

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 059**

51 Int. Cl.:

C07C 49/307 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2015** **PCT/EP2015/080388**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016** **WO16097238**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2015** **E 15813426 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018** **EP 3233780**

54 Título: **1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona como un producto químico de aroma novedoso**

30 Prioridad:

19.12.2014 EP 14199389

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

07.12.2018

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

BRU ROIG, MIRIAM;
RÜDENAUER, STEFAN y
PELZER, RALF

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 693 059 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-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona como un producto químico de aroma novedoso

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona, al uso de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona como una fragancia o como sabor, a un procedimiento para impartir o modificar una esencia o un sabor a una composición incluyendo dicho compuesto en dicha composición, a una fragancia que contiene la composición y/o un material de fragancia que contiene dicho compuesto y a un procedimiento para preparar 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona.

Antecedentes de la invención

- 10 Las fragancias son de gran interés especialmente en el campo de los cosméticos y también en los detergentes de lavado de ropa y de limpieza. Las fragancias de origen natural son la mayoría caras, a menudo limitadas en su cantidad disponible y, dependiendo de fluctuaciones en las condiciones ambientales, también se someten a variaciones en su contenido, su pureza, etc. Para evitar estos factores indeseables, es por lo tanto de gran interés, a modo de ejemplo, modificar químicamente las sustancias naturales fácilmente disponibles, por ejemplo, fragancias
- 15 fácilmente disponibles de origen natural, para crear sustancias, que tengan propiedades organolépticas que se parezcan a las fragancias naturales más caras o que tengan perfiles organolépticos novedosos e interesantes. Dichas sustancias "semi-sintéticas" pueden, a modo de ejemplo, usarse como sustitutos para sustancias puramente naturales teniendo en cuenta su olor, donde la sustancia sustituta y la natural no tienen que tener necesariamente una similitud química - estructural.
- 20 Sin embargo, ya que incluso pequeños cambios en la estructura química pueden conllevar cambios masivos en las propiedades sensoriales tales como el olor y también el sabor, la búsqueda dirigida de sustancias con ciertas propiedades sensoriales tales como cierto olor es extremadamente difícil. La búsqueda de nuevas fragancias y saborizantes es por lo tanto en la mayoría de los casos difícil y laboriosa sin saber incluso si al final se encontrará una sustancia con el olor y/o el sabor deseados.
- 25 Hay una necesidad constante de productos químicos de aroma novedosos con propiedades sensoriales ventajosas.
- El cariofileno y sus análogos son productos químicos de fragancia conocidos. El cariofileno es un producto natural, que puede aislarse fácilmente a partir de aceite de clavo. Algunos de sus productos de oxidación principales también se describen en el estado de la técnica.
- 30 Sköld y col, Food and Chemical Toxicology, 2006, Vol. 44, pág. 538-545, describe la oxidación aérea del producto químico de fragancia beta-cariofileno a óxido de cariofileno y su actividad alergénica.
- Collado y col., Nat. Prod. Reports 1998, Vol, 15, pág. 187-204, por ejemplo describe las propiedades físicas y la reactividad del beta-cariofileno en detalle, incluyendo sus productos de oxidación que se obtienen a partir de diversas reacciones de oxidación.
- 35 Matsubara y col., Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 1985, Vol. 59, N.º 1, pág. 19-24 y Uchida y col., Agric. Biol. Chem., 1989, Vol. 53, Artículo 11, pág. 3011-3015, describen la oxidación del beta-cariofileno con tetraacetato de plomo y la caracterización analítica de los productos de oxidación obtenidos. Entre 11 compuestos distintos, identificaron 1-[(1R,4R,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona y 1-[(1R,4S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona en la mezcla del producto de oxidación. Específicamente, la reacción de oxidación se realiza haciendo reaccionar el beta-cariofileno con acetato de plomo(IV) en cantidades estequiométricas, después de
- 40 lo que se obtuvieron 1-[(1R,4R,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona y 1-[(1R,4S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona en una selectividad, respectivamente, del 10,2 % y el 9,9 %. Adicionalmente, propusieron el uso potencial de estos productos de oxidación en perfumes, debido a su olor suavemente de madera.

Sumario de la invención

- 45 Fue un objeto de la presente invención encontrar sustancias, que puedan usarse como fragancias o sabores novedosos y que puedan sintetizarse a gran escala a partir de materiales de partida fácilmente obtenibles. En particular, se buscan sustancias intensas en olor que tengan un olor agradable. Las fragancias o los sabores novedosos deben estar libres de preocupaciones toxicológicas.
- 50 Se descubrió sorprendentemente que, 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, exhibe propiedades organolépticas agradables y puede usarse ventajosamente como una fragancia o como un sabor. Se descubrió especialmente que el isómero 1-[(1R,4S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona es particularmente adecuado como una fragancia o un sabor. Adicionalmente, se descubrió sorprendentemente que 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona puede obtenerse fácilmente por hidrogenación catalítica de 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-

dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona. La propia 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona está disponible a partir de la oxidación de (1R,4E,9S)-4,11,11-trimetil-8-metilen-biciclo[7.2.0]undec-4-eno con N₂O en altos rendimientos y selectividades.

La presente invención se refiere a 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona y sus estereoisómeros, en particular a 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona y las mezclas de estereoisómeros de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona que contienen predominantemente los isómeros (4R,7R) y (4R,7S) o bien los isómeros (4S,7R) y (4S,7S).

La presente invención se refiere además a la mezcla de estereoisómeros de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona que contiene predominantemente uno de los siguientes isómeros, el isómero (4R,7R), el isómero (4R,7S), el isómero (4S,7R) o el isómero (4S,7S).

La presente invención se refiere además al uso de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona y al uso de las mezclas de estereoisómeros de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona que contienen predominantemente los isómeros (4R,7R) y (4R,7S) o bien los isómeros (4S,7R) y (4S,7S), como una fragancia o como un sabor.

La invención se refiere además al uso de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona y al uso de las mezclas de estereoisómeros de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona que contienen predominantemente los isómeros (4R,7R) y (4R,7S) o bien los isómeros (4S,7R) y (4S,7S), como una fragancia o como un sabor, donde dichos compuestos o mezcla se incluyen en las composiciones, que se seleccionan de detergentes de lavado de ropa, detergentes de tejidos, preparaciones cosméticas, artículos de higiene con fragancias, alimentos, suplementos alimenticios, dispensadores de fragancias, perfumes, preparaciones farmacéuticas y composiciones de protección de cultivos.

La invención se refiere además a un procedimiento para impartir o modificar una esencia o un sabor a una composición, cuyo procedimiento comprende incluir o incorporar 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona o una mezcla de estereoisómeros de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona que contiene predominantemente los isómeros (4R,7R) y (4R,7S) o bien los isómeros (4S,7R) y (4S,7S) en una composición en una cantidad tal que imparta o modifique la esencia o el sabor de la composición.

La invención se refiere además a una composición que contiene una fragancia y/o un material de fragancia, que contiene 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona o una mezcla de estereoisómeros de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona que contiene predominantemente los isómeros (4R,7R) y (4R,7S) o bien los isómeros (4S,7R) y (4S,7S) y un material vehículo.

La invención se refiere además a un procedimiento para producir 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, que comprende proporcionar 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona e hidrogenar la composición con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.

1-(7,10,10-Trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona y las mezclas de estereoisómeros de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona que contienen predominantemente los isómeros (4R,7R) y (4R,7S) o bien los isómeros (4S,7R) y (4S,7S) exhiben las siguientes ventajas:

- 1-(7,10,10-Trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, posee propiedades sensoriales ventajosas, en particular un olor agradable. Por lo tanto, puede usarse favorablemente como una fragancia o como un sabor o un ingrediente de una composición que contiene una fragancia y/o un material de fragancia.

- En virtud de sus propiedades físicas, 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, tiene propiedades disolventes particularmente buenas, prácticamente universales, para fragancias distintas y otros ingredientes habituales en preparaciones que comprenden fragancias tales como, en particular, perfumes.

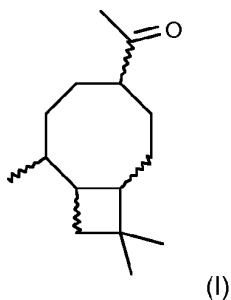
- 1-(7,10,10-Trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona puede producirse sintéticamente usando el material de partida barato y fácilmente obtenible 4,11,11-trimetil-8-metilen-biciclo[7.2.0]undec-4-eno, que también se denomina betacariofileno.

- Los procedimientos para producir 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona son sencillos y eficientes. Por lo tanto la 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona puede proporcionarse sin dificultad en una gran escala industrial.

- 1-(7,10,10-Trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, probablemente tiene baja toxicidad ya que pertenece a un grupo de productos de oxidación de (1R,4E,9S)-4,11,11-trimetil-8-metilen-biciclo[7.2.0]undec-4-eno, que están en general libres de preocupaciones toxicológicas.

5 Descripción detallada

1-(7,10,10-Trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona es un compuesto de la siguiente fórmula (I)

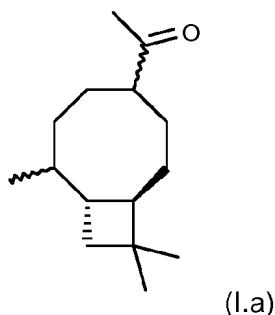


Es evidente a partir de la fórmula (I) que el átomo de carbono de la posición 1-, 4-, 7- y 8- puede tener configuración (R) o (S).

- 10 Es evidente que el anillo de 8 miembros puede estar condensado en trans o en cis con respecto al anillo de 4 miembros, es decir, que los átomos de hidrógeno de cadena de puente pueden ser trans o cis. Se da preferencia a los estereoisómeros de fórmula (I), donde los hidrógenos de cabeza de puente se localizan trans con respecto al enlace compartido por el anillo de 4 miembros y el anillo de 8 miembros.

- 15 Una realización preferida de la presente invención se refiere a 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona en forma de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, donde el átomo de carbono en la posición 1 tiene configuración (R) y el átomo de carbono en la posición 8 tiene configuración (S).

1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-Trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona es un compuesto de la siguiente fórmula (I.a):



- 20 Es evidente a partir de la fórmula (I.a) que el átomo de carbono de la posición 4, que lleva el grupo acetilo, y el átomo de carbono en la posición 7, que lleva el grupo metilo, puede tener configuración (R) o (S). Por lo tanto, 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona puede estar presente en forma del isómero (1R,4R,7R,8S) 1-[(1R,4R,7R,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en lo sucesivo en el presente documento también denominado isómero (4R,7R), el isómero (1R,4R,7S,8S) 1-[(1R,4R,7S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en lo sucesivo en el presente documento también denominado isómero (4R,7S), el isómero (1R,4S,7R,8S) 1-[(1R,4S,7R,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en lo sucesivo en el presente documento también denominado isómero (4S,7R) o del isómero (1R,4S,7S,8S) 1-[(1R,4S,7S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en lo sucesivo en el presente documento también denominado isómero (4S,7S), respectivamente o en forma de mezclas del isómero (1R,4R,7R,8S), (1R,4R,7S,8S), (1R,4S,7R,8S) y (1R,4S,7S,8S), en lo sucesivo denominadas mezclas de isómeros (4R/S,7R/S).
- 30 La invención se refiere tanto al estereoisómero (1R,4R,7R,8S), (1R,4R,7S,8S), (1R,4S,7R,8S) como (1R,4S,7S,8S) de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona como a las mezclas de los estereoisómeros. El término "1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona" abarca tanto el isómero (1R,4R,7R,8S) puro, el isómero (1R,4R,7S,8S) puro, el isómero (1R,4S,7R,8S) puro como el isómero (1R,4S,7S,8S) puro, así como mezclas, donde estos estereoisómeros están presentes en cantidades iguales o en el que uno o dos de estos estereoisómeros están presentes en exceso.
- 35

Frecuentemente, 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona está presente como mezclas de isómeros (4R/S,7R/S).

En una realización particular de la invención 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona está presente en forma de una mezcla de estereoisómeros (4R/S,7R/S) de la misma, que predominantemente contiene bien los isómeros (4R,7R) y (4R,7S), en lo sucesivo en el presente documento denominado isómeros (4R/7R/S), o bien los isómeros (4S,7R) y (4S,7S), denominado sucesivamente en el presente documento isómeros (4S,7R/S). Más específicamente, en estas mezclas, bien los isómeros (4R/7R/S) o bien los isómeros (4S,7R/S) de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona están presentes en una cantidad de al menos un 55 % en peso, en particular de al menos un 65 % en peso, basándose en la cantidad total de los cuatro estereoisómeros de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona.

En una realización particular adicional de la invención 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona está presente en forma de una mezcla de estereoisómeros (4R/S,7R/S) de la misma, que contiene predominantemente el isómero (4R,7R), o el isómero (4R,7S), o el isómero (4S,7R) o el isómero (4S,7S). Más específicamente, en estas mezclas, el isómero (4R,7R), o el isómero (4R,7S), o el isómero (4S,7R) o el isómero (4S,7S) de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona está presente en una cantidad de al menos un 30 % en peso, en particular de al menos un 40 % en peso, basándose en la cantidad total de los cuatro estereoisómeros de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona.

En una realización especial, la 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, o las mezclas de estereoisómeros (4R/S,7R/S) de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, como se definen anteriormente, tienen una pureza de al menos el 80 %, en particular al menos el 90 %.

Las realizaciones preferidas mencionadas anteriormente pueden combinarse arbitrariamente entre sí.

En consecuencia, una realización particular de la invención se refiere a mezclas de los estereoisómeros (4R/S,7R/S) de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, que contiene los isómeros (4R,7R/S) en una cantidad de al menos un 55 % en peso, basándose en la cantidad de los estereoisómeros (4R/S,7R/S) de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, donde dicha mezcla tiene una pureza de al menos un 80 %.

Igualmente, una realización particular de la invención se refiere a mezclas de los estereoisómeros (4R/S,7R/S) de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, que contiene los isómeros (4S,7R/S) en una cantidad de al menos un 55 % en peso, basándose en la cantidad de los estereoisómeros (4R/S,7R/S) de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, donde dicha mezcla tiene una pureza de al menos un 80 %.

Igualmente, una realización particular de la invención se refiere a mezclas de los estereoisómeros (4R/S,7R/S) de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, que contiene el isómero (4R,7R), o el isómero (4R,7S), o el isómero (4S,7R) o el isómero (4S,7S) en una cantidad de al menos un 30 % en peso, basándose en la cantidad total de los cuatro estereoisómeros de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, donde dicha mezcla tiene una pureza de al menos un 80 %.

Como se ha mencionado previamente, se ha descubierto que 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, posee propiedades sensoriales ventajosas, en particular un olor agradable. Más específicamente, 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona y especialmente 1-[(1R,4S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona exhibe un olor intensivo de carácter ampliamente de madera, ambarino, almizclado, dulce y femenino.

Las impresiones de olor intensivo han de entenderse que significan aquellas propiedades de productos químicos de aroma que permiten una percepción precisa incluso a bajas concentraciones de gas-espacio. La intensidad puede averiguarse a través de una determinación del valor umbral. Un valor umbral es la concentración de una sustancia en el espacio de gas relevante al que puede percibirse una impresión de olor por un panel de prueba representativo, aunque ya no haya de definirse. La clase de sustancia conocida como probablemente una de las más intensas de olor, es decir aquellas con valores umbral muy bajos, son tioles, cuyo valor umbral está en el intervalo de ppm/m³. Es el objeto de la búsqueda de nuevos productos químicos de aroma encontrar sustancias con el valor umbral más bajo posible para permitir la concentración de uso más baja posible. Cuanto más cerca está uno de esta diana, más habla uno de sustancias o productos químicos de aroma de olor "intensivo".

"Olores agradables" o "Propiedades sensoriales ventajosas" son expresiones hedónicas que describen la delicadeza y la precisión de una impresión de olor dirigida por un producto químico de aroma.

"Delicadeza" y "precisión" son términos que son familiares para el experto en la materia, un perfumista. La delicadeza se refiere generalmente a una impresión sensorial agradable espontáneamente llevada, positivamente percibida. Sin embargo, "delicado" no tiene que ser sinónimo de "dulce". "Delicado" también puede describir el olor del almizcle o de la madera de sándalo. "Precisión" se refiere generalmente a una impresión sensorial espontáneamente llevada que - para el mismo panel de prueba - lleva a un recuerdo reproduciblemente idéntico de algo específico.

Por ejemplo, una sustancia puede tener un olor que es espontáneamente reminiscente de aquel de una “manzana”: el olor sería entonces precisamente de “manzanas”. Si este olor a manzana fuera muy agradable debido a que el olor es reminiscente, por ejemplo, de una manzana dulce, completamente madura, el olor se denominaría “delicado”. Sin embargo, el olor de una tarta de manzana también puede ser preciso. Si ambas reacciones surgen después de

5 oler la sustancia, en el ejemplo por lo tanto un olor a manzana delicado y preciso, entonces esta sustancia tiene propiedades sensoriales particularmente ventajosas.

La invención se refiere además al uso de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona o mezclas de estereoisómeros (4R/S,7R/S) de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, como se ha definido anteriormente, en

10 composiciones, que típicamente comprenden al menos un compuesto de aroma, es decir, al menos una fragancia y/o saborizante. Dichas composiciones incluyen, por ejemplo, detergentes de lavado de ropa, detergentes de tejidos, preparaciones cosméticas, otros artículos de higiene con fragancias, tales como pañales, toallitas sanitarias, almohadillas de axila, toallitas de papel, toallitas húmedas, papel higiénico, pañuelos de bolsillo y similares, alimentos, suplementos alimentarios, siendo ejemplos gomas de mascar o productos vitamínicos, dispensadores de

15 fragancias, siendo ejemplos refrescantes del aire ambiental, perfumes, preparaciones farmacéuticas y también productos de protección de cosechas.

Típicamente, estas composiciones se formulan incorporando 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona o las mezclas de estereoisómeros (4R/S,7R/S) de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona anteriormente definidas,

20 opcionalmente junto con uno o más compuestos de aroma distintos, en una preparación existente, que antes no comprende compuestos de aroma o que antes comprende uno o más compuestos de aroma distintos diferentes de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona. Dichas composiciones comprenden además generalmente un vehículo, que puede ser un compuesto, una mezcla de compuestos u otros aditivos, que no tienen propiedades sensoriales o no son notables. El vehículo puede ser también un compuesto o un aditivo que tiene propiedades

25 sensoriales notables o una mezcla de compuestos que comprende uno o más compuestos de aroma distintos diferentes de los compuestos de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona y opcionalmente uno o más compuestos que no tienen o propiedades sensoriales o no son notables.

En las composiciones de acuerdo con la presente invención 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona y sus mezclas de estereoisómeros (4R/S,7R/S) como se definen anteriormente, se aplican habitualmente en cantidades habituales para auxiliares de

30 formulación. Más específicamente la cantidad de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona está en el intervalo del 0,001 al 50 % en peso, en particular en el intervalo del 0,01 al 20 % en peso, especialmente en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

La 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, encuentran uso preferentemente en detergentes de lavado de ropa y detergentes de tejidos, en preparaciones cosméticas y en otros artículos de higiene con fragancia. Se da preferencia particular al uso de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en preparaciones cosméticas tales como perfumes.

35 La invención se refiere además a un procedimiento para impartir o modificar una esencia o un sabor a una composición, cuyo procedimiento comprende incluir o incorporar 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en una composición en una cantidad tal que imparta o modifique la esencia o el sabor de la composición. La cantidad total de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona requerida para la modificación depende de la naturaleza y del fin de aplicación de la

40 composición y puede, de esta manera, variar en un amplio intervalo. Típicamente, la cantidad total de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona incluida/incorporada en la composición está en el intervalo del 0,001 al 50 % en peso, en particular en el intervalo del 0,01 al 20 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

La 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona que huele intensa y precisamente se usa preferentemente como fragancia. Los campos de aplicación adecuados son todas las aplicaciones en las que se desea un cierto olor, ya sea enmascarar olores más desagradables o generar un cierto olor o ciertas notas de olor de una manera dirigida.

Por lo tanto, la invención se refiere además a una composición que contiene una fragancia y/o un material de fragancia, que contiene 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona y un material vehículo.

50 La concentración total de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona en la composición que contiene una fragancia y/o el material de fragancia de acuerdo con la presente invención no se limita particularmente. Puede variar sobre un amplio intervalo, dependiendo del fin de su uso. Generalmente, se usan cantidades que son habituales para las fragancias. La cantidad total de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona en la composición que contiene la fragancia y/o el material de fragancia está típicamente en el intervalo del 0,001 al 20 % en peso, en particular en el intervalo del 0,01 al 10 % en peso, basándose en el peso total de la composición que contiene una fragancia y/o el material de fragancia.

55 La concentración total de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona en la composición que contiene una fragancia y/o el material de fragancia de acuerdo con la presente invención no se limita particularmente. Puede variar sobre un amplio intervalo, dependiendo del fin de su uso. Generalmente, se usan cantidades que son habituales para las fragancias. La cantidad total de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona en la composición que contiene la fragancia y/o el material de fragancia está típicamente en el intervalo del 0,001 al 20 % en peso, en particular en el intervalo del 0,01 al 10 % en peso, basándose en el peso total de la composición que contiene una fragancia y/o el material de fragancia.

El material vehículo puede ser un compuesto, una mezcla de compuestos u otros aditivos que tengan las propiedades como se definen anteriormente. Los materiales vehículo adecuados pueden comprender materiales vehículo líquidos o de base oleaginosa así como materiales de tipo cera o sólidos.

Los materiales vehículo líquidos o de base oleaginosa adecuados se seleccionan por ejemplo de agua, alcoholes, tales como etanol, dioles alifáticos y polioles que tienen temperaturas de fusión por debajo de 20 °C, tales como etilenglicol, glicerol, diglicerol, propilenglicol o dipropilenglicol, siloxanos cíclicos (fluidos de silicio), tales como hexametildisiloxano o decametildisiloxano, aceites vegetales, tales como aceite de coco fraccionado, o ésteres de alcoholes grasos que tienen temperaturas de fusión por debajo de 20 °C, tales como acetato de miristilo o lactato de miristilo y ésteres de alquilo de ácidos grasos que tienen temperaturas de fusión por debajo de 20 °C, tales como miristato de isopropilo.

Los materiales vehículos de tipo cera o sólidos adecuados se seleccionan por ejemplo de alcoholes grasos que tienen temperaturas de fusión por encima de 20 °C, tales como alcohol miristílico, alcohol estearílico o alcohol cetílico, polioles y ésteres de alcoholes grasos que tienen temperaturas de fusión por encima de 20 °C, ceras derivadas de petróleo sintético, tales como ceras de parafina, minerales porosos insolubles al agua, tales como sílice, silicatos, por ejemplo talco, minerales de aluminosilicato microporoso (zeolitas), minerales de arcilla, por ejemplo bentonita, o fosfatos por ejemplo tripolifosfato sódico, papel, cartón, madera, no tejido de fibras básicas de rayón o fibra de lana.

Los materiales vehículo adecuados se seleccionan también por ejemplo de polímeros hidrosolubles, tales como ésteres de ácido poliácrico o polivinilpirrolidona cuaternizada o polímeros solubles en agua y alcohol, tales como poliésteres termoplásticos específicos y poliamidas. El material vehículo polimérico puede estar presente en formas diferentes, por ejemplo en forma de un gel, una pasta o partículas sólidas insolubles en agua, tales como microcápsulas o recubrimientos friables.

Dependiendo del fin de uso, los materiales vehículo pueden comprender además otros aditivos o auxiliares, por ejemplo tensioactivos o mezclas de tensioactivos, agentes modificadores de la viscosidad, tales como polietilenglicoles con un peso molecular de 400 a 20.000 Da, lubricantes, agentes de unión o aglomerantes, tales como silicato sódico, agentes dispersantes, sales constructoras de la detergencia, sales de carga, pigmentos, tintes, abrillantadores ópticos, agentes anti-redeposición y similares.

Las aplicaciones típicas de la composición y/o el material de fragancia de acuerdo con la presente invención están en el campo de la lavado de ropa y los detergentes de limpieza, las preparaciones de fragancias para el cuerpo humano o animal, para habitaciones, tales como cocinas, habitaciones húmedas, automóviles o vehículos de mercancías pesadas, para plantas reales o artificiales, para ropa, para calzado y plantillas para el calzado, para artículos de mobiliario, para alfombras, para humidificadores de aire y refrescantes de aire y para cosméticos, tales como perfumes.

Parte de la invención son además combinaciones odorantes que comprenden 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona o las mezclas estereoisoméricas anteriormente definidas de las mismas, como componente A y al menos un compuesto adicional conocido como una sustancia odorante o de aroma, como componente B, tales como, por ejemplo, uno o más de los siguientes compuestos B1 a B11:

- B1: dihidrojasmonato de metilo (por ejemplo hediona),
- B2: 4,6,6,7,8-hexametil-1,3,4,6,7,8-hexahidrociclopenta[g]benzopirano (por ejemplo Galaxolide™),
- B3: 2-metil-3-(4-terc-butilfenil)propanal (Lysmeral™),
- B4: 2-metil-3-(4-isopropilfenil)propanal (ciclamenaldehído),
- B5: 2,6-dimetil-7-octen-2-ol (dihidromircenol),
- B6: 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol (linalool),
- B7: 3,7-dimetil-trans-2,6-octadien-1-ol (geraniol),
- B8: 2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2-naftalenil metil cetona (Iso E Super™),
- B9: alfa-hexilcinnamaldehído,
- B10: 3,7-dimetil-6-octen-1-ol (citronelol),
- B11: alfa- o beta- o delta-damascona.

Las formulaciones adecuadas de las sustancias de olor son, por ejemplo, las formulaciones desveladas en el documento JP 11-071312 A, párrafos [0090] a [0092]. Las formulaciones del documento JP 11-035969 A, párrafos [0039] a [0043] son además igualmente adecuadas.

La invención proporciona además un procedimiento para preparar 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, que comprende

- i) proporcionar 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona,
- ii) hidrogenar 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.

La invención proporciona además un procedimiento para preparar 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, que comprende

- i) proporcionar 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona,
- ii) hidrogenar 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.

Etapas i)

La 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona proporcionada en la etapa i) y que se usa como el material de partida de la reacción de hidrogenación en la etapa ii), puede tener configuración (R) o (S) en los átomos de carbono de la posición 1, 4 y 8. De esta manera, la 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona puede estar presente en forma de un total de 8 estereoisómeros.

El anillo de 8 miembros de 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona puede condensarse en trans o cis con respecto al anillo de 4 miembros, es decir, los átomos de hidrógeno de cabeza de puente pueden ser trans o cis. Se da preferencia a los estereoisómeros de 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, donde los hidrógenos de cabeza de puente se localizan trans con respecto al enlace compartido por el anillo de 4 miembros y el anillo de 8 miembros.

La 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona proporcionada en la etapa i) y que se usa como el material de partida preferido de la reacción de hidrogenación en la etapa ii), puede tener configuración (R) o (S) en el átomo de carbono de la posición 4, que lleva el grupo acetilo. De esta manera, la 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona puede estar presente en forma del isómero (1R,4R,8S) 1-[(1R,4R,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, denominada en lo sucesivo en el presente documento también isómero 4R, o bien en forma del isómero (1R,4S,8S) 1-[(1R,4S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, denominada en lo sucesivo en el presente documento isómero 4S, respectivamente, o en forma de mezclas del isómero (1R,4R,8S) y el isómero (1R,4S,8S), denominadas en lo sucesivo en el presente documento mezclas de isómero 4R/4S.

El término "1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona" abarca tanto el isómero (1R,4R,8S) como el isómero (1R,4S,8S) puros, así como mezclas, donde estos estereoisómeros están presentes en cantidades iguales o en el que uno de estos estereoisómeros está presente en exceso.

Típicamente, la 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona proporcionada en la etapa i) está presente como mezclas de isómeros 4R/4S. Particularmente, la 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona proporcionada en la etapa i) está presente en forma de una mezcla de estereoisómeros 4R/4S de la misma, que predominantemente contiene bien el isómero 4R o bien el isómero 4S. Más específicamente, en estas mezclas uno del isómero 4R o 4S de la 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona está presente en una cantidad de al menos un 55 % en peso, en particular de al menos un 65 % en peso, basándose en la cantidad total de los isómeros 4R y 4S de 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona.

Se prefiere que la 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona y sus estereoisómeros, en particular 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona o las mezclas de estereoisómeros 4R/4S de las mismas, como se definen anteriormente, proporcionadas en la etapa i) tengan una pureza de al menos un 80 %, en particular al menos un 90 %.

En una realización preferida del presente procedimiento, la 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona proporcionada en la etapa i) se obtiene haciendo reaccionar 4,11,11-trimetil-8-metilen-biciclo[7.2.0]undec-4-eno (beta-cariofileno) con N₂O.

En una variante preferida de esta realización, (1R,4E,9S)-4,11,11-trimetil-8-metilen-biciclo[7.2.0]undec-4-eno se hace reaccionar con N₂O para obtener 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, que después se usa como material de partida de la reacción de hidrogenación en la etapa ii).

La oxidación de un doble enlace olefínico C=C en compuestos orgánicos olefínicamente insaturados con N₂O se conoce principalmente en la técnica y puede aplicarse por analogía a la reacción de 1-metil ciclohexeno u olefinas similares con N₂O - véase por ejemplo Staro-kon y col., Adv. Synth. Catal. 2004, Vol. 346, pág. 268-274, Hermans y col., Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, Vol. 9, pág. 4269-4274, Romanenko y col., Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2007, Vol. 56, pág. 1239-43 (Oxidation von Terpenen mit N₂O), el documento WO 2005/030690, el documento WO 2005/030689, el documento WO 2010/023211 y el documento WO 2010/0076182 (oxidación técnica de olefinas con N₂O).

Para este fin, el beta-cariofileno en forma de fase líquida se calienta en presencia de N₂O. Para aumentar la solubilidad de N₂O. Para aumentar la solubilidad de N₂O en la fase líquida, la reacción se lleva a cabo preferentemente a presión elevada.

La reacción se realiza en particular a una presión, en particular a una presión de N_2O , en el intervalo de 500 a 32 500 kPa, preferentemente en el intervalo de 2000 a 25 000 kPa, especialmente en el intervalo de 6000 a 20 000 kPa.

- 5 La oxidación puede diseñarse para tener lugar continuamente o bien en lotes, dándose preferencia en este punto al diseño continuo del procedimiento. La oxidación en lotes puede llevarse a cabo en un aparato de reacción usado de forma convencional para este fin, por ejemplo, un reactor agitado. Es preferible que la oxidación de acuerdo con la presente invención se lleve a cabo continuamente, por ejemplo en un reactor en tubo o en una cascada de al menos tres reactores con mezcla de vuelta. Los reactores pueden funcionar isotérmicos o adiabáticos.

Típicamente, la reacción de oxidación se lleva a cabo sin añadir un catalizador.

- 10 La reacción de oxidación se lleva a cabo habitualmente en el intervalo de temperaturas de 100 a 300 °C, preferentemente de 130 a 290 °C, en particular en el intervalo de 150 a 280 °C.

La reacción de oxidación puede llevarse a cabo en masa, es decir, en ausencia de cualquier disolvente añadido o en presencia de uno o más disolventes orgánicos.

- 15 Si la reacción de oxidación se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico, se prefiere que el disolvente orgánico sea inerte en las condiciones de reacción. Los disolventes orgánicos inertes preferidos son, a modo de ejemplo, hidrocarburos alifáticos o alicíclicos, en particular alcanos y cicloalcanos que tienen 5 a 12 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos halogenados e hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos y éteres alifáticos o alicíclicos. Los ejemplos de disolventes inertes son hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano, heptano, ligroína, éter de petróleo, ciclohexano, hidrocarburos halogenados, tales como diclorometano, triclorometano, 20 tetraclorometano o dicloroetano, aromáticos, tales como benceno, tolueno, xilenos, clorobenceno, diclorobencenos, éteres tales como metil-terc-butiléter, éter de dibutilo, tetrahidrofurato, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano y mezclas de los mismos.

- 25 Si la reacción de oxidación se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico inerte, la cantidad de disolvente en la mezcla de reacción es preferentemente menos del 90 % en peso, preferentemente menos del 80 % en peso, basándose en la cantidad de beta-cariofileno.

En particular, la oxidación se lleva a cabo en ausencia de un disolvente orgánico inerte.

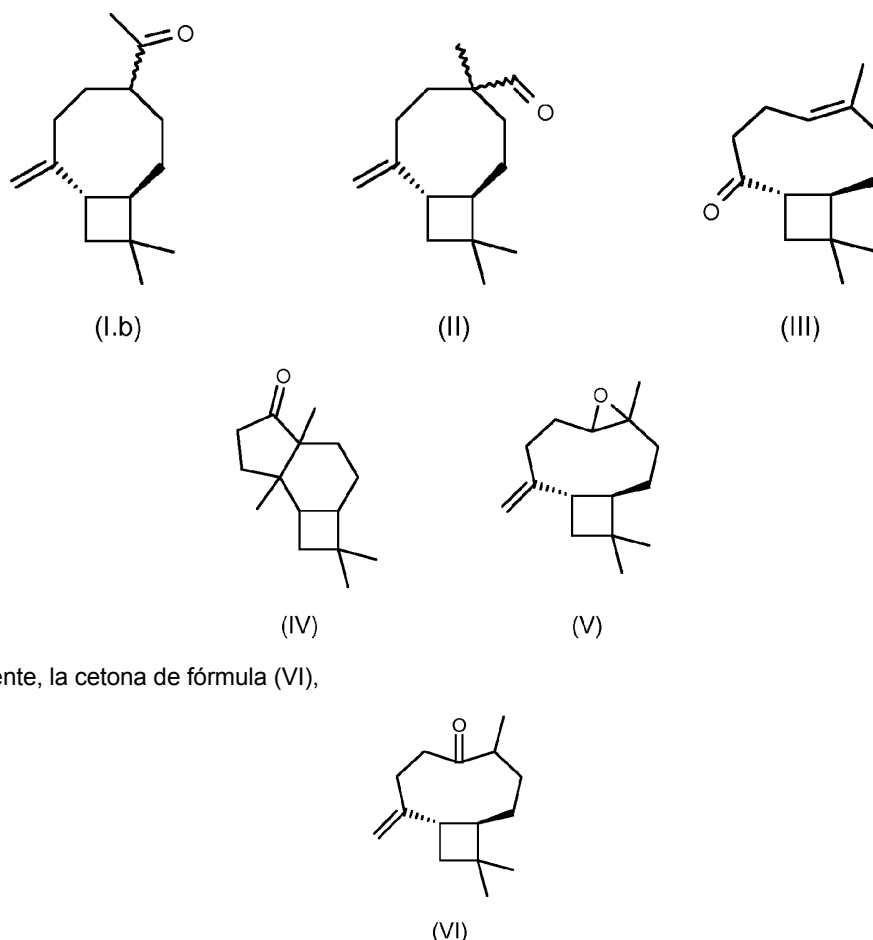
- 30 La reacción de oxidación puede tener lugar en ausencia o en presencia de un gas inerte. La expresión gas inerte significa generalmente un gas que en las condiciones de reacción que prevalecen no entra en ninguna reacción con los materiales de partida, los reactivos o los disolventes que participan en la reacción, o con los productos resultantes. Los ejemplos de gases inertes son N_2 , CO_2 y gases nobles como He, Ne, Ar, Kr y Xe. Es preferible que la reacción de dimerización tenga lugar sin la adición de ningún gas inerte.

En particular, la relación molar de N_2O a beta-cariofileno usada en la reacción de oxidación está en el intervalo de 1:50 a 10:1, preferentemente en el intervalo de 1:20 a 5:1, en particular en el intervalo de 1:19 a 1:1.

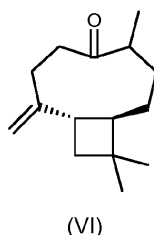
- 35 De forma preferible, las condiciones de reacción y en particular la cantidad de N_2O , la presión de reacción, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción se eligen de tal manera que la tasa de conversión de beta-cariofileno está en el intervalo del 10 al 98 %, en particular en el intervalo del 30 al 90 % o en el intervalo del 50 al 85 %.

- 40 La reacción de oxidación del presente procedimiento proporciona 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, con buen rendimiento y selectividad. Sorprendentemente, el N_2O reacciona de forma preferencial con el doble enlace endocíclico trisustituido del beta-cariofileno. En vista de las bajas tasas de conversión para la oxidación de 1-metil ciclohexano con N_2O descritas en la técnica anterior, un experto en la materia hubiera esperado que el N_2O también reaccionaría con el doble enlace exocíclico a unas tasas de reacción comparables. Sin embargo, las reacciones principales observadas parten a partir de la [2+3]-cicloadición de N_2O del doble enlace endocíclico trisustituido seguido de la eliminación de N_2O al doble enlace endocíclico trisustituido seguido de la eliminación de N_2 y una redistribución del esqueleto de carbono.

- 45 Generalmente, la mezcla de producto bruto obtenida por la reacción de oxidación anteriormente descrita puede comprender productos de reacción adicionales. En particular, si se usa (1R,4E,9S)-4,11,11-trimetil-8-metilen-biciclo[7.2.0]undec-4-eno como el material de partida de la reacción de oxidación, la mezcla de producto bruto puede contener, además del producto principal de fórmula I.b, productos adicionales de fórmulas generales (II) a (V).



Sorprendentemente, la cetona de fórmula (VI),



5 que, por analogía a la oxidación conocida de 1-metilciclohexeno usando N_2O , podría esperarse que fuera el producto de oxidación principal del beta-cariofileno, no se encuentra típicamente entre los productos de reacción en cantidades detectables. El límite de detección del sistema de análisis cromatográfico de gases usado se estima ser aproximadamente 10 ppm en peso.

10 Como se menciona anteriormente, el compuesto (I.b) se ha descrito por Matsubara y col., Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 1985, Vol. 59, N.º 1, pág. 19-24 y Uchida y col., Agric. Biol. Chem., 1989, Vol. 53, Artículo 11, pág. 3011-3015. El compuesto (II) se ha descrito previamente como uno de los productos formados por la hidrólisis del óxido de cariofileno (Yang y col., J. Nat. Prod. 1994, Vol. 57, pág. 514). La nor-cetona (III) es también un producto conocido (compuesto 9 de Collado y col., Nat. Prod. Reports 1998, Vol. 15, pág. 187-204). El triciclo (IV) también se conoce en la bibliografía (compuestos 16 y 17 en Barrero y col., Eur. J. Org. Chem. 2006, pág. 3434-3441). El óxido de cariofileno (V) también se conoce en la bibliografía (Siegel y col., Org. Biomol. Chem. 2012, Vol. 10, pág. 383-393).

La etapa i) del presente procedimiento puede comprender además la purificación de 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, obtenida de la reacción de oxidación como se describe anteriormente, por ejemplo, por destilación.

20 Los dispositivos de destilación preferidos para la purificación de 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, son por ejemplo columnas de destilación, tales como columnas con bandejas opcionalmente equipadas con bandejas con tapa de burbuja, placas de tamiz, bandejas de tamiz, envases o materiales de carga o columnas de banda giratoria, tales como evaporadores en película fina, evaporadores en película descendente, evaporadores de circulación forzada, evaporadores Sambay, etc. y combinaciones de los mismos. Los dispositivos de destilación especialmente preferidos para la purificación de 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, son columnas de destilación, en particular columnas envasadas, por ejemplo columnas envasadas con empaquetamiento estructurado de alta efectividad y columnas de banda giratoria.

30 Después de la purificación destilativa de 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, puede obtenerse típicamente con alta pureza, por ejemplo con una pureza de al menos un 80 %. Generalmente, se obtiene 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-

biciclo[6.2.0]decanil)etanona como una mezcla no racémica de los 8 estereoisómeros, como se define anteriormente. La 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona usada como el material de partida preferido de la reacción de hidrogenación en la etapa ii), se obtiene habitualmente como una mezcla no racémica de sus estereoisómeros 4R y 4S, como se define anteriormente.

- 5 Generalmente, el material de partida beta-cariofileno (N.º CAS 87-44-5) usado en la etapa i) del presente proceso se aísla de aceite de clavo en escalas técnicas y puede obtenerse fácilmente a partir de fuentes comerciales.

Etapla ii)

- 10 La hidrogenación catalítica de 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, que corresponde a la etapa ii) del presente procedimiento, se lleva a cabo usando procedimientos y catalizadores para la hidrogenación de los dobles enlaces que se conocen bien por la persona experta en la materia.

- 15 Los catalizadores adecuados para la hidrogenación de los dobles enlaces son por ejemplo catalizadores que comprenden al menos un metal de transición del grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos, por ejemplo platino, rodio, paladio, cobalto o rutenio, preferentemente rutenio o paladio, bien solos o junto con al menos un metal del grupo de transición I o VII de la tabla periódica de los elementos, por ejemplo cobre o rutenio. El metal de transición se deposita típicamente sobre un material de soporte. Generalmente, puede usarse cualquier material de soporte que se describe en el estado de la técnica para dichos catalizadores. Los materiales de soporte adecuados son a modo de ejemplo óxidos metálicos únicos o mixtos, tales como dióxido de circonio (ZrO₂), óxido de cinc (ZnO),
 20 óxido de magnesio (MgO), dióxido de titanio (TiO₂), óxido de aluminio, TiO₂-Al₂O₃ o ZrO₂Al₂O₃, zeolitas (aluminosilicatos), hidrotalcita, carburo de silicio (SiC), carburo de tungsteno (WC), dióxido de silicio (SiO₂), carbón, carbón activado, carbono, carbono sulfatado, diatomita, arcilla, sulfato de bario o si no una combinación de los mismos.

Otros catalizadores adecuados son igualmente catalizadores en base a níquel, tales como catalizadores Raney, preferentemente de níquel Raney.

- 25 Los catalizadores de hidrogenación preferidos que se usan en la etapa ii) del presente procedimiento se seleccionan de catalizadores de Pd soportados. Un catalizador de hidrogenación particularmente preferido que se usa en la etapa ii) del presente procedimiento es Pd sobre carbono.

Típicamente, el contenido metálico del catalizador de hidrogenación soportado está en el intervalo del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5 al 20 % en peso y en particular del 1 al 15 % en peso.

- 30 Típicamente, el catalizador de hidrogenación se aplica en una cantidad del 0,1 al 25 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,5 al 15 % en peso, basándose en la cantidad de 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, en la mezcla de reacción.

- 35 La hidrogenación puede tener lugar en analogía a los procedimientos de hidrogenación conocidos para hidrogenar compuestos orgánicos que tienen grupos hidrogenables. Para este fin, el compuesto orgánico en forma de fase líquida o de fase gaseosa, preferentemente en forma de fase líquida, se pone en contacto con el catalizador en presencia de hidrógeno. La fase líquida puede a modo de ejemplo pasarse sobre un lecho fluidizado de catalizador (procedimiento de lecho fluidizado) o puede pasarse sobre un lecho fijo de catalizador (procedimiento de lecho fijo).

En el procedimiento de la invención, es preferible que la hidrogenación tenga lugar en un reactor de lecho fijo.

- 40 La hidrogenación se lleva generalmente a cabo a una presión de hidrógeno en el intervalo de 10 a 15 000 kPa, preferentemente en el intervalo de 50 a 10 000 kPa, particularmente en el intervalo de 80 a 5000 kPa.

- 45 Preferentemente, la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico, que es inerte en las condiciones de hidrogenación. Los disolventes adecuados que pueden usarse en la reacción de hidrogenación son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano, heptano, ligroína, éter de petróleo o ciclohexano, hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno o xilenos, ésteres, tales como acetato de etilo, éteres tales como metil-terc-butiléter, éter dibutílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano o 1,2-dimetoxietano, alcoholes inferiores, tales como metanol, etanol, isopropanol o terc-butanol, dialquilenglicol o mono o diéteres de los mismos, así como mezclas de los disolventes orgánicos anteriormente mencionados.

- 50 La hidrogenación se lleva a cabo habitualmente a una temperatura en el intervalo de 5 a 150 °C, en particular preferentemente de 10 a 100 °C.

La cantidad de hidrógeno usada para la hidrogenación es generalmente de 1 a 15 veces la cantidad estequiométrica de hidrógeno teóricamente necesaria para la hidrogenación completa del doble enlace de 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona.

Se prefiere que la hidrogenación catalítica de 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, proporcionada en la etapa i) del presente procedimiento se lleve a cabo en condiciones neutras. La expresión "condiciones neutras", como se usa en el presente documento, significa que no se añaden cantidades significativas de ácido o álcali, en particular ácido, a la mezcla de reacción. Igualmente, la expresión "condiciones neutras" también significa que no se usan materiales ácidos o básicos como material de soporte para los catalizadores de hidrogenación.

En una realización preferida de la etapa ii) del presente procedimiento, la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de Pd soportado que tiene un contenido de Pd del 1 al 15 % en peso y un disolvente inerte, en una atmósfera de hidrógeno a una presión de 80 a 5000 kPa y a una temperatura de 10 a 100 °C, donde el catalizador de Pd soportado se usa en una cantidad del 0,1 al 25 % en peso, basándose en la cantidad de la 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona aplicada, en particular 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona.

La hidrogenación puede diseñarse para que tenga lugar bien continuamente o bien en lotes, dándose preferencia en este punto al diseño continuo del procedimiento. La hidrogenación en lotes puede usar un aparato de reacción usado convencionalmente para este fin, por ejemplo, un reactor agitado. Es preferible que la hidrogenación de la invención se lleve a cabo continuamente en reactores de lecho fijo en modo de flujo hacia arriba o en modo de flujo hacia abajo. El hidrógeno en este punto puede pasarse sobre el catalizador en co-corriente con la solución del material de partida a hidrogenarse, o bien en contracorriente.

Los aparatos adecuados para realizar la hidrogenación de catalizador de lecho fluidizado y la hidrogenación de catalizador de lecho fijo se conocen en la técnica anterior, por ejemplo de Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie [Enciclopedia de Ullmann de Química Industrial], 4ª edición, volumen 13, pág. 135 ff, y también de P. N. Rylander, "Hydrogenation and Dehydrogenation" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edn. en CD-ROM.

En una realización preferida del presente procedimiento la etapa i) o ambas etapas i) y ii) se realizan de una manera continua. En particular, ambas etapas i) y ii) se realizan de manera continua.

El procedimiento de la presente invención puede comprender además la purificación de la 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, obtenida en la etapa ii), por ejemplo por destilación.

Los dispositivos de destilación preferidos para la purificación de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona, en particular 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, son como se describe anteriormente para la purificación destilativa de 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona.

Después de la purificación destilativa, la 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona, en particular la 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, pueden obtenerse típicamente en alta pureza, por ejemplo en una pureza de al menos el 80 %. Generalmente, la 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona se obtiene como una mezcla no racémica de los 16 estereoisómeros, como se define anteriormente. La 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona se obtiene habitualmente como una mezcla no racémica de sus estereoisómeros (4R/S,7R/S), como se define anteriormente.

Ejemplos

I) Análisis cromatográfico de gases:

Sistema CG y procedimiento de separación

Sistema CG: Agilent 7890A

Columna CG: HP-5 (60 m (longitud), 0,32 mm (DI), 1,0 µm (película))

Programa de temperatura: 100 °C a 225 °C en 5 °C/min, 10 minutos a 225 °C, 225 °C hasta 280 °C en 5 °C/min.

II) Ejemplos de producción:

Ejemplo II.1

Oxidación de beta-cariofileno en tolueno a 230 °C con N₂O (4000 kPa)

Un autoclave de 300 ml se carga con 30,0 g de beta-cariofileno (88 % en peso, obtenido de Aldrich Chemicals) en 70,0 g de tolueno y se lavó 3 veces con N₂ (5000 kPa). El recipiente se presuriza después con N₂O (4000 kPa) a temperatura ambiente. La agitación magnética se enciende y el autoclave se calienta a la temperatura de reacción (230 °C) durante 3 horas. Durante la reacción la presión en el autoclave fue aproximadamente 7000-7500 kPa. Después de enfriar a temperatura ambiente y despresurización lenta, la solución se analizó con CG cuantitativa usando dioxano como el patrón interno (columna HP-5 (60 m (longitud), 0,32 mm (DI), 1,0 µm (película)/ 100 °C a 225 °C en 5 °C/min, 10 minutos a 225 °C, 225 °C hasta 280 °C en 5 °C/min). La conversión de beta-cariofileno fue el 97 %. Los rendimientos de (I.b), (II), (III), (IV) y (V) se encontraron ser un 40 %, un 10 %, un 3 %, un 1 % y un 2 %, respectivamente.

respectivamente.

Ejemplo II.2

Oxidación de β -cariofileno a 210 °C con N_2O (4000 kPa) sin disolvente añadido

- 5 Un autoclave de 300 ml se carga con 100 g de beta-cariofileno (88 % en peso, obtenido de Aldrich Chemicals) y se lavó 3 veces con N_2 (5000 kPa). El recipiente se presuriza después con N_2O (4000 kPa) a temperatura ambiente. La agitación magnética se enciende y el autoclave se calienta a la temperatura de reacción (210 °C) durante 3 horas. Durante la reacción la presión en el autoclave fue aproximadamente 7000 a 7500 kPa. Después de enfriar a temperatura ambiente y despresurización lenta, la solución se analizó con CG cuantitativa usando dioxano como el patrón interno (columna HP-5 (60 m (longitud), 0,32 mm (DI), 1,0 μ m (película)/ 100 °C a 225 °C en 5 °C/min, 10 minutos a 225 °C, 225 °C hasta 280 °C en 5 °C/min). La conversión de beta-cariofileno fue el 58 % y la selectividad de (I.b), (II), (III) y (IV) se encontró ser un 59 %, un 15 %, un 8 % y un 2 % respectivamente.

Ejemplo II.3:

Purificación de 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona por destilación

- 15 El producto bruto obtenido en el ejemplo II.2 se purificó por medio de destilación fraccional usando una columna de banda giratoria de la que se obtuvo 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona. Con una pureza del 99,6 %. La identidad y la pureza del producto final se determinaron por medio de CG (% de área de la señal del detector FID). La 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona consiste en una mezcla de dos diastereoisómeros.

Ejemplo II.4:

- 20 Hidrogenación catalítica de 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona

- 5 g de 1-[(1R,4R/S,8S)-10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona obtenida en el Ejemplo II.3, que consiste en una mezcla de dos diastereómeros en una relación de 2:1, se disolvió en 50 ml de metanol, después se añadieron 0,5 g de catalizador de Pd (al 5 % sobre carbón). La mezcla se agitó a temperatura ambiente con H_2 a presión barométrica. Después de 6,5 horas, la reacción se detuvo. El catalizador se filtró después sobre gel de sílice y se lavó dos veces con MeOH. El filtrado se secó sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró. Se obtuvieron 4 g de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, que corresponden a un rendimiento del 80 %.

Ejemplo II.5:

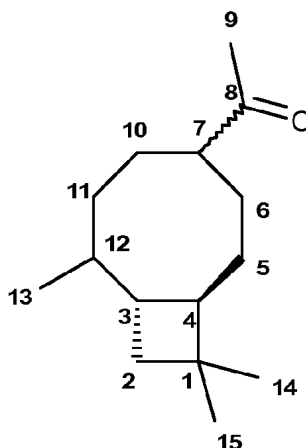
Purificación de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona por destilación

- 30 El producto bruto obtenido en el ejemplo 11.4 se purificó por medio de destilación fraccional a partir de la que se obtuvo 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona en una pureza del 97 %. La identidad y la pureza del producto final se determinaron por medio de CG (% de área de la señal del detector FID). La 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona consiste en una mezcla de cuatro estereoisómeros en una relación de 8;4:4:1 (determinada por RMN ^{13}C).

III) Caracterización analítica de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona

- 35 La identidad de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona se determinó usando RMN 1H y ^{13}C 1D/2D.

Análisis de RMN ^{13}C del estereoisómero principal



Número atómico	Desplazamientos medidos ^{13}C (multiplicidad) ¹	Desplazamientos calculados ^{13}C (multiplicidad) ²
13	16,00 (q)	18,8±2,0 (q)
14	22,52 (q)	26,0±2,0 (q)
10	23,22 (t)	29,4±2,4 (t)
5	24,69 (t)	25,5±2,4 (t)
6	25,29 (t)	30,9±2,4 (t)
9	28,42 (q)	27,1±2,0 (q)
15	30,04 (q)	26,0±2,0 (q)
11	30,32 (t)	32,8±2,4 (t)
12	30,97 (d)	34,7±3,2 (d)
1	33,85 (s)	34,3±2,8 (s)
2	35,01 (t)	37,7±2,4 (t)
3	38,03 (d)	41,36±3,2 (d)
4	43,44 (d)	48,5±3,2 (d)
7	51,44 (d)	56,5±3,2 (d)
8	212,22 (s)	213,0±3,4 (s)

1) Los desplazamientos químicos dados corresponden al isómero principal. La conectividad se estableció inequívocamente con la secuencia de pulso INADECUADA.

2) Se calculó con el Procedimiento HOSE - Code (Anal. Chim. Acta. 1978, Vol. 103, pág. 355-365).

Pruebas de tiras de esencia:

Para evaluar la calidad y la intensidad del olor de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona, se realizaron pruebas de tiras de esencia.

- 5 Para este fin se sumergieron tiras de papel absorbente en una solución que contiene del 1 al 10 % en peso de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona en etanol. Después de la evaporación del disolvente (aproximadamente 30 s) la impresión de la esencia se evaluó olfativamente por un perfumista entrenado.

Resultados de la prueba de las tiras de esencia:

Impresión del olor:

- 10 Intensidad: 2,5; de madera: 5; ámbar: 4; almizcle: 3; dulce; 3; femenino; 3

Volatilidad:

Larga duración en papel secante (> 48 h)

- 15 Como puede deducirse a partir de los resultados de ensayo de tiras de esencia, la 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona es un compuesto olfativamente valioso. La 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona usada en estas pruebas estaba presente como una mezcla de estereoisómeros de cuatro estereoisómeros, en la que se descubrió que la 1-[(1R,4S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona exhibió la impresión de olor más intensiva y característica.

REIVINDICACIONES

1. 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona.
2. 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona como se reivindica en la reivindicación 1 en forma de 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona.
- 5 3. 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona como se reivindica en la reivindicación 2 en forma de una mezcla de estereoisómeros de la misma, que contiene predominantemente el isómero (4R,7R) y (4R,7S).
- 10 4. 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona como se reivindica en la reivindicación 2 en forma de una mezcla de estereoisómeros de la misma, que contiene predominantemente el isómero (4S,7R) y (4S,7S).
- 5 5. 1-[(1R,4R/S,7R/S,8S)-7,10,10-trimetil-4-biciclo[6.2.0]decanil]etanona como se reivindica en la reivindicación 2 en forma de una mezcla de estereoisómeros de la misma, que contiene predominantemente el isómero (4R,7R), el isómero (4R,7S), el isómero (4S,7R) o el isómero (4S,7S).
- 15 6. 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que tiene una pureza de al menos un 80 %.
7. El uso de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como una fragancia o un sabor.
8. El uso de la reivindicación 7, en el que la 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona está presente en forma de una mezcla de estereoisómeros de la misma, que contiene predominantemente el isómero (4S,7R) y (4S,7S).
- 20 9. El uso de la reivindicación 7 u 8, en el que la 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona está en forma de una composición, que comprende además un vehículo.
- 25 10. El uso de la reivindicación 9, en el que la composición se selecciona de detergentes de lavado de ropa, detergentes de tejidos, preparaciones cosméticas, artículos de higiene con fragancias, alimentos, suplementos alimenticios, dispensadores de fragancias, perfumes, preparaciones farmacéuticas y composiciones de protección de cultivos.
- 30 11. Un procedimiento para impartir o modificar una esencia o un sabor a una composición, cuyo procedimiento comprende incorporar 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en una composición en una cantidad tal que imparta o modifique la esencia o el sabor de la composición.
- 35 12. Una composición que contiene una fragancia y/o un material de fragancia, que contiene 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y un material vehículo.
13. Un procedimiento de preparación de 1-(7,10,10-trimetil-4-biciclo(6.2.0)decanil)etanona, que comprende
 - i) proporcionar 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona,
 - ii) hidrogenar 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la composición que contiene 1-(10,10-dimetil-7-metilen-4-biciclo[6.2.0]decanil)etanona proporcionada en la etapa i) se obtiene haciendo reaccionar 4,11,11-trimetil-8-metilen-biciclo[7.2.0]undec-4-eno con N₂O.
15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, que tiene una de las siguientes características:
 - la etapa i) o ambas etapas i) y ii) se realizan de manera continua;
 - el procedimiento comprende la purificación de la mezcla de reacción obtenida en la etapa ii) por destilación.