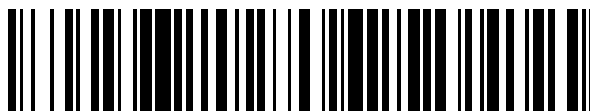


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 564**

51 Int. Cl.:

C07C 49/553 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2012 PCT/EP2012/076257**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13092781**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12812614 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2794538**

54 Título: **Odorizantes amaderados**

30 Prioridad:

21.12.2011 EP 11194756

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

28.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BIRKBECK, ANTHONY A.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 610 564 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

Odorizantes amaderados

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se refiere a compuestos de fórmula (I), como se define a continuación, los cuales son ingredientes perfumantes útiles de tipo amaderado ámbar/cedro. La presente invención también se refiere a los compuestos de la invención como parte de una composición perfumante o de un producto de consumo perfumante.

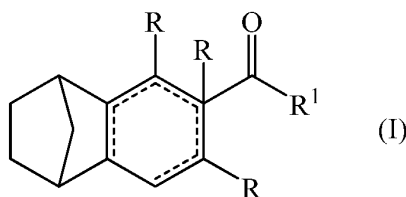
Técnica anterior

A nuestro entender, los compuestos de fórmula (I) de la invención son nuevos.

10 A nuestro entender, los análogos más cercanos conocidos en perfumería son los descritos en el documento US 3929677. No obstante, aunque los compuestos de la invención poseen perfiles de olor que tienen alguna similitud con los de los compuestos de la técnica anterior, difieren de los últimos por tener una estructura química significativamente diferente. Este documento de la técnica anterior informa o sugiere ninguna de las propiedades organolépticas de los compuestos de fórmula (I) y no informa o sugiere ningún uso de dichos compuestos en el
15 campo de la perfumería.

Descripción de la invención

Los inventores han descubierto ahora sorprendentemente que un compuesto de la fórmula



20 en la forma de cualquiera de sus estereoisómeros o una de sus mezclas, y en donde una línea punteada representa un enlace sencillo o doble carbono-carbono y las otras un enlace sencillo carbono-carbono;

cada R, independientemente uno de otro, representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo, con la condición de que al menos uno de dichos grupos R represente un grupo metilo o etilo; y R¹ representa un grupo metilo o etilo;

se puede utilizar como ingrediente perfumante, por ejemplo para conferir notas de olor del tipo amaderado.

25 El olor de la familia se describe aquí como amaderado, pero se pretende que los diversos compuestos tengan varios matices de la familia amaderada. Estos matices pueden incluir cedro, ámbar, pachulí y/o aspecto de raíz.

30 Por motivos de claridad, por la expresión “en la que una línea punteada representa un enlace sencillo o doble carbono-carbono y las otras un enlace sencillo carbono-carbono”, o similar, se entiende el significado normal para una persona experta en la técnica, es decir, que la unión completa (líneas continuas y punteadas) entre los átomos de carbono conectados por dicha línea punteada es un enlace sencillo o doble carbono-carbono.

De acuerdo con una realización particular de la invención, al menos uno de los grupos R representa un grupo metilo o etilo y al menos uno de los grupos R representa un átomo de hidrógeno.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dos de dichos grupos R representan un grupo metilo o etilo y uno de dichos grupos R representa un átomo de hidrógeno.

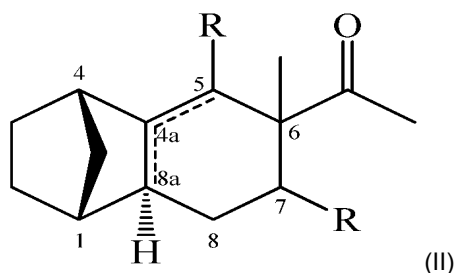
35 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, R¹ representa un grupo metilo.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, los compuestos (I) son compuestos de C₁₄-C₁₅.

40 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicho compuesto (I) es un compuesto en el que una línea punteada representa un enlace doble carbono-carbono y las otras un enlace sencillo carbono-carbono.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicho compuesto (I) es un compuesto en el que el átomo de carbono 4a es un carbono sp², es decir, las líneas punteadas entre los átomos de carbono 4a y 8a, o entre 4a y 5, representan un enlace doble carbono-carbono. En tal caso, el compuesto (I) puede ser de

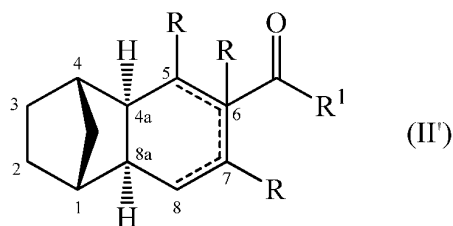
fórmula



5 en donde las líneas punteadas y R tienen el mismo significado que con anterioridad. De acuerdo con una realización particular de la fórmula (II), uno de dichos R representa un hidrógeno y el otro R representa un grupo metilo o etilo.

Por cuestión de claridad, por la expresión “uno0 cualquiera de sus estereoisómeros”, o similar, se entiende el significado normal para una persona experta en la técnica, es decir, que el compuesto de la invención puede ser un enantiómero puro (si es quiral) o diastereómero.

10 De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, en el caso donde los átomos de carbono 4a y 8a son carbonos sp³, dicho compuesto posee una estereoquímica relativa de acuerdo con la fórmula



en donde las líneas punteadas, R y R¹ tienen el mismo significado que con anterioridad.

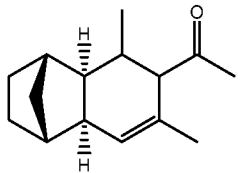
Los compuestos de la fórmula (I) son compuestos nuevos, y por lo tanto también son objeto de la presente invención.

15 Como ejemplos específicos de los compuestos de la invención, se puede citar, como ejemplo no limitante, 1-[(1RS,4SR)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-6,7-dimetil-1,4-metanonaftalen-6-il]-etanona que posee un olor caracterizado por una nota amaderada cedro/ámbar con un aspecto floral dulce. La nota amaderada recuerda sorprendentemente a Iso E® Super (1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona), origen: International Flavors & Fragrances, USA), pero se diferencia de la última por tener una bajo-nota de pomelo y tener también una fuerte connotación de raíz/vetiver.

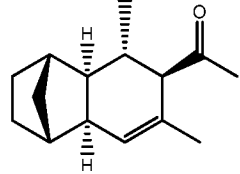
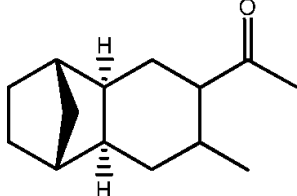
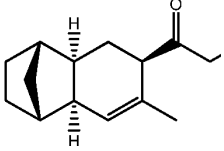
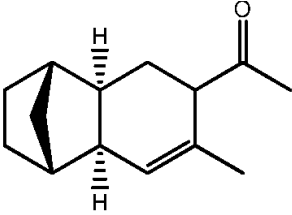
20 Como otro ejemplo, se puede citar la 1-[(1RS,4SR,8aSR)-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahidro-5,6-dimetil-1,4-metanonaftalen-6-il]-etanona la cual posee un carácter amaderado, ambrinol, pachulí y terroso, con notas de cedro/vetiver, que sorprendentemente también recuerda a Iso E® Super, con un aspecto de vetiver e iris.

25 Como otros ejemplos específicos, pero no limitantes, de los compuestos de la invención, se pueden citar los siguientes en la Tabla 1:

Tabla 1: Compuestos de la invención y sus propiedades de olor

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 <p>1-[(1RS,4SR,4aSR,8aSR)-5,7-dimetil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]etanona</p>	<p>Amaderadas, ámbar/cedro, recordando a Iso E® Super</p>

(continuación)

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 <p data-bbox="220 533 933 607">1-[(1RS,4SR,4aSR,5SR,6RS,8aSR)-5,7-dimetil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]etanona</p>	<p data-bbox="994 349 1412 584">Notas amaderadas, cedro, incienso y ligeramente pachulí. Más incienso que 1-[(1RS,4SR,4aSR,8aSR)-5,7-dimetil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]etanona anterior</p>
 <p data-bbox="220 846 933 913">1-[(1RS,4SR,4aRS,8aSR)-7-metildecahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]etanona</p>	<p data-bbox="994 629 1412 734">Notas amaderadas, ámbar/cedro, jasmónicas con notas de fondo de cedro, terrosas</p>
 <p data-bbox="220 1099 933 1167">1-[(1RS,4SR,4aRS,8aSR)-7-metil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]-1-propanona</p>	<p data-bbox="994 938 1412 965">Olor amaderado, cedro, polvoriento</p>
 <p data-bbox="220 1429 933 1496">1-[(1RS,4SR,4aRS,8aSR)-7-metil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]etanona</p>	<p data-bbox="994 1193 1412 1261">Notas amaderadas, ámbar/cedro, terrosas</p>

De acuerdo con una realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (I) son 1-[(1RS,4SR)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-6,7-dimetil-1,4-metanonaftalen-6-il]-etanona, 1-[(1RS,4SR,8aSR)-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahidro-5,6-dimetil-1,4-metanonaftalen-6-il]-etanona o 1-[(1RS,4SR,4aSR,5SR,6RS,8aSR)-5,7-dimetil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]etanona.

Sorprendentemente, los compuestos de la invención tienen notas de olor que recuerden a las de Iso E® Super, aunque tienen también diferencias organolépticas específicas. Esta similitud de olor es sorprendente puesto que la estructura química de los compuestos de la invención y de Iso E® Super es bastante diferente especialmente en la sustitución de metilo del anillo de decalina.

Como se mencionó anteriormente, la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) como ingrediente perfumante. En otras palabras, se refiere a un procedimiento para conferir, aumentar, mejorar o modificar las propiedades de olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, comprendiendo el procedimiento añadir a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de al menos un compuesto de la fórmula (I). Por "uso de un compuesto de la fórmula (I)" debe entenderse en este caso también el uso de cualquier composición que contenga un compuesto (I) y que se pueda emplear ventajosamente en la industria de la perfumería.

Dichas composiciones, las cuales de hecho se pueden emplear ventajosamente como ingredientes perfumantes, también son un objeto de la presente invención.

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

- i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de la invención como se define con anterioridad;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado entre el grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y
- 5 iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

Por "vehículo de perfumería" se entiende en la presente memoria un material que sea prácticamente neutro desde un punto de vista de la perfumería, es decir, que no altere significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes. Dicho vehículo puede ser un líquido o un sólido.

10 Como vehículos sólidos se puede citar, como ejemplos no limitantes, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un tensioactivos o un disolvente comúnmente usado en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de disolventes comúnmente usados en perfumería puede ser exhaustiva. No obstante, se puede citar como ejemplos no limitantes disolventes tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los más comúnmente usados. Para las composiciones que comprenden tanto un vehículo de perfumería como una base de perfumería, otros vehículos de perfumería apropiados distintos a los previamente especificados, pueden ser etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno y otros terpenos, isoparafinas tales como las conocidas en el nombre comercial Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres de éter de glicol tales como los conocidos con el nombre comercial Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

20 Como vehículos sólidos se puede citar, a modo de ejemplos no limitantes, gomas de absorción o polímeros, o materiales de encapsulamiento. Ejemplos de dichos materiales pueden comprender materiales de formación de pared y plastificantes, tales como mono-, di- o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, poli(acetatos de vinilo), polivinilalcoholes, proteínas o pectinas, u otros materiales citados en los textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungsund Gelierrmittel in Lebensmitteln, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburgo, 1996. El encapsulado es un procedimiento bien conocido por la persona experta en la técnica, y puede llevarse a cabo, por ejemplo, usando técnicas tales como secado por pulverización, aglomeración o extrusión; o consistir en encapsulado por revestimiento, incluyendo coacervación y técnica de coacervación compleja.

Por "base de perfumería" los inventores hacen referencia en la presente memoria a una composición que comprende al menos un co-ingrediente perfumante.

30 Dicho co-ingrediente no es de fórmula (I). Además, por "co-ingrediente perfumante" se entiende en la presente memoria un compuesto, que se usa en una preparación o composición perfumante para conferir un efecto hedónico. En otras palabras, dicho co-ingrediente, a considerar como un perfumante, debe reconocerse por parte de la persona experta en la técnica como capaz de conferir o modificar de forma positiva o agradable el olor de la composición, y no simplemente por tener olor.

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

50 Por "adyuvante de perfumería" se quiere decir en la presente memoria un ingrediente capaz de impartir un beneficio añadido adicional tal como un color, una resistencia a la luz particular, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de adyuvante comúnmente utilizado en las bases perfumantes no puede ser exhaustiva, pero debe mencionarse que dichos ingredientes son bien conocidos para una persona experta en la técnica.

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

55 Es útil mencionar en la presente memoria que la posibilidad de tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de un compuesto de la fórmula (I) es importante ya que permite al perfumista preparar combinaciones, perfumes, que poseen la tonalidad de olor de diversos compuestos de la invención, creando así nuevas herramientas para su trabajo.

Por cuestión de claridad, también se entiende que cualquier mezcla resultante directamente de una síntesis química, por ejemplo, un medio de reacción sin una purificación adecuada, en la cual el compuesto de la invención estaría involucrado como un producto de partida, intermedio o producto final no podría considerarse como una composición perfumante de acuerdo con la invención en la medida que la mezcla no proporcione el compuesto de la invención en una forma adecuada para perfumería. Por lo tanto, las mezclas de reacción no purificadas se excluyen generalmente de la presente invención a menos que se especifique lo contrario.

Además, el compuesto de la invención también se puede utilizar ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, es decir, perfumería fina o funcional, para impartir o modificar positivamente el olor de un producto de consumo al cual se añade el compuesto (I). En consecuencia, un producto de consumo perfumante que comprende:

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

también es un objeto de la presente invención.

El compuesto de la invención se puede añadir como tal o como parte de una composición perfumante de la invención.

Por cuestión de claridad, tiene que mencionarse que, por "producto de consumo perfumante" se entiende un producto de consumo que se espera para suministre al menos un efecto perfumante, en otras palabras, es un producto de consumo perfumado. Por cuestión de claridad, debe mencionarse que, por "base de consumo de perfumería" los inventores pretenden hacer referencia en la presente memoria a la formulación funcional, así como también agentes beneficiosos opcionalmente adicionales, que corresponden a un producto de consumo el cual es compatible con los ingredientes perfumantes y se espera que suministre un olor agradable a la superficie a la cual se aplica (por ejemplo, piel, cabello, textiles, o superficie doméstica). En otras palabras, un producto de consumo perfumante de acuerdo con la invención comprende la formulación funcional, así como también agentes beneficiosos opcionalmente adicionales, correspondientes al producto de consumo deseado, por ejemplo un detergente o un ambientador, y una cantidad eficaz olfativa de al menos un compuesto de la invención.

La naturaleza y tipo de los constituyentes de la base de consumo de perfumería no garantizan una descripción más detallada en la presente memoria, la cual en cualquier caso no sería exhaustiva, siendo la persona experta capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

Los ejemplos no limitantes de base de consumo de perfumería adecuada pueden ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia o una loción para después del afeitado; un producto para el cuidado de telas, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante de telas, un renovador de telas, agua para planchado, papel, o blanqueador; un producto para higiene corporal, tal como un producto para higiene del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación de colorante o una pulverización para el cabello), una preparación cosmética (por ejemplo, una crema de disipación o un desodorante o antitranspirante), o un producto para higiene cutánea (por ejemplo, un jabón perfumado, espuma para ducha o baño, aceite o gel, o un producto de higiene); un producto acondicionador de aire, tal como un ambientador de aire o un ambientador de aire en polvo "listo para usar"; o un producto higiene doméstica, tal como una toallita húmeda, un detergente para la vajilla o detergente para superficies duras.

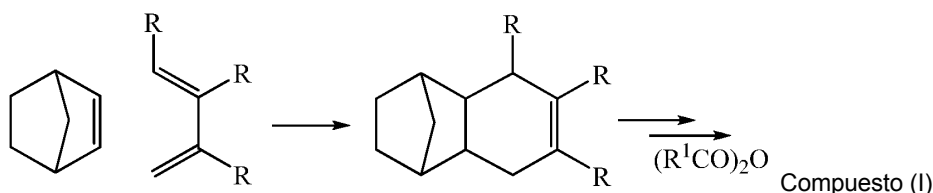
Algunas de las bases de productos de consumo anteriormente mencionadas pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de modo que puede ser necesario proteger este último frente a la descomposición prematura, por ejemplo por encapsulado o unión química a otro producto químico que sea adecuado para liberar el ingrediente de la invención en un estímulo externo adecuado, tal como una enzima, luz, calor o un cambio del pH.

Las proporciones en las cuales los compuestos de acuerdo con la invención se pueden incorporar en los diversos artículos o composiciones mencionadas anteriormente varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo a perfumar y del efecto organoléptico deseado así como también la naturaleza de los co-ingredientes en una base dada cuando los compuestos de acuerdo con la invención se mezclan con co-ingredientes perfumantes, solventes o aditivos comúnmente utilizados en la técnica.

Por ejemplo, en el caso de las composiciones perfumantes, las concentraciones típicas están en el orden de un 0,01% a un 60% en peso, o aún más, de los compuestos de la invención con base en el peso de la composición en la cual se incorporan. Las concentraciones menores que éstas, tales como en el orden de un 0,001% a un 20% en peso, se pueden utilizar cuando estos compuestos se incorporan en artículos perfumados, el porcentaje es relativo al peso del artículo.

Los compuestos de la invención se pueden preparar a partir de 2-norborneno de acuerdo con un procedimiento como se describe en el Esquema de reacción 1:

Esquema 1: Mecanismo sintético general



en donde R y R¹ tienen el significado indicado con anterioridad. El mecanismo de reacción puede incluir una etapa en donde el enlace doble del primer intermedio se isomeriza en otras posiciones. Los ejemplos en la presente memoria a continuación muestran diferentes ejemplos de dicho enfoque.

5 Ejemplos

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

El 2,3-dimetilbenciclo[2.2.1]heptano se preparó de acuerdo con Chem. Ber., 1955, 88, 407 o J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 5839. El 4-metil-triciclo[6.2.1.0(2,7)]undec-4-eno se obtuvo como se describe en el documento EP 678497.

Ejemplo 1

15 Síntesis de compuestos de la fórmula (I)

A)

Procedimiento general de Diels Alder con 2,3-dimetilbenciclo[2.2.1]heptano

El dienófilo (17 mmol) se disolvió en CH₂Cl₂ (25 ml) y se enfrió a -30 °C en un baño de hielo. EtAlCl₂ (1,0 M en hexanos, 8,32 ml, 8,32 mmol, 0,5 eq) se añadió lentamente por goteo. La solución se agitó a 0 °C durante 5-10 minutos adicionales, luego se añadió 2,3-dimetilbenciclo[2.2.1]heptano (2,0 g, 17 mmol) lentamente por goteo. La mezcla de reacción se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente y se agitó durante 1-2 horas adicionales a temperatura ambiente, luego se vertió en agua y éter. Se agitó vigorosamente durante 30 minutos, luego la fase acuosa se volvió a extraer con éter. La fase orgánica combinada se lavó con NH₄Cl, luego NaHCO₃, luego salmuera, se secó sobre sulfato de sodio, luego se filtró y los disolventes se retiraron a vacío para producir el producto crudo.

25 La purificación adicional por cromatografía en columna y/o destilación de bola a bola proporcionó el producto deseado.

Preparación de 1-[(1RS,4SR)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-6,7-dimetil-1,4-metan-naftalen-6-il]-etanona:

Dienófilo: 3-Me-pent-3-en-2-ona.

La destilación bola a bola, 150 °C, a 0,1 mbar produjo la cetona X deseado como un aceite incoloro, 2,0 g, mezcla de isómeros (endo:exo 9:1, más 1:1 epímeros de metilo) y rendimiento de un 56 %.

RMN ¹³C: 214,3, 214,0, 138,1, 137,3, 136,7, 136,4, 51,4, 51,38 (c), 46,9, 46,4 (CH₂), 45,1, 44,9, 44,88, 44,77, 34,3 (CH), 33,2 (CH₂), 32,9 (CH), 29,6, 29,2, 26,14, 26,1, 25,8, 25,7 (CH₂), 25,3, 25,2, 16,2, 16,0 (CH₃).

B)

Procedimiento General de Diels Alder con Norborneno y Dienes

35 En un autoclave de acero inoxidable, se disolvió norborneno (1 eq) en el dieno (1,0-1,6 eq) y BHT (di-terc butil hidroxitolueno) luego se selló y la mezcla se calentó a 180 °C en un baño de aceite durante 24-48 horas. La mezcla se enfrió, luego el residuo se destiló a vacío para producir el alqueno deseado.

a) (1RS,2RS,3RS,7RS)-3,5-dimetil-triciclo[6.2.1.0(2,7)] undec-4-eno y (1RS,2RS,3SR,7RS)-3,5-dimetil-triciclo[6.2.1.0(2,7)]undec-4-eno (menor). El norborneno (50,0 g, 0,53 mol), metil penta-1,3-dieno (65,4 g, 0,79 mol) y BHT (0,3 g) (48 horas) produjeron después de destilación fraccionada (0,08 mbar a 80 °C) el alqueno deseado, 65,0 g (1:4, isómeros).

RMN ¹³C: Isómero mayor: 135,9 (c), 128,3 (CH), 52,3, 44,2, 43,0, 41,2, (CH), 33,7, 33,6 (CH₂), 32,6 (CH), 30,1, 29,7 (CH₂), 23,2, 21,0 (CH₃).

45 b) (1RS,2SR,7RS,8SR)-3,4-dimetiltriciclo[6.2.1.0(2,7)] undec-4-eno. El norborneno (11,5 g, 121 mmol), 3-metil penta-1,3-dieno (15,0 g, 182 mmol) y BHT (0,3 g) (48 horas) produjeron después de destilación fraccionada (0,04

mbar a 100 °C) el alqueno deseado, 8,7 g (1:4, isómeros).

RMN ¹³C: Isómero mayor: 139,7 (c), 122,1 (CH), 52,5, 43,7, 43,4, 41,6, (CH), 33,7 (CH₂), 35,1 (CH), 30,2, 29,6 (CH₂), 28,2 (CH₂), 20,4, 17,4 (CH₃).

Procedimiento general de isomerización

5 El alqueno con puente (100 mmol) se disolvió en etanol (50 ml) y se añadió carbón con paladio (10 % Pd/C, 1,0 g) y la suspensión se calentó bajo reflujo durante 1-4 horas y luego se enfrió. La suspensión se filtró y los disolventes se retiraron a vacío para producir el alqueno crudo. La purificación adicional por destilación bola a bola a vacío y/o cromatografía en columna produjo el alqueno deseado. (Rendimiento de un 80-90 %).

10 a) (1RS,4SR,4aRS,8aSR)-5,7-dimetil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftaleno
RMN ¹³C: Isómero mayor: 135,0 (c), 124,8 (CH), 50,0, 44,1, 42,9, 40,6, (CH), 36,9, 33,6 (CH₂), 33,0 (CH), 29,9, 29,3 (CH₂), 24,0, 21,9 (CH₃).

b) (1RS,2SR,7RS,8SR)-3,4-dimetiltriciclo[6.2.1.0(2,7)]undec-3-eno
RMN ¹³C: 128,3, 127,7 (c), 49,3, 43,3, 41,8, 41,3 (CH), 34,2, 30,5, 29,8, 29,6, 27,2 (CH₂), 20,3, 17,8, (CH₃).

Procedimientos de acilación

15 *Preparación de 1-[(1RS,4SR,4aSR,8aSR)-5,7-dimetil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]etanona:*

El cloruro de zinc (5,0 g, 36 % mol) se fundió a vacío, luego se enfrió bajo nitrógeno con agitación. Se añadieron el alqueno obtenido en B)a) (75 mmol) y el anhídrido de ácido (35 g, 350 mmol) ya sea en ClCH₂CH₂Cl (100 ml) o tolueno (50 ml) y luego la suspensión se calentó a 80-90 °C durante 2-3 horas, luego se enfrió. La mezcla se dividió entre agua y éter, luego se volvió a extraer con éter. La fase orgánica se lavó con agua, luego NH₄Cl, NaHCO₃, salmuera, luego se secó sobre MgSO₄, se filtró y los solventes se retiraron a vacío para producir la cetona bruta. La purificación adicional por destilación bola a bola y/o cromatografía en columna produjo la cetona deseada. (Rendimiento de un 50-80 %).

25 La destilación bola a bola a 0,1 mbar a 110 °C produjo la cetona deseada como una mezcla de isómeros (14:10:6:54), 12,2 g.
RMN ¹³C: Isómero mayor 212,5, 131,5 (c), 128,3 (CH), 59,2, 48,6, 43,7, 42,7, 40,6, 35,5 (CH), 33,6 (CH₂), 29,8 (CH₃), 30,1, 29,0 (CH₂), 21,2, 20,0 (CH₃).

Preparación de 1-[(1RS,4SR,8aSR)-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahidro-5,6-dimetil-1,4-metanonaftalen-6-il]etanona:

30 Una solución de EtAlCl₂ (1,0 M en hexanos, 3,1 ml, 3,1 mmol) se añadió lentamente por goteo a una solución agitada de (1RS,2SR,7RS,8SR)-3,4-dimetiltriciclo[6.2.1.0(2,7)]undec-3-eno obtenido en (1,0 g, 3,1 mmol) en CH₂Cl₂ (10 ml) enfriado a 5 °C a una tasa tal que la temperatura permaneció < 5 °C. La mezcla de reacción se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente durante 1 hora, luego se vertió en una mezcla de hielo/agua. La mezcla se volvió a extraer con éter dos veces, se lavó con agua, NaHCO₃ luego salmuera, se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y los solventes se retiraron a vacío para producir la cetona bruta, 1,2 g como un aceite amarillo pálido. La purificación adicional por cromatografía (cartucho 80 G Puriflash PF50-SiHP) con ciclohexano:acetato de etilo, 19:1, luego 9:1, luego 4:1, produjo la cetona deseada, que se destiló por medio de destilación bola a bola a 160° C a 0,2 mbar, para producir la cetona 600 mg como una mezcla de isómeros (72:28).

35 RMN ¹³C: Isómero mayor 213,5, 146,4, 120,4 54,5 (c), 45,4, 40,8, 40,4 (CH), 37,0, 33,8, 31,2, 25,8 (CH₂), 24,7 (CH₃), 24,2 (CH₂), 21,7, 15,5 (CH₃).

Preparación de 1-((1RS,4SR,4aRS,8aSR)-7-metil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftalen-6-il)etanona:

40 Se añadió ZnBr₂ (3,0 g, 13,4 mmol) a una solución de anhídrido acético (30 ml) y 4-metil-triciclo [6.2.1.0(2,7)]undec-4-eno (10,0 g, 62 mmol) y luego se calentó a reflujo. Después de 2 horas a reflujo la mezcla se enfrió, luego se vertió en NH₄OH diluido (6 %) y se extrajo con éter dietílico. La fase orgánica se lavó con solución saturada de NaHCO₃, luego salmuera, se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y los disolventes se retiraron a vacío. La cetona bruta (9,3 g de aceite anaranjado) se purificó adicionalmente por destilación cola a cola a 0,1 mbar a 120 °C que produjo la cetona deseada, 5,4 g como una mezcla de isómeros (7:6:16:21:16).

50 Después el cartucho de cromatografía (gel de sílice 40G) con ciclohexano:acetato de etilo como eluyente produjo el isómero deseado. La purificación adicional por destilación bola a bola a 0,3 mbar a 130 °C produjo el isómero alfa como una mezcla de epímeros endo y exo, (91:4), 450 mg.
RMN ¹³C: isómero deseado 209,6 (c), 132,9 (c), 128,5 (CH), 53,4 (CH), 43,2, 43,0, 41,9, 38,5 (CH), 32,9, 30,7, 29,6, 28,9 (CH₂), 28,7, 24,0 (CH₃).

La elución adicional produjo el isómero beta, la purificación adicional por destilación bola a bola a 0,3 mbar a 130 °C produjo el isómero beta (insaturación α-β), 700 mg.
RMN ¹³C: Isómero beta 201,4 (c), 147,4 (c), 134,5 (c), 43,5, 42,7, 42,5 (CH), 37,6, 33,0, 29,9 (CH₃), 29,7, 29,6 (CH₂), 22,0 (CH₃).

Preparación de 1-((1RS,4SR,4aRS,8aSR)-7-metil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftalen-6-il)-1-propanona:

Se suspendió ZnBr₂ (3,5 g, 15,4 mmol) en dicloroetano (15 ml) y se calentó a reflujo. Se añadió una solución de anhídrido propiónico (12,0 g, 92 mmol) y 4-metil-triciclo[6.2.1.0(2,7)]undec-4-eno (5,0 g, 30,8 mmol) en dicloroetano (10 ml) lentamente por goteo. Después de 6 horas a reflujo, la mezcla se enfrió, luego se vertió en NH₄OH diluido (6 %) y se extrajo con éter dietílico. La fase orgánica se lavó con NaHCO₃ saturado, luego salmuera, se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y los solventes se retiraron a vacío. La cetona bruta (8,0 g de aceite anaranjado) se purificó adicionalmente por destilación bola a bola a 0,2 mbar a 120 °C que produjo la cetona deseada, 3,2 g (48 %) como una mezcla de isómeros (21:25:22:12).

¹³C (100 MHz) (mezcla de isómeros): 214,2, 213,8, 212,1, 204,8 (c), (159,8, 158,2 (c), ENOL éster), 149,0, 146,2 (c), 133,5, 133,0, 132,9, (c), 128,5, 128,2, 124,7, 118,4 (CH), 55,6, 52,5, 51,0, 46,1, 43,8, 43,6, 43,4, 43,2, 43,1, 43,0, 42,9, 42,7, 42,5, 42,2, 42,1, 41,9, 40,7 (CH), 38,6, 37,6, 37,3, 35,8, 34,6, 34,4, 34,0, 33,5, 33,2, 33,0, 32,9, 31,6, 31,2, 30,9, 30,0, 29,8, 29,6, 29,6, 29,5, 28,9, 28,8, 28,6, 28,4, 27,8 (CH₂), 24,0, 21,8, 21,1, 20,9, 14,5, 14,3, 7,8, 7,7 (CH₃).

MS: m/z (+) 218.

15 Procedimiento de epimerización general

Se añadió lentamente una solución de etóxido de sodio (21 % en etanol, 0,5 ml) por goteo a una solución de la mezcla de cetona (1 g, xx mmol) en éter (5 ml) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12-15 horas adicionales, luego se vertió en agua y éter. La fase acuosa se volvió a extraer con éter. La fase orgánica combinada se lavó con NH₄Cl saturado, salmuera, luego se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y los solventes se removieron a vacío para producir la cetona bruta. La purificación adicional por destilación bola a bola bajo presión reducida produjo la cetona deseada como una mezcla diferente de isómeros.

Preparación de 1-[(1RS,4SR,4aSR,5SR,6RS,8aSR)-5,7-dimetil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]jetanona:

Se añadió etóxido de sodio (21 % en etanol, 0,5 ml) a una solución agitada de 1-[(1RS,4SR,4aSR,8aSR)-5,7-dimetil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metano-naftalen-6-il]jetanona (0,9 g, 4,6 mmol) en éter (5 ml) y se dejó agitar a temperatura ambiente durante 12 horas. Se añadieron ácido acético (1 ml) y éter, luego la fase orgánica se lavó con agua 2x, luego salmuera, se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y los solventes se removieron a vacío para producir la cetona cruda, 0,75 g. La destilación bola a bola a 0,2 mbar, 110 °C produjo la cetona deseada como una mezcla de isómeros (46:6:18:23).

RMN ¹³C: isómero mayor 210,3, 132,7 (q), 128,6 (CH), 60,2, 46,6, 44,8, 42,8, 40,5, 35,6 (CH), 33,4 (CH₂), 30,8 (CH₃), 29,6, 29,2 (CH₂), 23,5, 19,2 (CH₃).

Procedimiento de hidrogenación general

En un autoclave de acero inoxidable, la cetona (10 mmol) se disolvió en acetato de etilo (10 ml) y se añadió Pd/C (10 %, 100 mg) y la suspensión se purgó 5 veces con gas hidrógeno, luego se agitó bajo una atmósfera de gas hidrógeno (5-10 bar) durante 1-3 horas. El exceso de presión de hidrógeno luego se ventó y se purgó con nitrógeno, luego se filtró a través de un tapón de sílice y el tapón se lavó con acetato de etilo. Los solventes se retiraron a vacío. La destilación bola a bola del residuo produjo la cetona deseada, 80-95 %.

Preparación de 1-[(1RS,4SR,4aRS,8aSR)-7-metildecahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]jetanona:

RMN ¹³C: 211,9 (c), 55,5, 42,9, 42,1, 37,3 (CH), 32,8, 30,3, 29,8, 29,6, 27,6 (CH₂), 26,8 (CH), 28,6, 22,5 (CH₃).

40 Ejemplo 2Preparación de una composición perfumante

Una composición perfumante, del tipo amaderado, se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
20	Ambrox® ¹⁾
20	Anetol
50	10%* Aceite de Angélica
20	Cashmeran® ²⁾
400	8-metoxi-2,6,6,8-tetrametil-triciclo[5.3.1.0(1,5)]undecano
20	Aceite esencial de limón
20	Coranol ^{IM 3)}
650	70 %** Galaxolide® ⁴⁾
250	Hedione® ⁵⁾
20	Aceite esencial de naranja

(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
50	Sclareolate® ⁶⁾
30	10 %* Terpineol
80	Aceite de vetiver
370	Vetiverol
2000	

* en dipropilenglicol
 ** en miristato de isopropilo

1) (-)-(8R)-8,12-epoxi-13,14,15,16-tetranorlabdano; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 2) 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4-indenona; origen: International Flavors & Fragrances, USA
 3) 4-ciclohexil-2-metil-2-butanol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 4) 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-g-2-benzopirano; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU
 5) dihidrojasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 6) (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato de propilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

5 La adición de 200 partes en peso de 1-[(1RS,8SR)-4,5-dimetil-triciclo[6.2.1.0(2,7)]undec-2(7)-en-4-il]etanona a la composición descrita anteriormente giró a la última de una nota amaderada a una nota amaderada dulce (casi vainilla) y reforzó las notas de vetiver.

La adición de la misma cantidad de Iso E® Super (1-(octahidro-2,3,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona) a la composición descrita anteriormente reforzó las notas de ámbar, mientras que las notas de vetiver no se modificaron.

Ejemplo 3

Preparación de una composición perfumante

10 Una composición perfumante para un detergente, del tipo floral, se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
10	Acetato de bencilo
120	Acetato de verdilo
100	Aldehído hexilcinámico
20	Antranilato de metilo
50	1%* 2-Metil-pentanoato de etilo
25	10%* Benzoato de metilo
30	Bencilacetona
20	Boisambrene® ¹⁾
50	10 %* 2-Etoxinaftaleno
25	Cetalox® ²⁾
5	Citronelil nitrilo
40	(1'R,E)-2-etil-4-(2',2',3'-trimetil-3'-ciclopenten-1'-il)-2-buten-1-ol
120	Dihidromircenol
20	Exaltolide® ³⁾ Total
10	10 %* 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-1-ol
20	10 %* Triciclo[5.2.1.0(2,6)]decano-2-carboxilato de etilo
10	Ionona Alfa
10	Ionona Beta
20	Lilial® ⁴⁾
130	Linalol
20	10 %* Metilisoegenol
130	Propionato de verdilo
40	Propionato de isobornilo
50	10 %* Romascone® ⁵⁾
50	Aceite esencial de Rosa Centifolia
150	Tetrahidromircenol
10	Gamma undecalactona
25	Undecavertol
420	Verdox® ⁶⁾
20	10 %* (2,2-dimetoxietil)benceno

(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
50	10 %* 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído
<hr/>	
1800	
* en dipropilenglicol	
1)	(metoximetoxi)ciclododecano; origen: Symrise, Holzminden, DE
2)	dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametil-nafto[2,1-b]furano; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
3)	pentadecanolida; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
4)	3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza
5)	2,2-dimetil-6-metilen-1-ciclohexanocarboxilato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
6)	acetato de 2-terc-butil-1-ciclohexilo; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU

5 La adición de 200 partes en peso de 1-[(1RS,8SR)-4,5-dimetil-triciclo[6.2.1.0(2,7)]undec-2(7)-en-4-il]etanona a la composición descrita anteriormente impartió a la última una nota amaderada cálida, ligeramente a cedro y con una elegante nota de fondo de pomelo e impartió también un giro de raíz.

Por la adición de la misma cantidad de Iso E® Super (1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona) a la composición descrita anteriormente, el efecto fue más seco, más ámbar y de ningún modo cítrico.

Ejemplo 4

Preparación de una composición perfumante

10 Una composición perfumante para un suavizante, del tipo floral, almizclado y polvoriento, se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
25	Acetato de bencilo
60	Acetato de linalilo
70	Acetato de verdilo
20	10 %* Acetofenona
40	Aldehído anísico
20	Aldehído C 12
450	aldehído hexilcinámico
10	Glicolato de alilo y amilo
20	Antranilato de metilo
10	Cetalox® ¹⁾
30	Cinamato de etilo
30	Citronelol
70	Cumarina
5	Damascenona
20	Dartanol
40	Decal
15	Etilpralina
450	Etilvanillina
5	Eugenol F
5	3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal
150	Hedione® ²⁾
120	1,3-Benzodioxol-5-carbaldehído
5	Isoeugenol
100	Alfa iso metilionona
280	Lilial® ³⁾
180	Linalol
100	Lyral® ⁴⁾
15	2,3-Epoxi-3-fenilbutanoato de etilo
200	Muscenona® ⁵⁾ Delta
65	Gamma nonalactona
10	Aceite de pachulí
30	Fenetilol

(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
50	Aceite esencial de naranja
10	Prunella® ⁶⁾
300	Romandolide® ⁷⁾
50	Aceite esencial de Rosa Wardia
90	Salicilato de hexilo
150	Sandela® ⁸⁾
20	Tamarine Base ⁶⁾
10	Terpineol
40	Gamma undecalactona
60	Vanillina
70	Verdox
3500	
*	en dipropilenglicol
**	en miristato de isopropilo
1)	dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametil-nafto[2,1-b]furano; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
2)	dihidroxasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
3)	3-(4-terc-butifenil)-2-metilpropanal; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza
4)	4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carbaldehído; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU
5)	3-metil-5-ciclopentadecen-1-ona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
6)	base de perfumería compuesta; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
7)	propanoato de (1S,1'R)-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxicarbonil]metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
8)	5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metil-pentan-2-ol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
9)	acetato de 2-terc-butil-1-ciclohexilo; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU

La adición de 500 partes en peso de 1-[(1RS,8SR)-4,5-dimetil-triciclo[6.2.1.0(2,7)]undec-2(7)-en-4-il]etanona a la composición descrita anteriormente impartió a la última un aspecto dulce y funcional.

- 5 Por la adición de la misma cantidad de Iso E® Super (1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona) a la composición descrita anteriormente, el efecto fue más seco, menos dulce, más cedro y menos funcional.

Ejemplo 5

Preparación de una composición perfumante

Una composición perfumante para una colonia masculina, del tipo amaderado, se preparó mezclando los siguientes

- 10 ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
40	Acetato de linalilo
20	10 %* Acetato de mircenilo
20	Ambrox Super® ¹⁾
20	Anetol
50	10 %* Aceite de raíces Angelica
20	Cashmeran® ²⁾
400	Cedramber ³⁾
50	Aceite esencial de limón
600	70 %** Galaxolide® ⁴⁾
250	Hedione® ⁵⁾
50	Linalol
20	Aceite esencial de naranja
10	Terpineol
80	Aceite esencial de vetiver
370	Vetiverol
2000	

(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
*	en dipropilenglicol
**	en miristato de isopropilo
1)	(-)-(8R)-8,12-epoxi-13,14,15,16-tetranorlabdano; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
2)	1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4-indenona; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU
3)	8-metoxi-2,6,6,8-tetrametil-triciclo[5.3.1.0(1,5)]undecano
4)	1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-g-2-benzopirano; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU
5)	dihidroxiasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

5 La adición de 2000 partes en peso de 1-[(1RS,4SR,8aSR)-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahidro-5,6-dimetil-1,4-metanonaftalen-6-il]-etanona a la composición descrita anteriormente impartió a la última una nota amaderada, en lugar de pachulí y muy suave.

Por la adición de la misma cantidad de Iso E[®] Super (1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona) o Vertofix (1-(2,6,8,8-, tetrametil triciclo(5.3.1.01,5)undec-8-en-9-il)-1-etanona) a la composición descrita anteriormente, el efecto fue más seco y más cedro seco.

10 La 1-[(1RS,4SR,8aSR)-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahidro-5,6-dimetil-1,4-metanonaftalen-6-il]-etanona reforzó la nota de vetiver mientras que Iso E[®] Super y Vertofix enfatizaron a una nota de ámbar seco.

Ejemplo 6

Preparación de una composición perfumante

Una composición perfumante para una colonia, del tipo almizclado y cítrico, se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
360	Acetato de linalilo
20	10 %* Ambrinol
30	Ambrox Super [®] ¹⁾
600	Aceite esencial de limón
60	Cumarina
50	10 %* Damascona Alfa
700	Dihidromircenol
20	Estragón
40	10 %* Farenal ²⁾
10	2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-1-ol
200	70** Galaxolide [®] ³⁾
30	Geraniol
120	Aceite de geranio
350	Hedione [®] ⁴⁾
10	Laurier Noble
150	Linalool
80	Lylal [®] ⁵⁾
10	Norlimbanol Dextro ⁶⁾
140	7-metoxi-3,7-dimetil-2-octanol
500	Tonalide [®] ⁷⁾
20	Vanillina
3500	

15

(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
*	en dipropilenglicol
**	en miristato de isopropilo
1)	(-)-(8R)-8,12-epoxi-13,14,15,16-tetranorlabdano; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
2)	2,6,10-trimetil-9-undecenal; origen: Symrise, Holzminden, DE
3)	1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-g-2-benzopirano; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU.
4)	Dihidroxasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
5)	4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU
6)	trans-1-(2,2,6-trimetil-1-ciclohexil)-3-hexanol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
7)	(5,6,7,8-tetrahidro-3,5,5,6,8,8-hexametil-2-naftil)-1-etanona; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza

- 5 La adición de 1500 partes en peso de 1-[(1RS,4SR,8aSR)-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahidro-5,6-dimetil-1,4-metanonaftalen-6-il]-etanona a la composición descrita anteriormente impartió a la última un aspecto amaderado, cálido/tropical desconocido en la paleta y el cual no se podría lograr con cualquier ingrediente conocido, aún cuando se utilice a tal porcentaje elevado. Este efecto demuestra su facilidad de uso y versatilidad, debido a que el efecto es diferente en comparación con la primera composición.

Ejemplo 7

Preparación de una composición perfumante

- 10 Una composición perfumante para detergente, del tipo floral y amaderado, se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
250	Acetato de verdilo
200	Aldehído hexilcinámico
40	Antranilato de metilo
40	10 %* Applinate ¹⁾
60	Bencilacetona
50	Cetalox® ²⁾
20	Citronelil nitrilo
80	Dartanol ³⁾
250	Dihidromircenol
90	Exaltolide Total® ⁴⁾
40	10 %* 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-1-ol
50	10 %* Triciclo[5.2.1.0.(2,6)]decano-2-carboxilato de etilo
20	Ionona Alfa
10	Ionona Beta
20	Iralia® ⁵⁾
100	Lilial® ⁶⁾
260	Linalol
50	10 %* Metiliso Eugenol
260	Propionato de verdilo
80	Propionato de isobornilo
120	10 %* Romascone® ⁷⁾
100	Aceite de Rosa Wardia
300	Tetrahidromircenol
50	10 %* 2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído
20	Gamma undecalactona
50	Undecavertol
800	Verdox® ⁸⁾
50	10 %* (2,2-dimetoxietil)benceno
40	Aceite de ylang
3500	

ES 2 610 564 T3

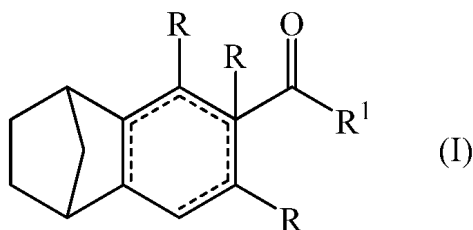
(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
*	en dipropilenglicol
1)	2-metil-pentanoato de etilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
2)	dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametil-nafto[2,1-b]furano; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
3)	(1'R,E)-2-etil-4-(2',2',3'-trimetil-3'-ciclopenten-1'-il)-2-buten-1-ol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
4)	pentadecanolida; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
5)	mezcla de isómeros de metiliononas; Firmenich SA, Ginebra, Suiza
6)	3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza
7)	2,2-dimetil-6-metilen-1-ciclohexanocarboxilato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
8)	acetato de 2-terc-butil-1-ciclohexilo; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU

5 La adición de 1500 partes en peso de 1-[(1RS,4SR,8aSR)-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahidro-5,6-dimetil-1,4-metanonaftalen-6-il]-etanona a la composición descrita anteriormente impartió a la última un aspecto amaderado suave y suave. Esta nota también se observó en la tela húmeda y seca.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula



5 en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una de sus mezclas, y en la que una línea punteada representa un enlace sencillo o doble carbono-carbono y las otras un enlace sencillo carbono-carbono;

10 cada R, independientemente uno de otro, representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo, con la condición de que al menos uno de dichos grupos R represente un grupo metilo o etilo; y R¹ representa un grupo metilo o etilo.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dos de dichos grupos R representan un grupo metilo o etilo y uno de dichos grupos R representa un átomo de hidrógeno.

15 3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** una línea punteada representa un enlace doble carbono-carbono y las otras un enlace sencillo carbono-carbono.

20 4. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la línea punteada entre los átomos de carbono 4a y 8a, o entre 4a y 5, representa un enlace doble carbono-carbono.

25 5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto (I) es 1-[(1RS,4SR)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-6,7-dimetil-1,4-metanonaftalen-6-il]-etanona, 1-[(1RS,4SR,8aSR)-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahidro-5,6-dimetil-1,4-metanonaftalen-6-il]-etanona, 1-[(1RS,4SR,4aSR,8aSR)-5,7-dimetil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]etanona, 1-[(1RS,4SR,4aSR,5SR,6RS,8aSR)-5,7-dimetil-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]etanona o 1-[(1RS,4SR,4aRS,8aSR)-7-metildecahidro-1,4-metanonaftalen-6-il]etanona.

30 6. Uso como ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Una composición perfumante que comprende

- 35 i) al menos un compuesto de la fórmula (I), de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
 ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y
 iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

8. Un producto de consumo perfumante que comprende:

- 40 i) al menos un compuesto de fórmula (I), de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y
 ii) una base de consumo de perfumería.

45 9. Un producto de consumo perfumante de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la base de consumo de perfumería es un perfume, un producto para el cuidado de telas, un producto de higiene corporal, un producto de acondicionamiento de aire o un producto para higiene doméstica.

50 10. Un producto de consumo perfumante de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la base de consumo de perfumería es un perfume fino, una colonia, una loción para después del afeitado, un detergente líquido o sólido, un suavizante de telas, un renovador de telas, agua para planchado, papel, un blanqueador, un champú, una preparación de colorante, una pulverización para el cabello, una crema de disipación, un desodorante o antitranspirante, un jabón perfumado, espuma para ducha o baño, aceite o gel, un producto de higiene, un ambientador de aire, un ambientador de aire en polvo "listo para usar", una toallita húmeda, un detergente para la vajilla o un detergente para superficies duras.