el ejemplo 3	60

(1) (3*R*,3*aS*,6*R*,7*R*,8*aS*)-octahidro-6-metoxi-3,6,8,8-tetrametil-1*H*-3*a*,7-metanoazuleno

(2) 1-[(3*R*,3*aR*,7*R*,8*aS*)-2,3,4,7,8,8a-hexahidro-3,6,8,8-tetrametil-1*H*-3*a*,7-metanoazulen-5-il]-etanona

- 5 La adición de la mezcla obtenida según el procedimiento descrito en el ejemplo 3 confiere a la composición de perfume, por una parte, una nota amaderada, balsámica, a pimienta, que recuerda a algunos aspectos de cedro del pachulí y a algunos aspectos similares a tabaco, de la madera de agar y, por otra parte, una nota floral a rosa que recuerda a las hojas secas. Además, la adición de la mezcla del ejemplo 3 potencia el acorde de bergamota-cumarina, mejorando de este modo la difusión, el volumen y el rastro de toda la fragancia.

10

Ejemplo 8: Composición de fragancia, por ejemplo, gel de ducha

Ingredientes	partes en peso 1/1.000
Acetato de cis-3-hexenilo	2
Acetato de terpenilo (acetato de 2-(4-metilciclohex-3-enil)propan-2-ilo)	60
Agrumex (acetato de 2-(1,1-dimetiletil)-ciclohexanol)	50
Aldehído alfa-hexilcinámico (2-(fenilmetilen)-octanal)	60
Aldehído decílico (Aldehído C10)	1
Amilgicolato de alilo (2-(isopentiloxi)acetato de alilo)	4
Citronelol	80
Beta-damascona	1
Dihidromircenol	60
Florhidral (3-(3-isopropilfenil)-butanal)	3
Fructona (éster etílico del ácido 2-metil(1,3-dioxolano-2-acético))	20
Galaxolide ⁽¹⁾	100
Geraniol	150
Hediona (éster metílico del ácido 3-oxo-2-pentil(ciclopentanoacético))	50
Beta-ionona	15
Lilial (4-(1,1-dimetiletil)-alfa-metil-bencenopropanal)	50
Linalol (3,7-dimetil-(octa-1,6-dien-3-ol))	150
Manzanato (2-metilpentanoato de etilo)	4
Faraona (2-ciclohexil-1,6-heptadien-3-ona) al 10%/DPG	3
Pomarosa [®] (5,6,7-trimetilocta-2,5-dien-4-ona) al 10%/DPG	4
Salicilato de hexilo	80
Aceite esencial de mandarina	30
Triciclal (2,4-dimetil-(3-ciclohexen-1-carboxaldehído)	1
Nitrilo violeta (2,6-nonadienonitrilo) al 10%/TEC al 1%/DPG	2
Compuestos del título del ejemplo 1	20

(1) 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta[g]-2-benzopirano

15

La adición de uno de los compuestos del título del ejemplo 1 (es decir, (1*R*,3*S*,5*R*,8*S*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-ol o (1*S*,3*S*,5*R*,8*S*)-3,8-dimetil-5-(prop-1-en-2-il)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroazulen-1-

ol) o de una mezcla de los mismos confiere a la composición una nota natural, floral, a rosa y una connotación afrutada que recuerda a las frambuesas.

Ejemplo 9: Composición de sabor

5

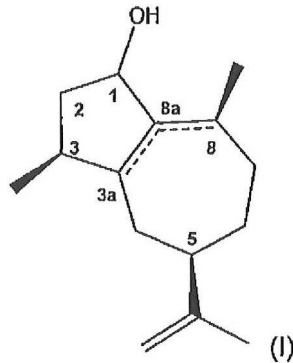
Ingredientes	partes en peso 1/1.000
Propilenglicol	978,7245
Vainillina	2,040816
Maltol (3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona)	5,102041
Cetona de frambuesa (4-(4-metoxifenil)-butan-2-ona)	12,244898
Etil vainillina	1,020408
Acetato de iso-butilo	0,051020
Alfa-irone (4-(2,5,6,6-tetrametil-2-ciclohexen-1-il)3-buten-2-ona)	0,816327

Se preparó una solución acuosa al 0,08% en peso del sabor de frambuesa descrito anteriormente y se evaluó el efecto de la adición de 0,001 ppm de la fracción 8-15 obtenida según el ejemplo 3.

10 La adición de la mezcla obtenida según el ejemplo 3 proporciona un toque único y natural a la composición, complejidad, efectos de semilla y maduros que recuerdan las frambuesas silvestres. Se observó un efecto similar cuando el contenido de la mezcla obtenida según el ejemplo 3 se reducía a 0,0001 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un compuesto de fórmula (I)



5

en la que la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un doble enlace y la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8a y C-8 representa un enlace simple; o la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8 y C-8a representa un doble enlace y la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un enlace simple, y C-3a tiene configuración (S),

10

mediante la reacción de lacasa y un material que comprende α -guaïeno y/o α -bulneseno en presencia de una fuente de oxígeno.

15

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el material es aceite de pachulí.

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que se utiliza una fracción ligera del aceite de pachulí.

20

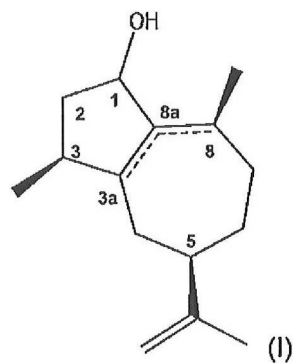
4. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que la fracción ligera del aceite de pachulí comprende menos del 2% de alcohol de pachulí.

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción tiene lugar en presencia de un mediador.

25

6. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que se utiliza aire como fuente de oxígeno.

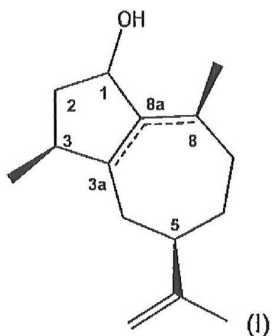
7. Compuesto de fórmula (I)



30

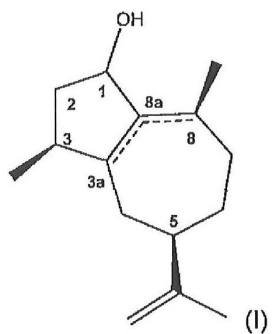
en la que la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un doble enlace y la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8a y C-8 representa un enlace simple.

8. Composición de sabor o fragancia que comprende un compuesto de fórmula (I)



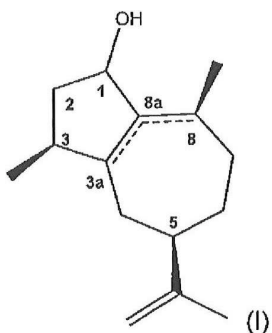
5 en la que la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un doble enlace y la
 línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8a y C-8 representa un enlace simple; o
 la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8 y C-8a representa un doble enlace y la línea de
 puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un enlace simple, y C-3a tiene
 10 configuración (S), obtenible mediante un procedimiento en el que se hace reaccionar aceite de pachulí o una
 fracción ligera de aceite de pachulí y lacasa en presencia de una fuente de oxígeno.

9. Utilización como sabor o fragancia de un compuesto de fórmula (I)



15 en la que la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un doble enlace y la
 línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8a y C-8 representa un enlace simple; o
 la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8 y C-8a representa un doble enlace y la línea de
 puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un enlace simple, y C-3a tiene
 20 configuración (S).

10. Aplicación de sabor o fragancia que comprende
 a) un compuesto de fórmula (I)



25 en la que la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un doble enlace y la
 línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8a y C-8 representa un enlace simple; o
 la línea de puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-8 y C-8a representa un doble enlace y la línea de
 puntos junto con el enlace carbono-carbono entre C-3a y C-8a representa un enlace simple, y C-3a tiene
 30 configuración (S); y
 b) una base de producto de consumo.