

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 134**

51 Int. Cl.:

C07D 307/94 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2014** **E 14165883 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017** **EP 2801572**

54 Título: **3,3-Dietil-alquil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-enos novedosos y su uso en composiciones de perfume**

30 Prioridad:

07.05.2013 US 201313888742

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

22.05.2017

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES
INC. (100.0%)**

**521 West 57th Street, 10th Floor Legal
New York, NY 10019, US**

72 Inventor/es:

**YUN, HEEDONG;
OESTERLE, RYAN D. y
CLOSSON, ADAM P.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 613 134 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

3,3-Dietil-alquil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-enos novedosos y su uso en composiciones de perfume

Campo de la invención

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

Antecedentes de la invención

10 En la industria de las fragancias existe una necesidad continua de proporcionar nuevos productos químicos para dar a los perfumistas y otras personas la capacidad de crear nuevas fragancias para perfumes, colonias y productos de cuidado personal. Los expertos en la técnica apreciarán cómo las pequeñas diferencias en las estructuras químicas pueden dar lugar a diferencias importantes e inesperadas en el olor, las notas y las características de las moléculas. Estas variaciones permiten a los perfumistas y otras personas aplicar compuestos nuevos en la creación de fragancias nuevas.

El documento WO 96/20185 se refiere a composiciones olorosas y divulga derivados furánicos flagrantos con dimetilo en el anillo furánico, i-propilo en el anillo carbocíclico C6 y sin dobles enlaces en el anillo carbocíclico C6.

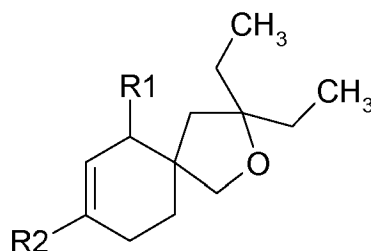
15 El documento EP 1652845 divulga derivados de lactona como fragancias que tienen una sustitución cetónica en el anillo furano.

El documento WO 2010/125100 se refiere a composiciones de aromas y fragancias que comprenden derivados de 2-oxaspiro[5,5]undec-8-eno.

Sumario de la invención

20 La presente invención proporciona productos químicos novedosos y su uso ventajoso e inesperado en la potenciación, la mejora o la modificación de la fragancia de perfumes, colonias, aguas de tocador, productos para el cuidado de los tejidos, productos personales y similares.

25 Más específicamente, la presente invención se dirige a compuestos de 3,3-dietil-alquil-2-oxa-espiro[4,5]dec-7-eno novedosos que muestran un efecto de fragancia inesperado, particularmente notas frutales, verdes y de madera, y un procedimiento para mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia mediante la adición de una cantidad olfativamente aceptable de 3,3-dietil-alquil-2-oxa-espiro[4,5]dec-7-enos representados por la fórmula I expuesta a continuación:



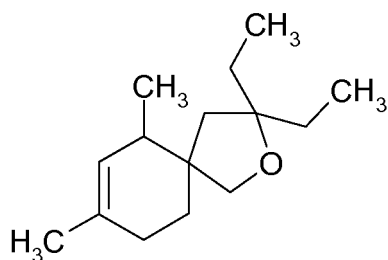
Fórmula I

30 en la que R¹ y R² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y metilo.

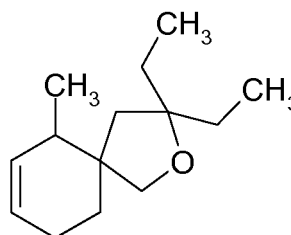
Estos y otros modos de realización de la presente invención resultarán evidentes al leer la siguiente memoria descriptiva.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

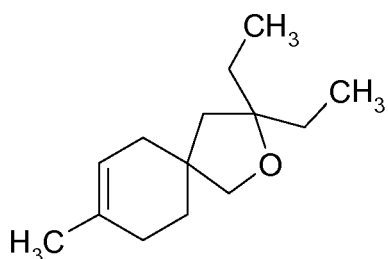
35 Es conocido para los expertos en la técnica que la fórmula I como se ha definido anteriormente proporciona los siguientes compuestos novedosos:



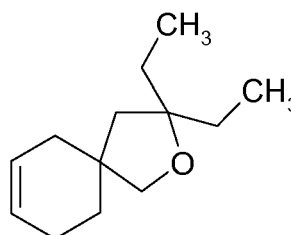
Fórmula II



Fórmula III



Fórmula IV



Fórmula V

Los expertos en la técnica reconocerán que:

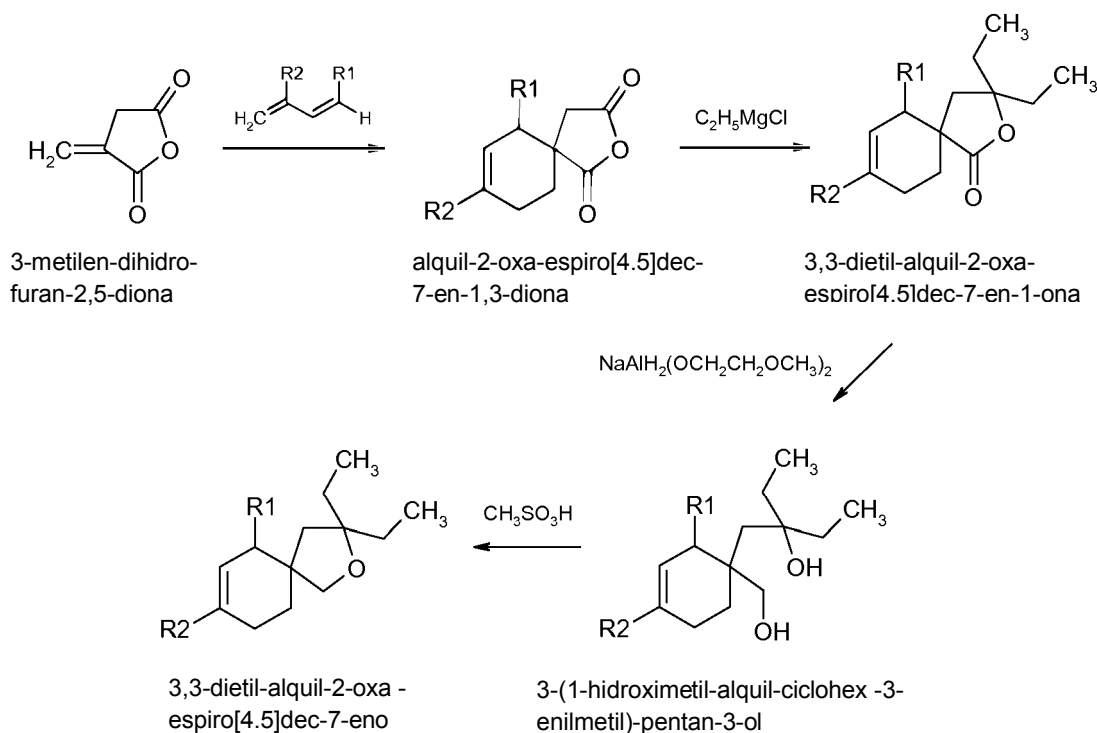
la fórmula II representa 3,3-dietil-6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno;

la fórmula III representa 3,3-dietil-6-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno;

5 la fórmula IV representa 3,3-dietil-8-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno, y

la fórmula V representa 3,3-dietil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno.

Los compuestos de la presente invención se pueden preparar a partir de 3-metilen-dihidro-furan-2,5-diona (disponible comercialmente). Las etapas de reacción se pueden representar mediante el esquema que se muestra a continuación:



en el que R^1 y R^2 son como se definen anteriormente.

- 5 Los expertos en la técnica reconocerán que el alquil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno contenido en los compuestos de la presente invención da lugar a varios isómeros posicionales cis-trans. En el presente documento se pretende que los compuestos descritos en el presente documento incluyan mezclas de isómeros de estos compuestos, así como los isómeros que se pueden separar usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Las técnicas adecuadas incluyen la cromatografía, tal como la cromatografía de líquidos de alta resolución, denominada HPLC, y especialmente la cromatografía en gel y la microextracción en fase sólida, denominada SPME.
- 10 La complejidad de las notas olorosas se refiere a la presencia de olores múltiples y/o mezclados, pero definidos más que a una sola nota o unas pocas notas fácilmente identificables. También se asignan altos niveles de complejidad a compuestos que poseen notas ambiguas y de alguna manera difíciles de definir debido a la contribución directa de las muchas combinaciones olfativas de los olores producidos. Se considera que los materiales de fragancia de alto nivel de complejidad tienen una calidad inusual y alta.
- 15 El uso de los compuestos de la presente invención son objetos de aplicación generalizada en los productos de perfumería actuales, que incluyen la preparación de perfumes y colonias, el perfumado de productos de cuidado personal tales como jabones, geles de ducha y productos de cuidado del cabello, así como ambientadores y preparaciones cosméticas. Estos compuestos también se pueden usar para perfumar productos de limpieza, tales como, pero sin limitación, detergentes, materiales de lavavajillas, composiciones para fregar, limpiacristales y similares. En estas preparaciones, los compuestos de la presente invención se pueden usar solos o en combinación con otras composiciones perfumantes, disolventes, adyuvantes y similares. La naturaleza y variedad de los otros ingredientes que también se pueden emplear son bien conocidas por los expertos en la técnica.
- 20 En la presente invención se pueden emplear muchos tipos de fragancias, siendo la única limitación la compatibilidad con los otros componentes que se empleen. Las fragancias adecuadas incluyen, pero sin limitación, frutos tales como almendra, manzana, cereza, uva, pera, piña, naranja, fresa, frambuesa; almizcle y esencias florales tales como de tipo lavanda, de tipo rosa, de tipo lirio, de tipo clavel. Otras esencias agradables incluyen esencias de hierbas aromáticas y bosques derivadas de pino, abeto y otros olores forestales. Las fragancias también se pueden derivar de diversos aceites, tales como aceites esenciales, o de materiales vegetales tales como menta piperina, hierbabuena y similares.
- 25 En la patente de EE. UU. N.º 4.534.891, se proporciona una lista de fragancias adecuadas, cuyo contenido se incorpora por referencia como se expone en su totalidad. Otra fuente de fragancias adecuadas se encuentra en Perfumes, Cosmetics and Soaps, segunda edición, editado por W. A. Poucher, 1959. Entre las fragancias proporcionadas en este tratado se encuentran la acacia, mimosa, chipre, ciclamen, helecho, gardenia, espino,
- 30

heliotropo, madreselva, jacinto, jazmín, lila, lirio, magnolia, mimosa, narciso, heno recién cortado, azahar, orquídea, reseda, guisante de olor, trébol, nardo, vainilla, violeta, alhelí y similares.

Los compuestos de la presente invención pueden usarse en combinación con un compuesto aromático complementario. El término "compuesto aromático complementario" como se usa en el presente documento se define como un compuesto aromático que se selecciona del grupo compuesto por 2-[(4-metilfenil)metil]heptanal (Acalea), éster alílico del ácido iso-amiloxiacético (glicolato de alil amilo), (3,3-dimetilciclohexil)etiletil propano-1,3-dioato (Appleide), 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclo-penten-1-il)-2-buten-1-ol (Bacdanol), 2-metil-3-[(1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]hept-2-il)oxi] exo-1-propanol (Bornafix), 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona (Cashmeran), 1,1-dimetoxi-3,7-dimetil-2,6-octadieno (Cital DMA), 3,7-dimetil-6-octen-1-ol (Citronellol), acetato de 3A,4,5,6,7,7 A-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5/6-ilo (Cyclacet), propionato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5/6-ilo (Cyclaprop), butirato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1G-inden-5/6-ilo (Ciclobutanato), 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona (Delta Damascone), 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetil propanonitrilo (Fleuranil), 2,2-dimetilpropionaldehído de 3-(O/P-etilfenilo) (Floralozone), tetrahidro-4-metil-2-(2-metilpropil)-2H-piran-4-ol (Florifol), 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta-gamma-2-benzopirano (Galaxolide), 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)pent-4-en-1-ona (Galbascone), acetato de E/Z-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ilo (acetato de geranilo), α -metil-1,3-benzodioxol-5-propanal (Helional), 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1,6-heptadien-3-ona (Hexalon), (Z)-3-hexenil-2-hidroxibenzoato (hexenilsalicilato, CIS-3), 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (Ionona α), 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etan-1-ona (Iso E Super), 3-oxo-2-pentilciclopentanoacetato de metilo (Kharismal), 2,2,4-trimetil-4-fenil-butanonitrilo (Khusinil), 3,4,5,6,6-pentametilhept-3-en-2-ona (Koavone), ciclohexen-1-carboxaldehído de 3/4-(4-hidroxi-4-metilpentilo) (Lylal), 3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (Metil ionona γ), 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il) pent-1-en-3-ona (Metil ionona α Extra, metil ionona N), 3-metil-4-fenilbutan-2-ol (Muguesia), ciclopentadec-4-en-1-ona (Musk Z4), 3,3,4,5,5-pentametil-11,13-dioxatriciclo[7.4.0.0<2,6>]tridec-2(6)-eno (Nebulone), acetato de 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ilo (acetato de nerilo), 3,7-dimetil-1,3,6-octatrieno (Ocimene), ortho-toliletanol (Peomosa), 3-metil-5-fenilpentanol (Phenoxanol), ciclohex-3-en-1-carboxaldehído de 1-metil-4-(4-metil-3-pentenilo) (Precyclemone B), 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (Sanjinol), 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (Santaliff), Terpeneol, 1-carboxaldehído de 2,4-dimetil-3-ciclohexeno(Triplal), decahidro-2,6,6,7,8,8-hexametil-2H-indeno[4,5-B]furano (Trisamber), acetato de 2-terc-butilciclohexilo (Verdox), acetato de 4-terc-butilciclohexilo (Vertenex), acetilcedreno (Vertofix), 1-carboxaldehído de 3,6/4,6-dimetilciclohex-3-eno(Vertoliff), y (3Z)-1-[(2-metil-2-propenil)oxi]-3-hexeno (Vivaldie).

Los términos "formulación de fragancia", "composición de fragancia" y "composición de perfume" significan lo mismo y se refieren a una composición de consumo que es una mezcla de compuestos, incluyendo, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, lactonas, nitrilos, aceites naturales, aceites sintéticos y mercaptanos, que están mezclados de manera que los olores combinados de los componentes individuales producen una fragancia agradable o deseada. La formulación de fragancia de la presente invención es una composición de consumo que comprende un compuesto de la presente invención. La formulación de fragancia de la presente invención puede comprender un compuesto de la presente invención y, además, un compuesto de fragancia complementario como se define anteriormente.

El término "producto de fragancia" significa un producto de consumo que agrega una fragancia o enmascara un mal olor. Los productos de fragancia pueden incluir, por ejemplo, perfumes, colonias, el agua de tocador, productos para el cuidado personal como jabones, geles de ducha y productos para el cuidado del cabello, productos para el cuidado de tejidos, ambientadores, productos cosméticos y productos de limpieza como detergentes, composiciones de lavavajillas, compuestos de fregado y limpiacristales. El producto de fragancia de la presente invención es un producto de consumo que comprende un compuesto de la presente invención. El producto de fragancia de la presente invención puede contener un compuesto de la presente invención y, además, un compuesto de fragancia complementario como se define anteriormente.

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

Se entiende que "cantidad olfativamente aceptable" quiere decir la cantidad de compuesto presente en las composiciones de perfume en la que cada componente contribuirá con sus particulares características olfativas, pero el efecto olfativo de la composición del perfume será la suma de los efectos de cada uno de los perfumes o ingredientes de fragancia. Por tanto, los compuestos de la invención se pueden usar para alterar las características aromáticas de la formulación de perfume, modificando la reacción olfativa a la que contribuyen otros ingredientes de la composición. La cantidad variará dependiendo de muchos factores, incluyendo otros ingredientes, sus cantidades relativas y el efecto que se desea.

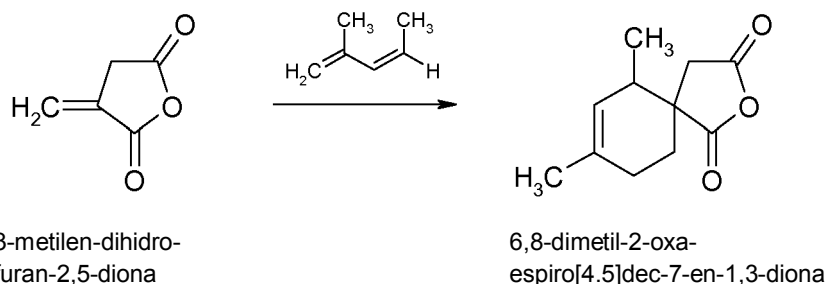
La cantidad de los compuestos de la presente invención empleados en una formulación de fragancia oscila desde aproximadamente el 0,005 hasta aproximadamente el 50 por ciento en peso, preferentemente desde el 0,1 hasta aproximadamente el 25 por ciento en peso y más preferentemente desde aproximadamente el 0,5 hasta

aproximadamente el 10 por ciento en peso. Los expertos en la técnica podrán emplear la cantidad deseada para proporcionar el efecto y la intensidad de fragancia deseados. Además de los compuestos de la presente invención, también se pueden usar otros materiales junto con la formulación de fragancia. También se pueden emplear materiales bien conocidos tales como tensioactivos, emulsionantes, polímeros para encapsular la fragancia, sin alejarse del alcance de la presente invención.

Cuando se usa en una formulación de fragancia, este ingrediente proporciona notas frutales, verdes y de madera que hacen a la formulación de fragancia más deseable y evidente y añade percepción de valor. Todas las cualidades de olor encontradas en este material ayudan a embellecer y potenciar el acorde acabado, mejorando el desempeño de los demás materiales de la fragancia. El recuerdo frutal se encuentra en muchas fragancias actualmente porque está muy de moda, especialmente entre los consumidores más jóvenes.

Los siguientes se proporcionan como modos de realización específicos de la presente invención. Otras modificaciones de la presente invención resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. Se entiende que dichas modificaciones están dentro del alcance de la presente invención. Los materiales químicos usados en la preparación de los compuestos de la presente invención están disponibles comercialmente en Aldrich Chemical Company. Como se usa en el presente documento, todos los porcentajes son porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario, ppm se entiende que quiere decir partes por millón, M se entiende que es molar, l se entiende que es litro, ml se entiende que es mililitro y g se entiende que es gramo. Como se usa en los ejemplos, se entiende que IFF significa International Flavors & Fragrances Inc., Nueva York, NY, EE. UU.

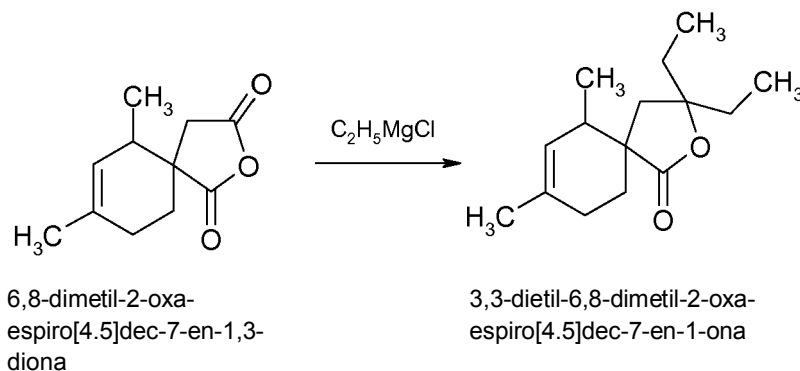
EJEMPLO I



Preparación de 6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-en-1,3-diona: Se cargaron 3-metilen-dihidro-furan-2,5-diona (400 g) y 2-metil-penta-1,3-dieno (352 g) en un autoclave y se calentaron hasta aproximadamente 65 °C. La reacción fue exotérmica y la temperatura aumentó rápidamente. Cuando la temperatura alcanzó aproximadamente 250 °C, la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla resultante se recristalizó después en isopropanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$) para dar 6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-en-1,3-diona (692 g).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 5,26 ppm (m, ~63 % de 1H), 5,12 ppm (~37 % de 1H), 2,80 ppm (s, 2H), 1,63-2,79 ppm (m, 5H), 1,70 ppm (s, 3H), 1,07 ppm (d, ~63 % de 3H, $J = 6,85$ Hz), 0,95 ppm (d, ~37 % de 3H, $J = 7,15$ Hz).

EJEMPLO II

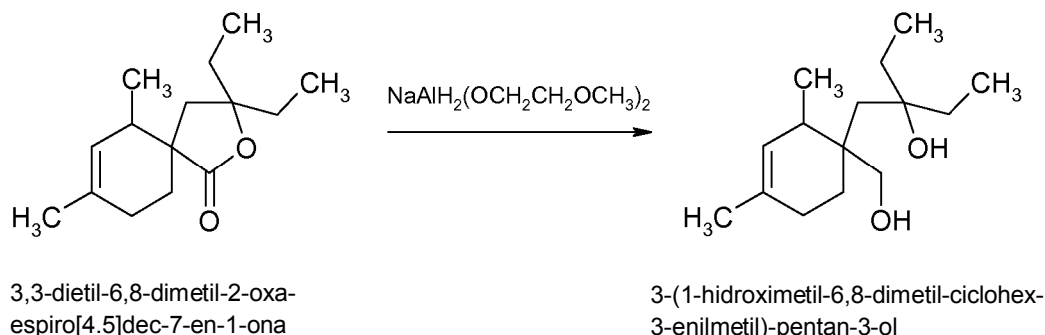


Preparación de 3,3-dietil-6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-en-1-ona: Se añadió lentamente 6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-en-1,3-diona (preparada como se indica anteriormente en el EJEMPLO I, 140 g) en una solución de cloruro de etilmagnesio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$) en tetrahidrofurano (THF) (2 M, 1,53 l) mientras la temperatura se mantuvo por debajo de los 25 °C. Después de completar la adición, la reacción se envejeció a temperatura ambiente durante aproximadamente una hora. La mezcla de reacción se vertió entonces en ácido clorhídrico (HCl) (2 M) con hielo. Se

le añadió tolueno. Las fases orgánica y acuosa se agitaron en un embudo de decantación y se separaron. La fase acuosa se lavó además con tolueno. Las fases orgánicas se combinaron y lavaron con una solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) hasta lograr un pH básico. La solución resultante se destiló para dar 3,3-dietil-6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-en-1-ona (170 g).

- 5 RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 5,26 ppm (m, ~67 % de 1H), 5,09 ppm (~33 % de 1H), 2,65 ppm (m, ~33 % de 1H), 2,24 ppm (~67 % de 1H), 1,52-2,13 ppm (m, 7H), 1,93 ppm (d, 2H, $J = 10,71$ Hz), 1,68 ppm (s, ~67 % de 3H), 1,65 ppm (s, ~33 % de 3H), 1,07 ppm (d, ~67 % de 3H, $J = 7,05$ Hz), 0,89-0,96 ppm (m, 7H)

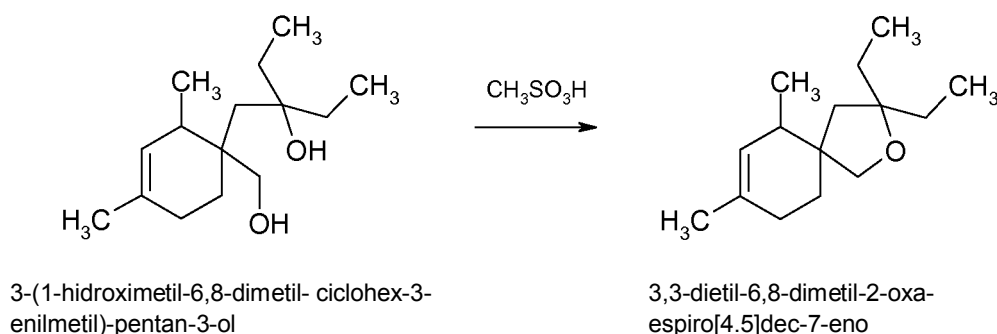
EJEMPLO III



10

- Preparación de 3-(1-hidroximetil-6,8-dimetil-ciclohex-3-enilmetil)-pentan-3-ol:** Se cargó un matraz de fondo redondo con el agente reductor Vitride® (una solución de dihidruro de sodio y bis(2-metoxietoxi)aluminio ($\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$) en tolueno) (65 %, 420 g) bajo una atmósfera de nitrógeno y calentado a 85 °C. Se añadió 3,3-dietil-6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-en-1-ona (preparada como se indica anteriormente en el EJEMPLO II) (295 g) gota a gota en atmósfera de nitrógeno, mientras la temperatura se mantuvo aproximadamente a 85 °C. Después se consumirse la 3,3-dietil-6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-en-1-ona, la mezcla de reacción se envejeció a 85 °C durante una hora, se enfrió hasta temperatura ambiente y se inactivó la reacción con isopropanol (100 ml). Después se añadió hidróxido de sodio (50 %, 500 ml). La mezcla resultante se calentó a 50 °C con agitación, se envejeció a 50 °C durante una hora y se enfrió hasta temperatura ambiente. Las fases orgánica y acuosa se agitaron en un embudo de decantación y se separaron en un embudo de decantación. La fase orgánica se destiló después para extraer el disolvente tolueno para secar azotrópicamente la solución para dar el producto crudo 3-(1-hidroximetil-6,8-dimetil-ciclohex-3-enilmetil)-pentan-3-ol (295 g).

EJEMPLO IV



- 25 **Preparación de 3,3-dietil-6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno (fórmula II):** Se cargaron 3-(1-hidroximetil-6,8-dimetil-ciclohex-3-enilmetil)-pentan-3-ol crudo (preparado como se indica anteriormente en el EJEMPLO III) (295 g), tolueno (500 ml) y ácido metanosulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) (3 g) en un matraz de reacción de fondo redondo equipado con una trampa de Bidwell-Sterling a temperatura ambiente. Después la mezcla de reacción se calentó a reflujo, se recogió el agua y se eliminó mediante la trampa de Bidwell-Sterling. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se transfirió a un embudo de decantación. Se separaron las fases orgánica y acuosa. La fase orgánica se lavó con una solución de Na_2CO_3 hasta lograr un pH básico. La fase orgánica además se destiló para dar 3,3-dietil-6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno (237 g).

30

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): 5,24-5,28 ppm (m, 1H), 3,67 ppm (d, ~64 % de 1H, $J = 9,10$ Hz), 3,60 ppm (d, ~36 % de 1H, $J = 8,85$ Hz), 3,52 ppm (d, ~36 % de 1H, $J = 8,85$ Hz), 3,43 ppm (d, ~64 % de 1H, $J = 9,10$ Hz), 1,88-2,09 ppm (m, 3H), 1,33-1,76 ppm (m, 11H), 0,96 ppm (d, ~36 % de 3H, $J = 7,00$ Hz), 0,90 ppm (d, ~64 % de 3H, $J = 7,10$ Hz), 0,85 ppm (t, 3H, $J = 7,48$ Hz), 0,84 ppm (t, 3H, $J = 7,13$ Hz).

- 5 El compuesto 3,3-dietil-6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno se describió como de notas de madera, picantes, verdes y herbales.

EJEMPLO V

Se preparó 3,3-dietil-6-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno (fórmula III) de manera similar a los EJEMPLOS I-IV a partir de 3-metilen-dihidro-furan-2,5-diona y penta-1,3-dieno ($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$).

- 10 RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): 5,58 ppm (m, 2H), 3,70 ppm (d, 1H, $J = 9,14$ Hz), 3,44 ppm (d, 1H, $J = 9,14$ Hz), 2,00-2,10 ppm (m, 3H), 1,35-1,72 ppm (m, 8H), 0,94 ppm (d, 3H, $J = 6,94$ Hz), 0,85 ppm (t, 6H, $J = 7,57$ Hz)

El compuesto 3,3-dietil-6-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno se describió como de notas frutales, florales, frescas, verdes, mentoladas, de madera y picantes.

EJEMPLO VI

- 15 El 3,3-dietil-8-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno (fórmula IV) se preparó de manera similar a los EJEMPLOS I-IV a partir de 3-metilen-dihidro-furan-2,5-diona y 2-metil-buta-1,3-dieno $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): 5,32 ppm (s, 1H), 3,54-3,56 ppm (m, 2H), 1,95-2,08 ppm (m, 4H), 1,63 ppm (s, 3H), 1,43-1,62 ppm (m, 8H), 0,82-0,87 ppm (m, 6H).

- 20 El compuesto 3,3-dietil-8-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno se describió como de notas verdes, a ruibarbo, de tallo, de madera y aldehydicas.

EJEMPLO VII

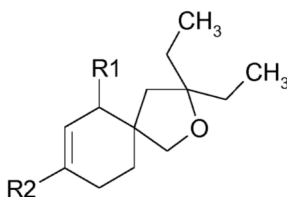
Se evaluaron las propiedades de fragancia de los compuestos mencionados anteriormente (es decir, las fórmulas II-IV) usando (i) la potencia del olor de 0 a 10, donde 0 = ninguna, 1 = muy débil, 5 = moderada, 10 = muy fuerte; y (ii) el nivel de complejidad, donde 0 = ninguno, 1 = muy bajo, 5 = moderado, 10 = muy alto. Las puntuaciones medias fueron las siguientes

25

Nombre químico	Compuesto	Perfil de olor	Potencia	Complejidad
3,3-Dietil-6,8 -dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno (Fórmula II)		madera, picante, verde y herbal	4	4
3,3-Dietil-6-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno (Fórmula III)		frutal, floral, fresco, verde, mentolado, de madera y picante	5,5	4
3,3-Dietil-8 -metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno (Fórmula IV)		verde, ruibarbo, tallo, madera y aldehydico	6	6

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula:



en la que R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y metilo.

- 5 2. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el compuesto se selecciona del grupo que consiste en 3,3-dietil-6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno, 3,3-dietil-6-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno y 3,3-dietil-8-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno.
3. Una formulación de fragancia que contiene una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.
- 10 4. La formulación de fragancia de la reivindicación 3, en la que el compuesto se selecciona del grupo que consiste en 3,3-dietil-6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno, 3,3-dietil-6-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno y 3,3-dietil-8-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno.
5. La formulación de fragancia de la reivindicación 3, en la que la cantidad olfativamente aceptable es desde aproximadamente el 0,005 hasta aproximadamente el 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 15 6. La formulación de fragancia de la reivindicación 3, en la que la cantidad olfativamente aceptable es desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 25 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
7. La formulación de fragancia de la reivindicación 3, en la que la cantidad olfativamente aceptable es desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 20 8. Un procedimiento para mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia a través de la adición de una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el compuesto se selecciona del grupo que consiste en 3,3-dietil-6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno, 3,3-dietil-6-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno y 3,3-dietil-8-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno.
- 25 10. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la cantidad olfativamente aceptable es desde aproximadamente el 0,005 hasta aproximadamente el 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
11. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la cantidad olfativamente aceptable es desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 25 por ciento en peso de la formulación de fragancia, opcionalmente desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.
- 30 12. Un producto de fragancia que contiene una cantidad olfativamente aceptable del compuesto de la reivindicación 1.
13. El producto de fragancia de reivindicación 12, en el que el compuesto de la reivindicación 1 se selecciona del grupo que consiste en 3,3-dietil-6,8-dimetil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno, 3,3-dietil-6-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno y 3,3-dietil-8-metil-2-oxa-espiro[4.5]dec-7-eno.
- 35 14. El producto de fragancia de la reivindicación 12, en el que el producto de fragancia se selecciona del grupo que consiste en un perfume, una colonia, un agua de tocador, un producto cosmético, un producto de cuidado personal, un producto para el cuidado de los tejidos, un producto de limpieza y un ambientador.
15. El producto de fragancia de la reivindicación 14, en el que el producto de limpieza se selecciona del grupo que consiste en un detergente, una composición de lavavajillas, un compuesto para fregar y un limpiacristales.