

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 273**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 29/40</b>	(2006.01)	<b>C11B 9/00</b>	(2006.01)
<b>C07C 67/08</b>	(2006.01)	<b>C07C 29/143</b>	(2006.01)
<b>C07C 35/18</b>	(2006.01)	<b>C07C 41/16</b>	(2006.01)
<b>C07C 35/21</b>	(2006.01)	<b>C07C 43/188</b>	(2006.01)
<b>C07C 69/145</b>	(2006.01)	<b>C07C 49/603</b>	(2006.01)
<b>C07C 69/157</b>	(2006.01)	<b>C07C 49/613</b>	(2006.01)
<b>C07C 45/62</b>	(2006.01)	<b>C07C 49/653</b>	(2006.01)
<b>C07C 45/68</b>	(2006.01)	<b>C07C 45/61</b>	(2006.01)
<b>C07C 45/74</b>	(2006.01)		
<b>C07C 49/403</b>	(2006.01)		

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2013 PCT/FR2013/052235**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14053744**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2013 E 13782748 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 2903697**

54 Título: **Procedimiento de síntesis de ciclohexenonas, así como su utilización en perfumería**

30 Prioridad:

**05.10.2012 FR 1259524**

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

**22.06.2020**

73 Titular/es:

**V. MANE FILS (100.0%)  
620, route de Grasse  
06620 Le Bar-sur-Loup, FR**

72 Inventor/es:

**CHANOT, JEAN-JACQUES y  
PLESSIS, CAROLINE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 768 273 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).

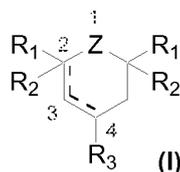
## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de síntesis de ciclohexenonas, así como su utilización en perfumería

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento simple, poco costoso y seguro, de síntesis de compuestos de ciclohexenonas y ciclohexenoles, pudiéndose utilizar dichos compuestos especialmente en la industria de la perfumería, la cosmética y los detergentes, presentando dichos compuestos fragancias y propiedades de remanencia particulares.

Las ciclohexenonas, así como los ciclohexenoles son familias de importantes compuestos en la industria del perfume y de los aromas. Numerosos compuestos que pertenecen a esta familias fueron descritos y sintetizados, como por ejemplo, la cetona de apio (Celery Ketone) o también los compuestos descritos en las patentes EP 0504592 (Firmenich) o también JP 2008127333 (Kao Corp). Sin embargo, para estos últimos, uno de los problemas técnicos que conciernen este tipo de compuestos reside en su procedimiento de síntesis. Por ejemplo, la patente EP 0504592 describe un procedimiento de síntesis de ciclohexenonas por condensación de una alquilvinilcetona y un derivado carbonilado. Este procedimiento presenta inconvenientes, especialmente en cuanto que es difícil de realizar, que las reacciones que tienen lugar son inestables y que tiene un coste importante (por el hecho del elevado coste de los productos de partida). Pero el problema principal de este procedimiento reside en su peligrosidad durante su realización a causa de la alquilvinilcetona. Otro método que se realizó en la técnica anterior consiste en hacer reaccionar un  $\beta$ -cetoéster con un metilaldehído. Este tipo de procedimiento se describe especialmente en la solicitud de patente JP 2008127333. Pero también allí, los sustratos de partida tienen un elevado coste (especialmente el  $\beta$ -cetoéster que es necesario sintetizar con diferentes sustituyentes) y, sobre todo, el procedimiento es difícilmente industrializable. Por lo tanto, la industria de los perfumes y aromas tiene una necesidad constante para encontrar nuevas moléculas con objeto de afrontar mejor un número creciente de inconvenientes (inconvenientes medioambientales, reglamentarios, económicos...).

A este efecto, con objeto de poder obtener fácilmente nuevos compuestos fragantes y/o aromáticos, la solicitante ha desarrollado un nuevo procedimiento de síntesis de compuestos de ciclohexenonas y de ciclohexenoles. El procedimiento en cuestión no solo es nuevo e ingenioso, sino también permite obtener un gran número de compuestos, por sí mismo, nuevos e ingeniosos, además de compuestos ya conocidos en la técnica anterior. El procedimiento según la presente invención consiste en la condensación de una cetona con un  $\alpha$ -metilaldehído con objeto de obtener, mediante una reacción dominó, compuestos ciclohexenonas de la siguiente fórmula (I):



en la cual:

- R1 representa un metilo o un etilo;

- R2 representa independientemente un hidrógeno o un grupo C1-C5-alquilo o C2-C5- alqueniolo;

- R3 representa un grupo alquilo o alqueniolo, eventualmente sustituido con un arilo, o R3 representa un grupo alquilo cíclico o alqueniolo cíclico, eventualmente sustituido con uno o varios grupos C1-C6-alquilo, entendiéndose que R3 comprende en total 3 a 10 átomos de carbono ;

Z representa C(O) o CR4(OR5), en donde

- R4 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o C2-C8 alqueniolo;

- R5 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o alcanoílo, o C2-C8 alqueniolo o alquenoílo,

sabiendo que en el ciclo está presente o ausente un doble enlace, y que cuando está presente, aquel está

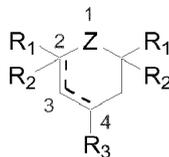
- o bien en posición 2-3, y R2 está ausente en posición 2,

- o bien en posición 3-4, y R2 está presente en posición 2 y es tal como se ha definido anteriormente.

En conocimiento de la solicitante, este tipo de reacción no ha sido descrito jamás hasta ahora. Como resultado de esta primera etapa de reacción es posible obtener diferentes tipos de derivados de ciclohexenonas, así como de compuestos ciclohexenoles. El procedimiento según la presente invención es nuevo e ingenioso en relación especialmente al descrito en la patente US4326997, en la cual se describen compuestos que presentan estructuras próximas. Además, el procedimiento descrito en dicha patente no permite la obtención de todos los compuestos de

fórmula (I), mientras que el presente procedimiento lo permite. Por último, el procedimiento según la presente invención tiene la ventaja de ser sencillo, poco costoso (por la utilización de sustratos baratos), sin riesgos y ser fácilmente industrializable y presentar un buen rendimiento.

5 La presente invención tiene igualmente por objeto los compuestos, así como su utilización en perfumería, caracterizada porque dichos compuestos responden a la fórmula general (II) siguiente:



en la cual

- R1 representa un metilo o un etilo;
  - R2 representa independientemente un hidrógeno o un grupo C1-C5-alquilo o C2-C5- alquenilo;
  - 10 - R3 representa un grupo alquilo o alquenilo, eventualmente sustituido con un arilo o R3 representa un grupo alquilo cíclico que comprende cinco a seis átomos de carbono, o alquenilo cíclico, eventualmente sustituido con uno o varios grupos C1-C6-alquilo, entendiéndose que R3 comprende en total 7 a 10 átomos de carbono ;
  - Z representa C(O) o CR4(OR5), en donde
    - R4 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o C2-C8 alquenilo;
    - 15 - R5 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o alcanóilo, o C2-C8-alquenilo o alquenoílo;
- sabiendo que en el ciclo está presente o ausente un doble enlace, y que cuando está presente, aquel está
- o bien en posición 2-3, y R2 está ausente en posición 2,
  - o bien en posición 3-4, y R2 está presente en posición 2 y es tal como se ha definido anteriormente,
  - 20 estando este compuesto en forma de un estereoisómero o de una mezcla de estereoisómeros o de una mezcla racémica.

La patente US 4326997 describe compuestos fragrantés próximos a la fórmula general (II), especialmente compuestos de ciclohexenonas y ciclohexenoles que comprenden un grupo R3=(CH2)2-i-Pr y las descripciones olfativas siguientes: balsámico, leñoso, suave, terroso, herbáceo... descripciones que son diferentes de las de los compuestos reivindicados ahora.

25 Compuestos próximos a los cubiertos por dicha fórmula general (II) se divulgan igualmente en el seno de las publicaciones siguientes:

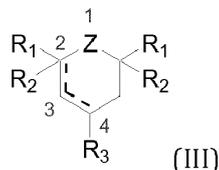
- i) KHEIFITS, L. A. ET AL. « Preparation of new perfumes from products of oxidation of camphene with 2,6-xyleneol », Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obschestva im. D.I. Mendeleeva, (1962), 7, 234-5,
- ii) KHEIFITS, L. A. ET AL. « Relation between structure and odor in several norbornylcyclohexenones », Trudy Vsesoyuznogo Nauchno-Issledovatel'skogo Instituta Sinteticheskikh i Natural'nykh Dushistykh Veshchestv, (1965), No. 7, 63-9 (from: Ref. ZH. KHim. (1966), Pt. II, ABstr.No. 20R449), y
- 30 iii) GURA, YU. ET AL. « Terpene phenols. XIX. Condensations of norbornane with xyleneols and further conversions of the reaction products », Probl. Organ. Sintez, Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch. i. Tekhn. Khim, (1965), 91-100.

35 Sin embargo, estos compuestos comprenden como grupo R3 un grupo alquilo bicíclico en forma de puente de siete átomos de carbono, a saber un grupo isobornilo (grupo alquilo bicíclico en forma de puente de siete átomos de carbono sustituido con tres grupos metilo; c.f. publicación mencionada en el punto i) supra) o norbornilo (que se distingue de dicho grupo isobornilo por la ausencia de tres grupos metilo; c.f. publicaciones mencionadas en los puntos ii) y iii) supra).

40 Una publicación científica de L.A. Khejfik et al. (*Parf. Cosm. Sav. vol. 8, n° 8, agosto 1965*) describe compuestos de ciclohexenonas y ciclohexenoles que comprenden, como grupo R3, un grupo alquilo saturado que tiene 6 átomos de carbono. No obstante, estos compuestos se describen como que presentan connotaciones de iris-ionona y no connotaciones de sántalo, leñoso o verdes como es el caso de los derivados de la invención.

Un tercer objeto de la presente invención se refiere a composiciones que comprenden compuestos de fórmula (II).

Un último objeto de la presente invención se refiere a la utilización de compuestos de la fórmula (III) siguiente:



en la cual:

- R1 representa un metilo o un etilo;
- 5 - R2 representa independientemente un hidrógeno o un grupo C1-C5-alquilo o C2-C5- alqueniilo;
- R3 representa un grupo alquilo o alqueniilo, eventualmente sustituido con un arilo, o R3 representa un grupo alquilo cíclico que comprende cinco a seis átomos de carbono o alqueniilo cíclico, eventualmente sustituido con uno o varios grupos C1-C6-alquilo, entendiéndose que R3 comprende en total 3 a 10 átomos de carbono y que comprende al menos una insaturación cuando cuenta con 5 a 6 átomos de carbono;
- 10 - Z representa C(O) o CR4(OR5), en donde
  - R4 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o C2-C8 alqueniilo;
  - R5 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o alcanóilo, o C2-C8-alqueniilo o alquenoílo;
 sabiendo que en el ciclo está presente o ausente un doble enlace, y que cuando está presente, aquel está
  - o bien en posición 2-3, y R2 está ausente en posición 2,
  - 15 - o bien en posición 3-4, y R2 está presente en posición 2 y es tal como se ha definido anteriormente.

El término "alquilo" en el sentido de la presente invención designa un grupo hidrocarbonado saturado lineal o ramificado, que tiene preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono. Como ejemplos de grupo alquilo se pueden citar especialmente los grupos metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *t*-butilo, pentilo y hexilo.

20 La expresión "alquilo cíclico" designa un grupo hidrocarbonado saturado cíclico, que tiene preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono. Preferentemente, el grupo comprende 5 a 6 átomos de carbono y, más preferentemente, 5 átomos de carbono. Como ejemplos de grupos alquilo cíclico se puede citar especialmente el ciclopentilo.

25 El término "alqueniilo" en el sentido de la presente invención designa un grupo hidrocarbonado insaturado, lineal o ramificado que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono y que tiene preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono. Como ejemplos del grupo alqueniilo se pueden citar especialmente los grupos vinilo, alilo, metalilo, 2-propeniilo, isopropeniilo, 2-buteniilo, 3-buteniilo, 2-penteniilo, 3-penteniilo, 4-penteniilo, 1-hexeniilo, etc.

La expresión "alqueniilo cíclico" designa un grupo hidrocarbonado insaturado cíclico, que tiene preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono. Como ejemplos de grupos alqueniilo cíclico se puede citar especialmente el ciclopenteniilo.

30 El término "alcanoílo" en el sentido de la presente invención designa un grupo -C(O)-alquilo, derivado de un ácido carboxílico, en el cual el grupo alquilo es tal como se ha definido anteriormente. Como ejemplos de grupo alcanoílo se pueden citar especialmente los grupos formilo, acetilo, propionilo, butirilo, etc.

El término "alquenoílo" en el sentido de la presente invención designa un grupo -C(O)-alqueniilo, derivado de un ácido carboxílico, en el cual el grupo alqueniilo es tal como se ha definido anteriormente. Como ejemplos de grupo alquenoílo se pueden citar especialmente 2-propenoílo, 2-butenoílo, 2-metil-2-propenoílo, etc.

35 El término "arilo" designa un grupo funcional hidrocarbonado derivado de un hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono. Como ejemplos de grupo arilo se pueden citar especialmente los grupos fenilo, toliilo, naftilo, xililo.

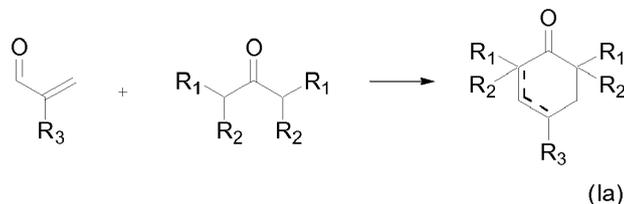
Un primer objeto de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (I) tal como se ha descrito anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

- 40 i) reacción de un  $\alpha$ -metilen-aldehído, en presencia de una base, con una cetona simétrica para obtener un compuesto de fórmula (Ia), en el cual R1 y R3 son tales como se han definido anteriormente, R2 es un hidrógeno, y en el ciclo está presente un doble enlace en 2-3 o 3-4, seguida esta reacción eventualmente por las etapas ii) y/o iii) y/o iv),
- ii) reacción de mono- o bis-alquilación con el fin de obtener un compuesto de fórmula (Ia) en la cual R2 es un grupo C1-C5-alquilo o C2-C5-alqueniilo;

iii) conversión de la función  $Z=C(O)$  del compuesto obtenido en la etapa anterior en una función  $Z=CR_4(OR_5)$ , siendo  $R_4$  y  $R_5$  tales como se han definido anteriormente;

iv) reducción del doble enlace en 2-3 o 3-4 presente en el ciclo del compuesto obtenido en la etapa anterior, pudiéndose realizar la etapa iv) después de una cualquiera de las etapas i), ii) o iii).

5 El esquema siguiente representa la etapa i) del procedimiento tal como se ha descrito anteriormente.



En conocimiento de la solicitante, este tipo de reacción no se ha referenciado jamás.

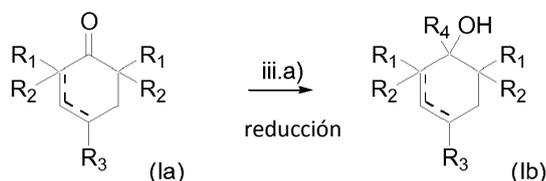
Solo se han descrito las reacciones dominó de tipo anelación de Robinson entre un derivado carbonilado y la metilvinilcetona (EP 0504592 Firmenich) o también las reacciones con ayuda de un  $\beta$ -cetoéster (JP 2008127333).

10 La etapa i) entre el  $\alpha$ -metilaldehído y una cetona simétrica se hace en presencia de una base. La base utilizable se puede elegir entre las bases inorgánicas (KOH, NaOH, LiOH...) o la bases organometálicas (t-Bu-OK, MeONa...) Los disolventes utilizables en la presente reacción son especialmente agua, etanol, metanol, tolueno, ciclohexano o THF... mezclados o no. Preferentemente se utiliza una mezcla agua/etanol. Esta etapa i) de reacción se puede realizar a la temperatura ambiente a reflujo del disolvente, preferentemente entre 50 y 70°C.

15 A continuación de la formación del compuesto de fórmula (1a) con ayuda de la etapa i), una etapa suplementaria opcional ii) permite obtener compuestos de fórmula (1a) tal como se ha descrito anteriormente, en la cual  $R_2$  es un grupo C1-C5-alquilo o C2-C5-alquenilo. Una primera etapa ii) de monoalquilación permite obtener un compuesto de fórmula (1a) que tiene un grupo  $R_2$  alquílico o alquenílico en posición 6 del ciclo, estando presente el doble enlace 2-3. Los mismos compuestos pueden estar alquilados una segunda vez con el fin de dar compuestos de fórmula (1a), en donde  $R_2$  es un alquilo o un alquenilo a nivel de las posiciones 2 y 6 del ciclo; en este caso, el doble enlace del ciclo está en posición 3-4 (definiéndose los grupos  $R_1$  y  $R_3$  como anteriormente).

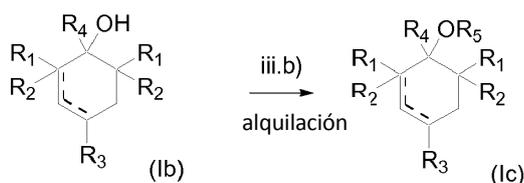
25 La etapa ii) va seguida eventualmente de una etapa iii) de conversión de un compuesto de fórmula (1a), obtenido con ayuda de las etapas i), ii) o iv), en un compuesto de fórmula (I) en el cual  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son tales como los definidos anteriormente, y  $Z=CR_4(OR_5)$ . El procedimiento según la invención comprende eventualmente una etapa iv) de reducción del doble enlace presente en el ciclo en 2-3 o 3-4 del compuesto obtenido en la etapa anterior, pudiéndose realizar la etapa iv) después de una cualquiera de las etapas i), ii) o iii). Los párrafos siguientes detallan las diferentes etapas que permiten la obtención de los compuestos de fórmula (I).

30 En un primer modo de realización de la invención, la etapa iii) comprende una etapa iii.a) de reducción de la función cetona del compuesto de fórmula (1a) obtenido en las etapas i), ii) o iv) con el fin de obtener un compuesto de fórmula (1b) tal como se representa en el esquema siguiente, con  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  tal como se han definido anteriormente en la etapa i) y/o iv) y  $Z=CR_4(OR_5)$  con  $R_4$  que representa un H o un C1-C8-alquilo o C2-C8 alquenilo,  $R_5$  representa un H y estando ausente el doble enlace en 2-3 o 3-4 en el caso en que la etapa iv) se realice antes de la etapa iii.a).



35 Preferentemente, la etapa iii.a) de reducción se hace por adición de un organomagnésico  $R_4MgX$  o de un hidruro metálico ( $R_4=H$ ).

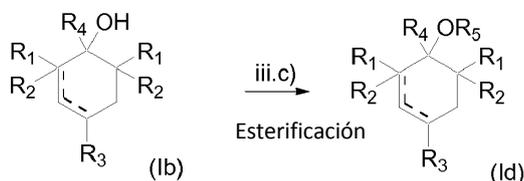
40 Además de la etapa iii.a), el procedimiento puede comprender una etapa iii.b) de alquilación de la función alcohol del compuesto (1b) obtenido en la etapa iii.a), con el fin de obtener un compuesto de fórmula (1c) con  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  tales como se han definido anteriormente en la etapa i) y/o iv) y  $Z=CR_4(OR_5)$  con  $R_4$  que representa un H o un C1-C8-alquilo o C2-C8 alquenilo,  $R_5$  representa un alquilo o un alquenilo (clásica reacción de Williamson) y estando ausente el doble enlace en 2-3 o 3-4 en el caso en que la etapa iv) se realice antes de la etapa iii.b). Esta etapa iii.b) está representada en el esquema siguiente.



Esta etapa de alquilación permite obtener compuestos de fórmula (I) que comprenden  $Z=CR_4(OR_5)$  con  $R_4$  que representa un H o un C1-C8-alquilo o C2-C8-alquenilo y representando  $R_5$  un alquilo o un alquenilo.

5 Preferentemente, la reacción de alquilación iii.b) se hace por adición de un halogenuro de alquilo tal como MeI, EtI, bromuro de alilo, etc.

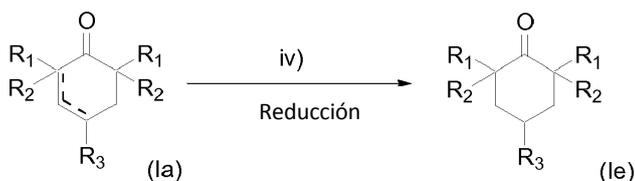
10 En otro modo de realización de la invención, la etapa iii) comprende, además de la etapa iii.a) tal como se ha definido anteriormente, una etapa iii.c) de esterificación de la función alcohol del compuesto (Ib) obtenido en la etapa iii.a), con el fin de obtener un compuesto (Id) que tiene  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  tales como se han definido anteriormente en la etapa i) y/o iv) y  $Z=CR_4(OR_5)$  con  $R_4$  que representa un H o un C1-C8-alquilo o C2-C8 alquenilo, y  $R_5$  representa un alcanóilo o un alquenoílo, estando ausente el doble enlace en 2-3 o 3-4 en el caso en que la etapa iv) se realice antes de la etapa iii.c) (véase esquema siguiente).



Preferentemente, la etapa de esterificación iii.c) se hace por adición de un anhídrido o de un cloruro de acilo  $R'C(O)Cl$  con  $R'$  que representa un hidrógeno o un alquilo de C1-C7 o un alquenilo de C2-C7.

15 El procedimiento según la invención puede comprender una etapa iv) de reducción del doble enlace en 2-3 o 3-4 en el ciclo. Esta etapa se puede realizar después de la etapa i), ii) o iii). Se realiza preferentemente después de la etapa i).

20 En un modo particular de realización de la invención los compuestos de la fórmula (Ia) con  $Z=C(O)$  y que comprenden un doble enlace en 2-3 se pueden transformar por una etapa iv) de reducción selectiva, en compuestos (Ie) en donde en el ciclo está ausente el doble enlace, conservándose la función  $Z=C(O)$  (véase esquema siguiente). Esta etapa de reducción iv) se puede hacer, por ejemplo, en presencia de complejos utilizando cobre o rodio, o según cualquier otro método bien conocido por el experto en la materia.



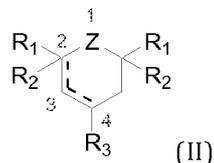
25 En otro modo de realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (Ia) que tienen  $Z=C(O)$  y que comprenden un doble enlace en 2-3 o 3-4 se pueden transformar mediante una etapa iv) de reducción en compuestos, en los que se ausenta el doble enlace del ciclo y se conserva el de la función  $Z=C(O)$ . Preferentemente, esta etapa de reducción iv) se hace en presencia de hidrógeno y de un catalizador Pd/C. En este caso, los compuestos obtenidos no comprenden ningún doble enlace y todos los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  alquenilos o alquenilos cíclicos eventualmente presentes están hidrogenados en los grupos alquilo correspondientes.

30 La etapa de reducción se puede hacer también a presión de hidrógeno en presencia de níquel Raney con el fin de dar compuestos de fórmula (I), en los cuales está ausente el doble enlace en el ciclo, todos los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  alquenilos o alquenilos cíclicos eventualmente presentes están hidrogenados en los grupos alquilo correspondientes, y  $Z=CH(OH)$ .

Así, el procedimiento según la invención tal como se ha descrito anteriormente permite obtener todos los compuestos que responden a la fórmula general (I).

35

Un segundo objeto de la presente invención se refiere a un compuesto de la siguiente fórmula general (II):



en la cual:

- R1 representa un metilo o un etilo;

5 - R2 representa independientemente un hidrógeno o un grupo C1-C5-alquilo o C2-C5- alquenilo, ramificado o lineal;

- R3 representa un grupo alquilo o alquenilo, eventualmente sustituido con un arilo, o R3 representa un grupo alquilo cíclico que comprende cinco a seis átomos de carbono, o alquenilo cíclico, eventualmente sustituido con uno o varios grupos C1-C6-alquilo, entendiéndose que R3 comprende en total 7 a 10 átomos de carbono;

- Z representa C(O) o CR4(OR5), en donde

10 - R4 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o C2-C8 alquenilo;

- R5 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o alcanoílo, o C2-C8-alquenilo o alquenoílo;

sabiendo que en el ciclo está presente o ausente un doble enlace, y que cuando está presente, aquel está

- o bien en posición 2-3, y R2 está ausente en posición 2,

- o bien en posición 3-4, y R2 está presente en posición 2 y es tal como se ha definido anteriormente;

15 estando este compuesto en forma de un estereoisómero o de una mezcla de estereoisómeros o de una mezcla racémica.

Todos los compuestos de fórmula general (II) se pueden obtener por medio del procedimiento descrito anteriormente.

20 En un modo particular de realización de la invención, R3 es o bien un grupo ciclopentilo sustituido con uno o varios grupos alquilo, o bien un grupo ciclopentenilo sustituido con uno o varios grupos alquilo, especialmente un metilo.

En un segundo modo de realización de la invención, R3 es un grupo alquilo o alquenilo, eventualmente sustituido con un arilo. Preferentemente, R3 está sustituido con un fenilo.

Preferentemente, los compuestos de fórmula (II) son ciclohexenonas y poseen por lo tanto un Z=C(O).

25 Todavía más preferentemente, los compuestos de fórmula (II) poseen un Z=CR4(OR5) con R4 que representa un hidrógeno o un grupo C1-C8 alquilo o C2-C8 alquenilo, y R5 representa un hidrógeno.

Un tercer objeto de la presente invención se refiere a una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula general (II) tal como se ha definido anteriormente, en forma de un estereoisómero o de una mezcla de estereoisómeros o de una mezcla racémica.

30 Según otro modo de realización particular, la composición se caracteriza porque comprende además al menos otra sustancia odorante.

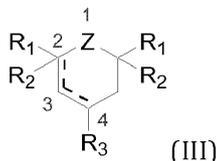
35 La cantidad eficaz de los compuestos de fórmula (II) según la invención incorporada en la composición variará según la naturaleza de la composición, el efecto odorante deseado y la naturaleza de los demás compuestos odorantes o no, eventualmente presentes, y se podrá determinar fácilmente por el experto en la materia sabiendo que puede variar en una amplitud muy extensa, de 0,1 a 99% en peso, particularmente de 0,1 a 50% en peso, especialmente de 0,1 a 30% en peso en relación al peso total de la composición.

40 Particularmente, la invención se refiere igualmente a una composición cosmética, especialmente una crema para el rostro y el cuerpo, polvo de talco, aceite para el cabello o para el cuerpo, champú, loción capilar, sales de baño, aceite de baño, gel de ducha, gel de baño, jabón de tocador, antitranspirante corporal, desodorante corporal, lociones, crema de afeitar, jabón de afeitar, crema dentífrica, enjuague bucal, pomada, que comprende al menos un compuesto de fórmula (II) o al menos una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (II).

La invención se refiere también a un producto de mantenimiento, especialmente suavizante, detergente, lejía, desodorante ambiental, que comprende al menos un compuesto de fórmula (II) o al menos una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (II).

El o los compuestos según la invención se pueden utilizar tal cual, solos o en combinación o se pueden incorporar en o sobre un material soporte inerte o que puede contener otros ingredientes activos de la composición acabada. Se puede emplear una gran variedad de materiales soporte que incluye, por ejemplo, disolventes polares, aceites, grasas, sólidos finamente divididos, ciclodextrinas, maltodextrinas, gomas, resinas y cualquier otro material soporte conocido para tales composiciones.

Un último objeto de la presente invención se refiere a la utilización como agente fragante de un compuesto de la siguiente fórmula (III):



en la cual:

- 10 - R1 representa un metilo o un etilo;
- R2 representa independientemente un hidrógeno o un grupo C1-C5-alquilo o C2-C5- alquenilo;
- R3 representa alquilo o alquenilo, eventualmente sustituido con un arilo, o R3 representa un grupo alquilo cíclico que comprende cinco a seis átomos de carbono o alquenilo cíclico, eventualmente sustituido con uno o varios grupos C1-C6-alquilo, entendiéndose que R3 comprende en total 3 a 10 átomos de carbono y que comprende al menos una insaturación cuando cuenta con 5 a 6 átomos de carbono;
- 15 - Z representa C(O) o CR4(OR5), en donde
  - R4 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o C2-C8 alquenilo;
  - R5 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o alcanoilo, o C2-C8-alquenilo o alquenoilo;
 sabiendo que en el ciclo está presente o ausente un doble enlace, y que cuando está presente, aquel está
  - 20 - o bien en posición 2-3, y R2 está ausente en posición 2,
  - o bien en posición 3-4, y R2 está presente en posición 2 y es tal como se ha definido anteriormente.

Los compuestos de fórmula (III) son utilizables como agente enmascarante de olor o como agente neutralizador de olor. El término "fragante" se utiliza aquí para designar cualquier compuesto organoléptico que estimula el odorante de forma agradable. Por el término "agente de enmascaramiento" o "enmascarante" se entiende reducir o eliminar la percepción de un mal olor generado por una o varias moléculas que entran en la composición de un producto. Por "agente neutralizante de olor" se entiende neutralizar, destruir o absorber un mal olor fijado en la atmósfera o en un soporte (tal como un tejido). Efectivamente, a casi cualquier olor corresponde otro olor, el cual mezclado con el primero en una cierta proporción, lo anula.

Además, dicho compuesto se puede utilizar solo o en combinación con al menos otro ingrediente aromatizante o perfumante y/o al menos un disolvente y/o al menos un coadyuvante. El o los agentes odorantes suplementarios pueden ser compuestos de fórmula (I) u otros agentes odorantes conocidos por el experto en la materia, que será capaz de elegirlos en función del efecto buscado.

De manera general, los compuestos según la invención se utilizarán en el sector de la perfumería. Se entiende por "perfumería" no solamente la perfumería en el sentido habitual del término, sino igualmente en otros sectores en los que el olor de los productos es importante. Se puede tratar de composiciones de perfumería en el sentido habitual del término, tales como bases y concentrados perfumantes, aguas de Colonia, aguas de tocador, perfumes y productos similares; composiciones tópicas – particularmente cosméticas – tales como cremas para el rostro y el cuerpo, polvos de talco, aceites para el cabello, champús, lociones capilares, sales y aceites de baño, geles de ducha y de baño, jabones de tocador, anti-transpirantes y desodorantes corporales, lociones y cremas de afeitado, jabones, cremas, dentífricos baños de boca, pomadas y productos similares; y productos de mantenimiento tales como suavizantes, detergentes, lejías, desodorantes ambientales y productos similares.

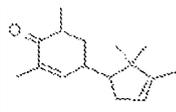
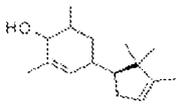
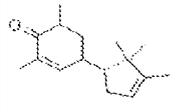
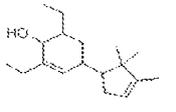
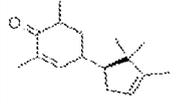
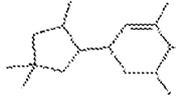
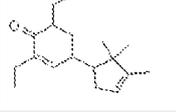
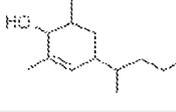
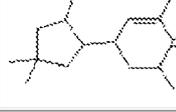
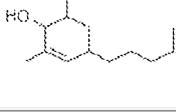
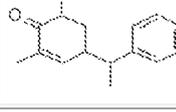
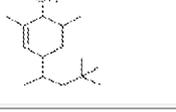
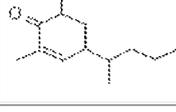
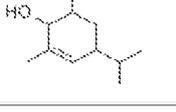
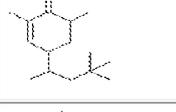
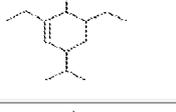
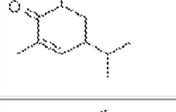
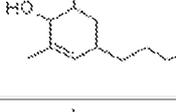
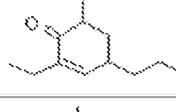
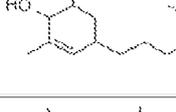
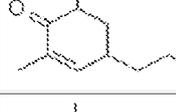
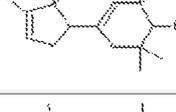
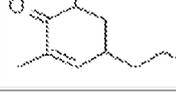
Un modo de realización particular de la invención reside en la utilización de un compuesto de fórmula (III) para modificar o reforzar las propiedades organolépticas de una sustancia, una composición o un artículo.

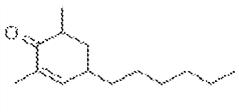
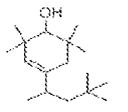
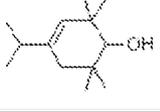
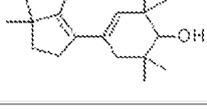
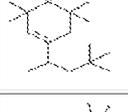
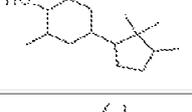
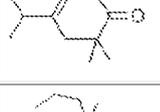
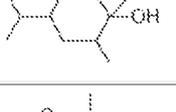
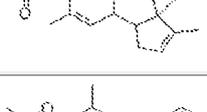
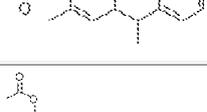
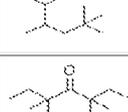
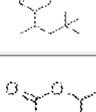
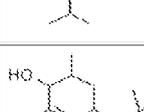
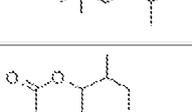
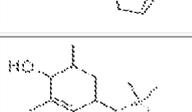
Se entiende por "propiedades organolépticas" cualquier propiedad susceptible de modificar, mejorar o reforzar para un usuario la percepción organoléptica de una sustancia, una composición, un artículo. Así, como ejemplo preferente, el agente organoléptico según la invención puede consistir en un agente perfumante susceptible de conferir, modificar, mejorar o reforzar la percepción olfativa de una sustancia, una composición o un artículo.

5 El principio general de la invención reposa en la preparación de compuestos de fórmula (I), de los nuevos compuestos de fórmula (II), así como en la utilización en perfumería de los compuestos de fórmula (III) descritos anteriormente. Los siguientes ejemplos ilustran una manera particular de preparar los compuestos de la invención, así como el perfil olfativo de cada uno de los compuestos de los ejemplos. Estos ejemplos no se han dado más que con objeto de ilustración y no se deben comprender como limitantes de la amplitud general de la invención.

La siguiente tabla recoge el conjunto de las estructuras químicas de los compuestos sintetizados según la invención.

**Tabla 1: estructura de los compuestos sintetizados**

Nº de ejemplo	Estructura química	Nº de ejemplo	Estructura química
Ejemplo 1		Ejemplo 24	
Ejemplo 2		Ejemplo 25	
Ejemplo 3		Ejemplo 26	
Ejemplo 4		Ejemplo 27	
Ejemplo 5		Ejemplo 28	
Ejemplo 6		Ejemplo 29	
Ejemplo 7		Ejemplo 30	
Ejemplo 8		Ejemplo 31	
Ejemplo 9		Ejemplo 32	
Ejemplo 10		Ejemplo 33	
Ejemplo 11		Ejemplo 34	
Ejemplo 12		Ejemplo 35	

N° de ejemplo	Estructura química	N° de ejemplo	Estructura química
Ejemplo 13		Ejemplo 36	
Ejemplo 14		Ejemplo 37	
Ejemplo 15		Ejemplo 38	
Ejemplo 16		Ejemplo 39	
Ejemplo 17		Ejemplo 40	
Ejemplo 18		Ejemplo 41	
Ejemplo 19		Ejemplo 42	
Ejemplo 20		Ejemplo 43	
Ejemplo 21		Ejemplo 44	
Ejemplo 22		Ejemplo 45	
Ejemplo 23		Ejemplo 46	

### Síntesis de los compuestos ejemplificados en la tabla 1

#### Ejemplo 1: Preparación de la 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona

- 5 3-pentanona (129 g, 1,5 mol, 1,5 eq.), metilen-canfolenaldehído (preparado a partir de 153 g, 1 mol, 1 eq. de canfolenaldehído y 1,1 eq. de formaldehído) e hidróxido de potasio (11,2 g, 0,2 mol, 0,2 eq) se calientan en una mezcla de agua/etanol (300 ml/200 ml) a 65°C durante una noche. Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción se enfría y se añaden 0,2 eq. de ácido acético. La fase acuosa se extrae 3 veces con éter de metilo y t-butilo y las fases orgánicas reunidas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio y se filtran. Los disolventes se evaporan y el producto bruto se purifica por destilación para dar la 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona en forma de un aceite incoloro con un rendimiento de 57% en las 2 etapas.
- 10 Se trata de una mezcla de 4 isómeros observables en una relación 12:40:33:15.

T. eb.: 105-107 ° C / 0,067 kPa (0,5 torr)

**Perfil olfativo** : leñoso (cedro), ámbar, picante (pimienta)

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz)**: δ(ppm) protones comunes 1.4-1.90 (m, 2H), 1.55-1.65 (m, 3H), 1.7-1.8 (m, 3H), 1.90-2.2 (m, 2H), 2.2-2.5 (m, 2H), 2.5-2.65 (m, 1H), 5.22 (m, 1H).

5 Isómero mayoritario (protones característicos): 0,96 (s, 3H), 1,09 (s, 3H), 1,13 (d, J = 7,04 Hz), 6,64 (s ancho, 1H)

Segundo isómero mayoritario (protones característicos): 0,92 (s, 3H), 1,06 (s, 3H), 1,12 (d, J = 6,67 Hz), 6,66 (s ancho, 1H)

Isómero minoritario (protones característicos): 0,92 (s, 3H), 1,04 (s, 3H), 1,14 (d, J = 5,68 Hz), 6,77 (s ancho, 1H)

10 Segundo isómero minoritario (protones característicos): 0,96 (s, 3H), 1,06 (s, 3H), 1,14 (d, J = 5,68 Hz), 6,85 (br d, 1H)

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz)**: δ(ppm)

Isómero mayoritario: 12,52; 15,28; 16,43; 19,31; 27,03; 34,75; 35,43; 35,62; 38,23; 47,31; 52,0; 121,24; 133,99; 134,94; 148,82; 202,72.

15 Segundo isómero mayoritario: 12,47; 15,67; 16,43; 19,93; 27,44; 33,64; 38,54; 39,28; 41,57; 47,22; 53,80; 121,24; 133,99; 134,94; 148,39; 202,29.

Primer isómero minoritario: 12,47; 15,67; 16,43; 20,08; 28,04; 33,95; 37,64; 38,85; 41,73; 46,99; 54,01; 121,19; 133,46; 134,51; 148,68; 202,32.

Segundo isómero minoritario: 12,52; 15,85; 16,35; 19,74; 27,24; 34,75; 35,50; 35,83; 37,69; 46,72; 53,18; 120,99; 134,51; 134,94; 148,73; 202,72.

#### 20 **Ejemplo 2: Preparación de la 2,6-dimetil-4-((R)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona**

Como se ha descrito en el ejemplo 1, la 2,6-dimetil-4-((R)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona se prepara a partir de R-(+) canfolenaldehído con un rendimiento de 49% en las dos etapas, se trata de una mezcla 12:36:35:17 de isómeros observables.

T. eb.: 100°C / 0,067 kPa (0,5 torr)

25 Perfil olfativo: nuez, anís.

Los análisis son conformes a los obtenidos en el ejemplo 1.

#### **Ejemplo 3: Preparación de la 2,6-dimetil-4-((S)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona**

30 Como se ha descrito en el ejemplo 1, la 2,6-dimetil-4-((S)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona se prepara a partir de S-(-) canfolenaldehído con un rendimiento de 43% en las dos etapas, se trata de una mezcla 12:43:30:15 de isómeros observables.

T. eb.: 101-102°C / 0,067 kPa (0,5 torr)

Perfil olfativo: uvas, madera, vetiver, pimienta.

Los análisis son conformes a los obtenidos en el ejemplo 1.

#### **Ejemplo 4: Preparación de la 2,6-dietil-4-(-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona**

35 La 2,6-dietil-4-(-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona se obtiene con un rendimiento de 33%, según el ejemplo 1 a partir de 5-heptanona y metilen-canfolenaldehído.

Se trata de una mezcla 32:40:28 de isómeros observables con una columna CPG apolar.

T. eb.: 120°C / 0,067 kPa (0,5 torr)

Perfil olfativo: picante, curry

40 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz)**: δ(ppm) protones comunes 0.8-1.2 (m, 12H), 1.3-1.6 (m, 2H), 1.6 (m, 3H), 1.6-2.1 (m, 4H), 2.15 (q, J = 7.4 Hz, 2H), 2.25-2.4 (m, 2H), 2.5-2.65 (m, 1H), 5.21 (m, 1H).

Isómeros mayoritarios (protones característicos - 70%): 6.57 (br s, 1H)

Isómero minoritario (protones característicos - 15%): 6.72 (br s, 1H)

Isómero minoritario (protones característicos - 15%): 6.76 (br d, 1H)

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** δ(ppm)

5 2 Isómeros mayoritarios (70% 50:50): 11.23 & 11.75 (CH<sub>3</sub>), 12.43 & 12.49 (CH<sub>3</sub>), 13.01 & 13.09 (CH<sub>3</sub>), 19.44 & 20.04 (CH<sub>3</sub>), 22.20 & 22.79 & 22.94 (2CH<sub>2</sub>), 27.10 & 27.52 (CH<sub>3</sub>), 32.48 & 33.48 (CH<sub>2</sub>), 34.54 & 35.52 (CH<sub>2</sub>), 34.92 & 38.37 (CH), 45.74 & 48.04 (CH), 47.27 (C<sup>IV</sup>), 52.67 & 53.98 (CH), 121.25 & 121.31 (CH), 139.67 & 140.85 (C<sup>IV</sup>), 146.44 & 148.73 (CH), 148.34 & 148.36 (C<sup>IV</sup>), 201.18 & 201.25 (C(O)).

10 2 isómeros minoritarios (30% 50:50, picos específicos): 11.23 & 11.57 (CH<sub>3</sub>), 12.43 & 12.49 (CH<sub>3</sub>), 12.83 & 12.88 (CH<sub>3</sub>), 13.01 & 13.09 (CH<sub>3</sub>), 19.85 & 20.13 (CH<sub>3</sub>), 22.23 & 22.61 & 22.71 & 22.79 (2CH<sub>2</sub>), 27.38 & 28.03 (CH<sub>3</sub>), 32.21 & 33.48 (CH<sub>2</sub>), 33.97 & 34.03 (CH<sub>2</sub>), 38.83 (CH), 45.02 & 48.18 (CH), 47.02 (C<sup>IV</sup>), 53.48 & 54.30 (CH), 121.22 & 121.03 (CH), 146.58 & 146.67 (CH).

**Ejemplo 5: Preparación de la 2,6-dimetil-4-(2,4,4-trimetilciclopentil)ciclohex-2-enona**

15 La 2,6-dimetil-4-(2,4,4-trimetilciclopentil)ciclohex-2-enona se obtiene con un rendimiento de 25%, según el ejemplo 1, a partir de 3-pentanona y 2-(2,4,4-trimetilciclopentil)acrilaldehído (preparado a partir de 2,4,4-trimetilciclopentanona).

Se trata de una mezcla de 5 isómeros observables en una relación 16:31:34:9:5:5

**T. eb.:** 72°C / 0,040 kPa (0,3 torr)

Perfil olfativo: madera seca, picante, nuez.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** 4 diastereoisómeros observados

20 δ(ppm) protones comunes 0.8-1.4 (m, 15H), 1.4-1.75 (m, 3H), 1.75 (m, 3H), 1.75-2.10 (m, 2H), 2.2-2.4 (m, 1H), 2.4-2.7 (m, 1H).

Isómeros mayoritarios (protones característicos - 62%): 6.58 (m, 1H)

1<sup>os</sup> isómeros minoritarios (protones característicos - 18%): 6.49 (m, 1H)

2<sup>os</sup> isómeros minoritarios (protones característicos - 15%): 6.59 (m, 1H)

25 3<sup>os</sup> isómeros minoritarios (protones característicos - 5%): 6.67 (m, 1H)

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** 6-7 diastereoisómeros observados

Isómeros mayoritarios (picos característicos- 41%): 202.59 (C(O)), 147.66 & 147.35 (CH), 135.33 & 134.24 (C<sup>IV</sup>)

2<sup>os</sup> isómeros mayoritarios (picos característicos - 21%): 203.15 (C(O)), 149.71 (CH), 134.54 (C<sup>IV</sup>)

1<sup>os</sup> isómeros minoritarios (picos característicos - 16%): 203.09 (C(O)), 149.15 (CH), 133.28 (C<sup>IV</sup>)

30 2<sup>os</sup> isómeros minoritarios (picos característicos - 12%): 202.49 (C(O)), 148.87 (CH), 134.54 & 134.49 (C<sup>IV</sup>)

3<sup>os</sup> isómeros minoritarios (picos característicos - 6%): 202.79 (C(O)), 148.07 (CH), 133.59 (C<sup>IV</sup>)

4<sup>os</sup> isómeros minoritarios (picos característicos - 3%): 202.96 (C(O)), 147.98 (CH), 133.49 (C<sup>IV</sup>)

**Ejemplo 6: Preparación de la 2,6-dimetil-4-(1-fenil-etil)ciclohex-2-enona**

35 La 2,6-dimetil-4-(1-fenil-etil)ciclohex-2-enona se obtiene con un rendimiento de 54% en el curso de 2 etapas, según el ejemplo 1, a partir de 3-pentanona y 2-metilen-3-fenilbutanal (preparado a partir de 3-fenilbutanal).

Se trata de una mezcla de 4 isómeros observables en una relación 17 :29 :23 :31.

**T. eb. :** 115°C/0.067 kPa (0.5 torr)

Perfil olfativo : floral, balsámico, miel.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** 4 diastereoisómeros observados

40 δ(ppm) protones comunes 0.95-1.15 (m, 3H), 1.22-1.35 (m, 3H), 1.25-2.10 (m, 2H), 1.62-1.80 (m, 3H), 2.15-2.90 (m, 3H), 7.12-7.35 (m, 5H).

Isómeros mayoritarios (protones característicos - 31%): 6.65-6.70 (m, 1H)

Isómeros mayoritarios (protones característicos - 29%): 6.75-6.80 (m, 1H)

Isómeros minoritarios (protones característicos - 23%): 6.37-6.42 (m, 1H)

Isómeros minoritarios (protones característicos - 17%): 6.27-6.35 (m, 1H)

5 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** 4 diastereoisómeros observados

Isómeros mayoritarios (picos característicos - 31%): 202.23 (C(O)), 146.42 (CH), 135.43 (C<sup>IV</sup>), 38.37, 36.88 (CH<sub>2</sub>), 17.84, 16.35, 15.15.

2<sup>os</sup> isómeros mayoritarios (picos característicos - 29%): 202.52 (C(O)), 146.69 (CH), 134.44 (C<sup>IV</sup>), 40.12, 34.33 (CH<sub>2</sub>), 19.50, 16.47, 15.61.

10 Isómeros minoritarios (picos característicos - 23%): 147.52 (CH), 134.95 (C<sup>IV</sup>), 39.40, 35.33 (CH<sub>2</sub>), 19.44, 16.22, 15.93.

2<sup>os</sup> isómeros minoritarios (picos característicos - 17%): 147.28 (CH), 133.73 (C<sup>IV</sup>), 38.90, 33.39 (CH<sub>2</sub>), 18.04, 15.15, 15.27.

**Ejemplo 7: Preparación de la 2,6-dimetil-4-(6-metilhept-5-en-2-il)ciclohex-2-enona**

15 La 2,6-dimetil-4-(6-metilhept-5-en-2-il)ciclohex-2-enona se obtiene con un rendimiento de 51% en el curso de las 2 etapas, según el ejemplo 1, a partir de 3-pentanona y 2-metilen-citronelal (preparado a partir de citronelal).

Se trata de una mezcla de 4 isómeros observables en una relación 25:21:28:25.

**T. eb.** : 109-110°C/0.093 kPa (0.7 Torr)

**Perfil olfativo** : floral, verde, uva, citronela, limpio

20 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** 3 diastereoisómeros observados

δ(ppm) protones comunes 1.11 (d, J = 6.78 Hz, 3H), 1.10-1.70 (m, 4H), 1.58 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.74 (s, 3H), 1.75-2.20 (m, 3H), 2.20-2.65 (m, 2H), 5.07 (br t, 1H), 6.45-6.60 (m, 1H).

Isómeros mayoritarios (protones característicos - 28%): 0.91 (d, J = 6.06 Hz, 3H)

Otros isómeros (protones característicos): 0.87 (d, J = 6.76 Hz, 3H, 2 isómeros) & 0.82 (d, J = 6.86 Hz, 3H)

25 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** 3 a 4 diastereoisómeros observados

203.21 & 203.15 & 202.47 (C(O)), 149.36 & 148.89 & 148.16 & 147.86 (CH), 135.38 & 135.11 & 134.09 & 133.83 (C<sup>IV</sup>), 131.54 (C<sup>IV</sup>), 124.26 & 124.23 & 124.15 (CH), 42.11 & 41.66 & 41.5 & 41.43 (CH), 39.55 & 39.48 & 37.61 & 37.0 (CH), 36.37 & 36.04 & 36.0 (CH), 34.94 & 34.21 & 34.19 & 33.95 (CH<sub>2</sub>), 33.63 & 33.03 & 32.58 & 30.87 (CH<sub>2</sub>), 25.95 & 25.88 & 25.80 & 25.74 (CH<sub>2</sub>), 25.65 (CH<sub>3</sub>), 17.61 & 16.29 (CH<sub>3</sub>), 16.74 & 16.36 (CH<sub>3</sub>), 16.27 & 16.16 & 15.73 (CH<sub>3</sub>), 15.97 & 15.91 & 15.32 & 15.29 (CH<sub>3</sub>).

30

**Ejemplo 8: Preparación de la 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohex-2-enona**

La 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohex-2-enona se obtiene con un rendimiento de 56% en el curso de las 2 etapas, según el ejemplo 1, a partir de 3-pentanona y 2-metilen-3,5,5-trimetilhexanal (preparado a partir de 3,5,5-trimetilhexanal).

35 Se trata de una mezcla de 4 isómeros observables en una relación 23 :17 :30 :30.

**T. eb.** : 88-92°C/0.053 kPa (0.4 torr)

**Perfil olfativo** : leñoso, ambarino, un poco de sántalo, avellana.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** δ(ppm) 0.75-1.37 (m, 2H), 0.87-0.95 (m, 12H), 1.12 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 1.37-2.0 (m, 3H), 1.76 (m, 3H), 2.20-2.62 (m, 2H), 6.45-6.57 (m, 1H).

40 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** datos seleccionados

196.52 (C(O)), 149.06 & 148.64 & 148.60 & 148.20 (CH), 135.75 & 135.37 & 134.33 (C<sup>IV</sup>), 48.46 & 47.97 & 47.92 & 47.74 (CH<sub>2</sub>), 34.80 & 34.17 (CH<sub>2</sub>), 32.40 & 31.67 & 31.02 (C<sup>IV</sup>), 29.89 (3 CH<sub>3</sub>).

**Ejemplo 9 : Preparación de la 4-isopropil-2,6-dimetilciclohex-2-enona**

La 4-isopropil-2,6-dimetilciclohex-2-enona se obtiene con un rendimiento de 54% en el curso de las 2 etapas, según el ejemplo 1, a partir de 3-pentanona y 2-metilen-isovaleraldehído (preparado a partir de isovaleraldehído).

Se trata de una mezcla de 2 isómeros observables en una relación 27 :76

5 **T. eb.** : 62°C/0.133 kPa (1 torr)

**Perfil olfativo** : verde, cítrico, también de pomelo.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz)**: protones comunes 1.30-1.55 (m, 1H), 1.62-1.82 (m, 1H), 1.76 (m, 3H), 1.82-2.0 (m, 1H), 2.20-2.41 (m, 1H).

10 Isómeros mayoritarios (protones característicos): δ(ppm) 0.89 (d, *J* = 6.73 Hz, 3H), 0.92 (d, *J* = 6.66 Hz, 3H), 1.12 (d, *J* = 6.64 Hz, 3H), 2.20-2.41 (m, 1H), 6.55 (m, 1H).

Isómeros minoritarios: δ(ppm) 0.95 (d, *J* = 6.72 Hz, 3H), 0.95 (d, *J* = 6.72 Hz, 3H), 1.12 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H), 2.45-2.60 (m, 1H), 6.61 (m, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz)**:

15 Isómeros mayoritarios 202.60 (C(O)), 148.33 (CH), 135.18 (C<sup>V</sup>), 42.99 (CH), 41.50 (CH), 34.32 (CH<sub>2</sub>), 31.81 (CH), 19.40 (CH<sub>3</sub>), 19.01 (CH<sub>3</sub>), 16.24 (CH<sub>3</sub>), 15.32 (CH<sub>3</sub>).

Isómeros minoritarios, picos específicos: 148.05 (CH), 133.89 (C<sup>V</sup>), 39.28 (CH), 39.01 (CH), 32.38 (CH<sub>2</sub>), 31.46 (CH), 20.11 (CH<sub>3</sub>), 20.06 (CH<sub>3</sub>), 16.35 (CH<sub>3</sub>), 15.94 (CH<sub>3</sub>).

**Ejemplo 10 : Preparación de la 4-butil-2,6-dietilciclohex-2-enona**

20 La 4-butil-2,6-dietilciclohex-2-enona se obtiene con un rendimiento de 16% en las 2 etapas, según el ejemplo 1, a partir de 4-heptanona y 2-metilen-hexanal (preparado a partir de hexanal).

Se trata de una mezcla de 2 isómeros observables en una relación 51 :49.

**T. eb.:** 115°C/0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo** : leñoso, avellana.

25 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)**: δ(ppm) 0.85-1.0 (m, 9H), 1.1-1.55 (m, 8H), 1.58-1.78 (m, 1H), 1.84-1.98 (m, 1H), 2.0-2.3 (m, 3H), 2.32-2.44 (m, 1H), 6.42-6.47 (m, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz)**: δ(ppm) 202.27 & 201.41 (C(O)), 147.62 & 147.0 (CH), 140.12 & 138.88 (C<sup>V</sup>), 47.78 & 46.25 (CH), 36.70 & 32.76 (CH), 35.61 & 34.38 (CH<sub>2</sub>), 34.50 & 32.44 (CH<sub>2</sub>), 29.29 & 28.72 (CH<sub>2</sub>), 22.85 & 22.71 & 22.69 & 22.58 & 22.50 & 22.14 (3 CH<sub>2</sub>), 13.94 (CH<sub>3</sub>), 12.92 & 12.86 (CH<sub>3</sub>), 11.79 & 11.11 (CH<sub>3</sub>).

**Ejemplo 11: Preparación de la 2,6-dimetil-4-propilciclohex-2-enona**

30 La 2,6-dimetil-4-propilciclohex-2-enona se obtiene con un rendimiento de 17% en las 2 etapas, según el ejemplo 1, a partir de 3-pentanona y 2-metilen-valeraldehído (preparado a partir de pentanal).

Se trata de una mezcla de 2 isómeros observables en una relación 54 :46.

**T. eb.** : 70°C/0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo**: pomelo, muy verde, chocolate cacao.

35 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz)**:

δ(ppm) protones comunes 0.85-0.97 (m, 3H), 1.1 (d, *J* = 7Hz, 3H), 1.20-1.50 (m, 4H), 1.70-1.75 (m, 3H), 1.75-2.08 (m, 2H), 2.20-2.60(m, 2H).

Isómeros mayoritarios (protón característico): 6.54-6.59 (m, 1H)

Isómeros minoritarios (protón característico): 6.48-6.54 (m, 1H)

40 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz)**:

Isómeros mayoritarios : 202.98 (C(O)), 148.92 (CH), 133.30 (C<sup>V</sup>), 38.52, 38.28 (CH<sub>2</sub>), 35.58 (CH<sub>2</sub>), 32.99, 20.53 (CH<sub>2</sub>), 16.23, 15.72, 14.08.

Isómeros minoritarios : 202.56 (C(O)), 149.56 (CH), 134.32 (C<sup>IV</sup>), 41.41, 37.92 (CH<sub>2</sub>), 36.57, 36.20 (CH<sub>2</sub>), 19.64 (CH<sub>2</sub>), 16.12, 15.22, 14.04.

**Ejemplo 12: Preparación de la 4-butil-2,6-dimetilciclohex-2-enona**

5 La 4-butil-2,6-dimetilciclohex-2-enona se obtiene con un rendimiento de 40% en las 2 etapas, según el ejemplo 1, a partir de 3-pentanona y 2-metilen-hexanal (preparado a partir de hexanal).

Se trata de una mezcla de 2 isómeros observables en una relación 57 :43.

T. eb. : 65°C/0.107 kPa (0.8 torr)

**Perfil olfativo** : verde, ruibarbo, potente, un poco lavanda, hongo.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):**

10 δ(ppm) protones comunes 0.85-0.95 (m, 3H), 1.1 (d, *J* = 7Hz, 3H), 1.18-1.62 (m, 6H), 1.70-1.75 (m, 3H), 1.76-2.08 (m, 2H), 2.20-2.60(m, 2H).

Isómeros mayoritarios (protón característico): 6.54-6.59 (m, 1H)

Isómeros minoritarios (protón característico): 6.48-6.54 (m, 1H)

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):**

15 Isómeros mayoritarios: 202.93 (C(O)), 148.91 (CH), 133.27 (C<sup>IV</sup>), 38.51, 35.61 (CH<sub>2</sub>), 33.72 (CH<sub>2</sub>), 33.23, 29.60 (CH<sub>2</sub>), 22.72 (CH<sub>2</sub>), 16.20, 15.71, 13.94.

Isómeros minoritarios : 202.50 (C(O)), 149.56 (CH), 134.31 (C<sup>IV</sup>), 41.40, 38.30 (CH<sub>2</sub>), 36.79, 35.40 (CH<sub>2</sub>), 28.69 (CH<sub>2</sub>), 22.67 (CH<sub>2</sub>), 16.10, 15.20, 13.94.

**Ejemplo 13: Preparación de la 4-hexil-2,6-dimetilciclohex-2-enona**

20 La 4-hexil-2,6-dimetilciclohex-2-enona se obtiene con un rendimiento de 35% en las 2 etapas, según el ejemplo 1, a partir de 3-pentanona y 2-metilen-octanal (preparado a partir de octanal).

Se trata de una mezcla de 2 isómeros observables en una relación 48:52.

T. eb. : 105°C/ 0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo** : aldehído, ropa fresca y limpia, jabón de Marsella, hierba seca.

25 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):**

δ(ppm) protones comunes 0.83-1.04 (m, 3H), 1.12 (d, *J* = 6.8Hz, 3H), 1.22-1.50 (m, 10H), 1.73-1.78 (m, 3H), 1.75-2.10 (m, 2H), 2.10-2.65(m, 2H).

Isómeros minoritarios (protón característico): 6.54-6.59 (m, 1H)

Isómeros mayoritarios (protón característico): 6.50-6.55 (m, 1H)

30 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):**

Isómeros minoritarios : 198.20 (C(O)), 148.95 (CH), 38.59, 38.36 (CH<sub>2</sub>), 35.68 (CH<sub>2</sub>), 33.31, 31.78 (CH<sub>2</sub>), 29.38 (CH<sub>2</sub>), 27.44 (CH<sub>2</sub>), 22.62 (CH<sub>2</sub>), 16.27, 15.78, 14.06.

Isómeros mayoritarios : 196.54 (C(O)), 149.60 (CH), 134.38 (C<sup>IV</sup>), 41.47, 36.88, 35.78 (CH<sub>2</sub>), 34.10 (CH<sub>2</sub>), 31.78 (CH<sub>2</sub>), 29.33 (CH<sub>2</sub>), 26.52 (CH<sub>2</sub>), 22.62 (CH<sub>2</sub>), 16.17, 15.29, 14.06.

35 **Ejemplo 14: Preparación de la (R)-2,2,6,6-tetrametil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-3-enona**

A una solución en THF de 2,6-dimetil-4-((R)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona (obtenida según el ejemplo 2) se añaden 1,1 equivalentes molares de *t*-butilato de potasio. Después de 2 horas de agitación a temperatura ambiente, se añaden a la mezcla de reacción gota a gota 1,1 equivalentes molares de yoduro de metilo. A continuación se añaden 1,1 equivalentes molares de *t*-butilato de potasio y la mezcla de reacción se calienta a 40°C durante 2 horas, después se añade un nuevo equivalente 1,1 molar de yoduro de metilo. Después de agitar a 40°C durante una noche la mezcla de reacción se diluye con éter de metilo y *t*-butilo y se vierte en una solución de HCl acuoso al 10%. La fase acuosa se extrae dos veces con éter de metilo y *t*-butilo y las fases orgánicas reunidas se lavan con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y los disolventes se evaporan. El producto bruto así obtenido se purifica por destilación para dar 45 (R)-2,2,6,6-tetrametil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-3-enona en forma de un aceite incoloro, con un

rendimiento de 64%.

**T. eb.** : 93°C/0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo** : Polvoriento, mohoso

5 **IR (película cm<sup>-1</sup>):** 564m, 581m, 797m, 857w, 997w, 1013w, 1047m, 1360m, 1381m, 1466m, 1706s, 2866w, 2927m, 2958m.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** δ(ppm) 0.75 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 1.58 (m, 3H), 2.10-2.40 (m, 2H), 2.22 (q, *J* = 16.54 Hz, 2H), 2.50 (t, *J* = 8.22 Hz, 1H), 5.22-5.29 (m, 1H), 5.39-5.43 (m, 1H).

10 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** δ(ppm) 12.67 (CH<sub>3</sub>), 21.10 (CH<sub>3</sub>), 25.40 (CH<sub>3</sub>), 25.61 (CH<sub>3</sub>), 26.77 (CH<sub>3</sub>), 27.19 (CH<sub>3</sub>), 27.21 (CH<sub>3</sub>), 33.01 (CH<sub>2</sub>), 41.96 (CH<sub>2</sub>), 43.08 (C<sup>IV</sup>), 43.76 (C<sup>IV</sup>), 48.17 (C<sup>IV</sup>), 57.83 (CH), 121.36 (CH), 131.70 (CH), 134.91 (C<sup>IV</sup>), 147.43 (C<sup>IV</sup>), 219.92 (C(O)).

**Ejemplo 15: Preparación de la (S)-2,2,6,6-tetrametil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-3-enona**

15 La (S)-2,2,6,6-tetrametil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-3-enona se obtiene con un rendimiento de 46% según el ejemplo 14 a partir de 2,6-dimetil-4-((S)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 3).

**T. eb.** : 92°C/0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo:** leñoso, fresco, mohoso

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** δ(ppm) 0.76 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.12 (s, 6H), 1.14 (s, 3H), 1.59 (m, 3H), 2.10-2.40 (m, 2H), 2.22 (q, *J* = 16.53 Hz, 2H), 2.51 (t, *J* = 8.23 Hz, 1H), 5.23-5.30 (m, 1H), 5.40-5.44 (m, 1H).

20 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** δ(ppm) 12.66 (CH<sub>3</sub>), 21.08 (CH<sub>3</sub>), 25.39 (CH<sub>3</sub>), 25.60 (CH<sub>3</sub>), 26.75 (CH<sub>3</sub>), 27.17 (CH<sub>3</sub>), 27.19 (CH<sub>3</sub>), 33.00 (CH<sub>2</sub>), 41.94 (CH<sub>2</sub>), 43.06 (C<sup>IV</sup>), 43.74 (C<sup>IV</sup>), 48.16 (C<sup>IV</sup>), 57.81 (CH), 121.35 (CH), 131.68 (CH), 134.89 (C<sup>IV</sup>), 147.41 (C<sup>IV</sup>), 219.90 (C(O)).

**Ejemplo 16: Preparación de la 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,2,6,6-tetrametilciclohex-3-enona**

25 La 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,2,6,6-tetrametilciclohex-3-enona se obtiene con un rendimiento de 30%, según el ejemplo 14, a partir de la 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 9).

**T. eb.:** 75°C/0.053 kPa (0.4 torr)

**Perfil olfativo:** leñoso, picante, un poco afrutado y ambarino

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):** δ(ppm) 0.89 (s, 9H), 0.9-1.35 (m, 1H), 1.01 (d, *J* = 6.93 Hz, 3 H), 1.07 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.36-1.46 (m, 1H), 2.04-2.2 (m, 2H), 2.23-2.38 (m, 1H), 5.30 (s, 1H).

30 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** δ(ppm) 220.10 (C(O)), 140.23 (C<sup>IV</sup>), 128.24 (CH), 48.04 (CH<sub>2</sub>), 43.44 (C<sup>IV</sup>), 42.84 (C<sup>IV</sup>), 38.16 (CH<sub>2</sub>), 37.18 (CH), 31.22 (C<sup>IV</sup>), 29.88 (3 CH<sub>3</sub>), 27.24 (CH<sub>3</sub>), 26.46 (CH<sub>3</sub>), 25.52, 25.43, 22.43.

**Ejemplo 17: Preparación de la 4-isopropil-2,2,6,6-tetrametilciclohex-3-enona**

35 La 4-isopropil-2,2,6,6-tetrametilciclohex-3-enona se obtiene con un rendimiento de 46% según el ejemplo 14, a partir de la 4-isopropil-2,6-dimetilciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 10).

**T. eb.:** 86-87°C/1.200 kPa (9 torr)

**Perfil olfativo:** alcanforado, terroso, leñoso, animal.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** δ(ppm) 1.01 (d, *J* = 6.81 Hz, 1H), 1.09-1.12 (m, 12H), 2.14 (s, 2H), 2.25 (hept, *J* = 13.80 Hz, 1H), 5.28 (s, 1H).

40 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** δ(ppm) 215.8 (C(O)), 140.12 (C<sup>IV</sup>), 127.13 (CH), 43.41 (C<sup>IV</sup>), 42.89 (C<sup>IV</sup>), 39.11 (CH<sub>2</sub>), 34.72 (CH), 27.16 (2CH<sub>3</sub>), 25.42 (2CH<sub>3</sub>), 20.90 (2CH<sub>3</sub>).

**Ejemplo 18: Preparación de la 4-isopropil-2,6-dimetil-2,6-dipropilciclohex-3-enona**

La 4-isopropil-2,6-dimetil-2,6-dipropilciclohex-3-enona se obtiene con un rendimiento de 39% según el ejemplo 14, a partir de 4-isopropil-2,6-dimetilciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 10) y 1-bromopropano.

**T. eb.** : 75°C/0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo:** cabeza débil, transpiración, polvoriento, leñoso seca, un poco a grosella.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** δ(ppm) 0.83 (t, *J* = 6.81 Hz, 6H), 0.97-1.07 (m, 12H), 1.07-1.37 (m, 5H), 1.37-1.55 (m, 2H), 1.65-2.15 (m, 3H), 2.28 (hept, *J* = 13.70 Hz, 1H), 5.20 (s, 1H).

5 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** δ(ppm) 217.8 (C(O)), 141.33 (C<sup>IV</sup>), 125.40 (CH), 47.61 (C<sup>IV</sup>), 46.43 (C<sup>IV</sup>), 43.86 (CH<sub>2</sub>), 40.0 (CH<sub>2</sub>), 37.20 (CH<sub>2</sub>), 35.08 (CH), 26.81 (CH<sub>3</sub>), 22.55 (CH<sub>3</sub>), 21.14 (CH<sub>3</sub>), 21.03 (CH<sub>3</sub>), 18.52 (CH<sub>2</sub>), 17.31 (CH<sub>2</sub>), 14.60 (CH<sub>3</sub>), 14.53 (CH<sub>3</sub>).

**Ejemplo 19 : Preparación de la 2,2,6,6-tetrametil-4-((1R)-2,2,3-trimetilciclo-pentil)ciclohex-3-enona**

10 Una solución 1M en tolueno de (S)-2,2,6,6-tetrametil-4-(2,2,3-trimetilciclo-pent-3-enil)ciclohex-3-enona (obtenida en el ejemplo 15) se hidrogena a temperatura ambiente con 5% en peso de paladio 5% sobre carbón (p(H<sub>2</sub>) = 20 bar). Una vez terminada la reacción (seguida por CPG) se filtra la mezcla por una torta de Celita® y se evaporan los disolventes. El producto bruto así obtenido se destila para dar la 2,2,6,6-tetrametil-4-((1R)-2,2,3-trimetilciclo-pentil)ciclohex-3-enona y la 2,2,6,6-tetrametil-4-(2,3,3-trimetilciclo-pent-1-enil)ciclohexanona (72 :28) con un rendimiento de 78%.

**T. eb. :** 95°C/0.080 kPa (0.6 torr)

15 **Perfil olfativo :** animal, cresol, fenol

**2,2,6,6-tetrametil-4-((1R)-2,2,3-trimetilciclo-pentil)ciclohex-3-enona**

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):** δ(ppm)

0.54 (s, 3H), 0.83 (d, *J* = 6.78 Hz, 3H), 0.92 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 1.11 (s, 6H), 1.13 (s, 3H), 1.15-1.30 (m, 1H), 1.50-1.85 (m, 4H), 2.07-2.22 (m, 1H), 2.30 (d, *J* = 15.97 Hz, 1H), 2.12 (d, *J* = 16.45 Hz, 1H), 5.35 (m, 1H).

20 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** δ(ppm) 220.14 (C(CO)), 134.45 (C<sup>IV</sup>), 131.87 (CH), 58.07 (CH), 45.17 (CH), 43.79 (2 C<sup>IV</sup>), 43.25 (C<sup>IV</sup>), 42.14 (CH<sub>2</sub>), 29.72 (CH<sub>2</sub>), 27.25 (CH<sub>3</sub>), 27.18 (CH<sub>3</sub>), 26.60 (CH<sub>3</sub>), 25.57 (CH<sub>3</sub>), 25.46 (CH<sub>2</sub>), 25.38 (CH<sub>3</sub>), 15.68 (CH<sub>3</sub>), 14.11 (CH<sub>3</sub>).

**2,2,6,6-tetrametil-4-(2,3,3-trimetilciclo-pent-1-enil)ciclohexanona**

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):** δ(ppm)

25 0.88 (d, *J* = 6.69 Hz, 3H), 0.90 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 1.55-1.85 (m, 2H), 2.07-2.29 (m, 2H), 2.22 (d, *J* = 16.67 Hz, 1H), 2.34 (d, *J* = 16.02 Hz, 1H), 2.58-2.64 (m, 2H), 5.35 (m, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** δ(ppm) 220.55 (C(CO)), 146.79 (C<sup>IV</sup>), 122.07 (C<sup>IV</sup>), 46.91 (CH), 44.16 (C<sup>IV</sup>), 43.91 (C<sup>IV</sup>), 43.49 (C<sup>IV</sup>), 42.90 (CH<sub>2</sub>), 39.82 (CH<sub>2</sub>), 30.77 (CH<sub>2</sub>), 30.67 (CH<sub>2</sub>), 27.09 (CH<sub>3</sub>), 26.99 (CH<sub>3</sub>), 26.91 (CH<sub>3</sub>), 26.85 (CH<sub>3</sub>), 26.77 (CH<sub>3</sub>), 20.53 (CH<sub>3</sub>), 13.48 (CH<sub>3</sub>).

30 **Ejemplo 20: Preparación de la 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohexanona**

La 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohexanona se obtiene con un rendimiento de 81% según el ejemplo 19, a partir de la 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 9).

Se trata de una mezcla de 2 isómeros principales (91%) en una relación 29 :71.

**T. eb.:** 76°C/ 0.053 kPa (0.4 torr)

35 **Perfil olfativo :** leñoso, ambarino, polvoriento, un poco floral.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):** protones comunes δ(ppm) 0.85-0.94 (m, 12H), 0.94-1.03 (m, 6H), 1.04-1.41 (m, 4H), 1.41-1.55 (m, 1H), 1.6-2.15 (m, 3H).

Isómeros mayoritarios (pico característico): 2.33-2.48 (m, 2H).

Isómeros minoritarios (pico característico): 2.48-2.62 (m, 2H).

40 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):**

Isómeros mayoritarios : δ(ppm) 214.81 (C(CO)), 48.54 (CH<sub>2</sub>), 44.41 (CH), 44.30 (CH), 43.70 (CH), 40.13 (CH<sub>2</sub>), 38.66 (CH<sub>2</sub>), 32.76 (CH), 30.95 (C<sup>IV</sup>), 29.84 (3 CH<sub>3</sub>), 19.09 (CH<sub>3</sub>), 14.63 (CH<sub>3</sub>), 14.59 (CH<sub>3</sub>).

**Ejemplo 21: Preparación de la 2,6-dietil-4-isopropil-2,6-dimetilciclohexanona**

45 La 2,6-dietil-4-isopropil-2,6-dimetilciclohexanona se obtiene con un rendimiento de 40% en dos etapas (hidrogenación según el ejemplo 19, seguida de una alquilación con bromo etano según el ejemplo 14), a partir de la

ciclohexano obtenida en el ejemplo 10.

Se trata de una mezcla de estereoisómeros observables en una relación 6:16:57:21.

**T. eb.:** 63-65°C / 0.053 kPa (0.4 torr)

**Perfil olfativo :** leñoso, un poco avellana, plástico, un poco rosáceo.

- 5 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):** protones comunes δ(ppm) 0.71-0.83 (m, 6H), 0.84-0.94 (m, 6H), 1.11-1.3 (m, 2H), 1.3-1.58 (m, 4H), 1.58-1.95 (m, 4H).

Isómeros mayoritarios (pico característico): 0.97 (s, 6H).

Isómeros minoritarios (pico característico): 0.96 & 1.06 & 1.07 (s, 3H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** 4 estereoisómeros observados, de los cuales 3 mayoritarios

- 10 Isómeros mayoritarios : δ(ppm) 220.09 & 219.40 (C(CO)), 41.45 & 40.70 & 39.31 (CH<sub>2</sub>), 39.15 (C<sup>IV</sup>), 34.18 (2C) & 34.07 (CH), 33.16 & 32.17 & 31.25 (CH<sub>2</sub>), 32.35 (2C) & 32.21 (CH), 26.37 & 24.65 & 24.41 (CH<sub>3</sub>), 19.84 & 19.72 & 19.62 (CH<sub>3</sub>), 8.75 & 8.38 & 8.27 (CH<sub>3</sub>).

Isómeros minoritarios (picos característicos): δ(ppm) 38.62 (CH<sub>2</sub>), 34.28 (CH), 33.08 (CH<sub>2</sub>), 32.27 (CH), 27.57 (CH<sub>3</sub>), 19.72 (CH<sub>3</sub>), 8.71 (CH<sub>3</sub>).

- 15 **Ejemplo 22: Preparación del 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enol**

A una suspensión de hidruro de litio y aluminio (5,8 g, 0,151 mol, 1,3 eq. H-) en 500 ml de éter dietílico se añaden gota a gota, a 20-25°C, 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona (108 g, 0,465 mol, 1 eq., obtenido en el ejemplo 1). Una vez terminada la reacción, se añade gota a gota una solución de HCl acuoso al 10% para precipitar la alúmina.

- 20 Después de la filtración y secado sobre sulfato de magnesio, se evaporan los disolventes y el producto bruto se purifica por destilación para dar el 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enol en forma de un aceite incoloro con un rendimiento de 76%. Consiste en una mezcla de 5 isómeros principales observables en una relación 6:24:23:32:15 con una columna CPG apolar.

**T. eb.:** 108-110°C / 0.061 kPa (0.46 torr)

- 25 **Perfil olfativo :** sántalo, dulce, lechoso

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** δ(ppm) protones comunes 0.88-0.93 (m, 3H), 0.93-1.15 (m, 6H), 1.42-1.72 (m, 6H), 1.72-1.81 (m, 3H), 1.81-2.07 (m, 2H), 2.11-2.4 (m, 2H), 5.21 (m, 1H).

Isómeros mayoritarios (protones característicos, 32%): 3.65 (m, 1H), 5.43 (m, 1H)

- 30 2<sup>os</sup> isómeros mayoritarios (protones característicos, 2x 20%): 3.55 (d, J = 4.59 Hz, 1H) & 3.78 (d, J = 3.57 Hz, 1H), 5.47-5.52 (m, 1H).

Isómeros minoritarios (protones característicos, 15%): 3.64 (m, 1H), 5.63 (m, 1H)

Otros isómeros minoritarios (protones característicos, 6% & 7%): 3.72 & 3.90 (m, 1H), 5.66-5.74 (m, 1H)

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** δ(ppm)

- 35 Isómeros mayoritarios (32%): 148.47 (C<sup>IV</sup>), 136.13 (C<sup>IV</sup>), 128.59 (CH), 121.42 (CH), 76.75 (CHOH), 54.76 (CH), 47.10 (C<sup>IV</sup>), 38.37 (CH), 38.09 (CH<sub>2</sub>), 37.72 (CH), 33.76 (CH<sub>2</sub>), 19.71 (CH<sub>3</sub>), 19.51 (CH<sub>3</sub>), 19.37 (CH<sub>3</sub>), 19.26 (CH<sub>3</sub>), 12.48 (CH<sub>3</sub>).

Isómeros minoritarios (picos característicos, 55%): 148.54 & 148.48 & 148.42 (C<sup>IV</sup>), 135.79 & 134.97 & 134.14 (C<sup>IV</sup>), 129.17 & 129.08 & 128.94 (CH), 121.42 (2C) & 121.25 (CH), 76.75 & 74.79 & 71.61 (CHOH), 54.97 & 53.71 & 52.55 (CH), 47.14 & 47.08 & 46.90 (C<sup>IV</sup>).

- 40 Otros isómeros minoritarios (picos característicos, 6% & 7%): 149.11 & 148.89 (C<sup>IV</sup>), 134.56 & 133.98 (C<sup>IV</sup>), 129.13 & 129.06 (CH), 121.10 & 121.0 (CH), 75.28 & 71.43 (CHOH), 54.48 & 53.53 (CH), 46.77 & 46.62 (C<sup>IV</sup>).

**Ejemplo 23: Preparación del 2,6-dimetil-4-((R)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enol**

El 2,6-dimetil-4-((R)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enol se obtiene con un rendimiento de 69% según el ejemplo 22, a partir de la 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 2).

- 45 Se trata de dar una mezcla de 4 isómeros principales observables en una relación 11:15:41:33 con una columna CPG

apolar.

**T. eb. :** 100-102°C / 0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo :** sántalo, un poco verde

Los análisis son conformes a los obtenidos en el ejemplo 24.

**5 Ejemplo 24: Preparación del 2,6-dimetil-4-((S)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enol**

El 2,6-dimetil-4-((S)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enol se obtiene con un rendimiento de 66%, según el ejemplo 22, a partir de 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 3). Consiste en una mezcla de 4 isómeros principales observables en una relación de 10:20 :33 :37 con una columna CPG apolar, 7 isómeros observables en una relación 18:6:2:15:27:24:8 con una columna CPG polar GC.

**10 T. eb.:** 100-102°C / 0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo :** sántalo, cremoso, goloso, avellana, un poco picante, a cuero

**IR (película, cm<sup>-1</sup>):** 564w, 580w, 880m, 1046s, 1088m, 1378w, 2875w, 2971w, 3318w br.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** δ(ppm) protones comunes 0.85-0.92 (m, 3H), 0.92-1.2 (m, 6H), 1.58 (m, 6H), 1.6-1.85 (m, 4H), 1.85-2.1 (m, 1H), 2.1-2.4 (m, 2H), 5.21 (m, 1H).

**15 Isómero 27% (protones característicos):** 3.64 (d, *J* = 6.50 Hz, 1H), 5.39-5.45 (m, 1H)

Isómero 24% (protones característicos): 3.55 (d, *J* = 4.83 Hz, 1H), 5.45-5.54 (m, 1H)

Isómero 18% (protones característicos): 3.78 (d, *J* = 3.89 Hz, 1H), 5.45-5.54 (m, 1H)

Isómero 15% (protones característicos): 3.64 (d, *J* = 6.50 Hz, 1H), 5.65-5.75 (m, 1H)

Isómero minoritario (8%, protones característicos): 3.74 (d, *J* = 3.98 Hz, 1H), 5.60-5.66 (m, 1H)

**20 Isómero minoritario (6%, protones característicos):** 3.91 (t, *J* = 6.67 Hz, 1H), 5.60-5.66 (m, 1H)

Isómero minoritario (2%, protones característicos): 3.78 (d, *J* = 3.89 Hz, 1H), 5.45-5.54 (m, 1H)

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** δ(ppm)

Isómeros mayoritarios: 12.52, 15.28, 16.43, 19.31, 27.03, 34.75, 35.43, 35.62, 38.23, 47.31, 52.0, 121.24, 133.99, 134.94, 148.82, 202.72.

**25 2<sup>os</sup> Isómeros mayoritarios:** 12.47, 15.67, 16.43, 19.93, 27.44, 33.64, 38.54, 39.28, 41.57, 47.22, 53.80, 121.24, 133.99, 134.94, 148.39, 202.29.

Isómeros minoritarios: 12.47, 15.67, 16.43, 20.08, 28.04, 33.95, 37.64, 38.85, 41.73, 46.99, 54.01, 121.19, 133.46, 134.51, 148.68, 202.32.

**30 2<sup>os</sup> isómeros minoritarios :** 12.52, 15.85, 16.35, 19.74, 27.24, 34.75, 35.50, 35.83, 37.69, 46.72, 53.18, 120.99, 134.51, 134.94, 148.73, 202.72.

**Ejemplo 25: Preparación del 2,6-dietil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enol**

El 2,6-dietil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enol se obtiene con un rendimiento de 67%, según el ejemplo 22, a partir de la 2,6-dietil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 4).

Se trata de una mezcla de 4 isómeros en una relación 4:17:32:47.

**35 T. eb.:** 120°C / 0.060 kPa (0.45 torr)

**Perfil olfativo:** sántalo, más débil que el ejemplo 11

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** δ(ppm) protones comunes 0.89-0.94 (m, 3H), 0.94-1.0 (m, 3H), 1.0-1.05 (m, 3H), 1.05-1.16 (m, 3H), 1.16-1.58 (m, 4H), 1.56-1.61 (m, 3H), 1.61-2.12 (m, 4H), 2.12-2.37 (m, 3H).

**40 Isómeros 47% (protones característicos):** 3.85 (d, *J* = 9.32 Hz, 1H), 5.41-5.45 (m, 1H, 39%) & 5.63 (d, *J* = 4.76 Hz, 1H, 8%)

Isómeros 32% (protones característicos): 3.8 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 5.51 & 5.63 & 5.67 (m, 1H, 11% & 14% & 7%)

Isómeros 17% (protones característicos): 3.65-3.73 (m, 1H), 5.48 (m, 1H)

Isómeros 4% (protones característicos): 3.8 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H), 5.48 (m, 1H)

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** δ(ppm)

5 Isómeros mayoritarios: 148.39 (C<sup>IV</sup>), 141.89 (C<sup>IV</sup>), 126.81 (CH), 121.52 (CH), 68.61 (CHOH), 54.89 (CH), 47.20 (C<sup>IV</sup>), 44.99 (CH), 37.54 (CH), 33.98 (CH<sub>2</sub>), 33.55 (CH<sub>2</sub>), 27.49 (CH<sub>3</sub>), 25.75 (CH<sub>2</sub>), 25.52 (CH<sub>2</sub>), 19.91 (CH<sub>3</sub>), 12.78 (CH<sub>3</sub>), 12.47 (CH<sub>3</sub>), 11.12 (CH<sub>3</sub>).

2<sup>os</sup> isómeros mayoritarios (picos específicos): 127.95 (CH), 121.47 (CH), 73.39 (CHOH)

Isómeros minoritarios (picos específicos): 127.55 & 127.08 (CH), 121.31 & 121.03 (CH), 73.51 (CHOH)

**Ejemplo 26 : Preparación del 2,6-dimetil-4-(2,4,4-trimetilciclopentil)ciclohex-2-enol**

10 El 2,6-dimetil-4-(2,4,4-trimetilciclopentil)ciclohex-2-enol se obtiene con un rendimiento de 40%, según el ejemplo 22, a partir de la 2,6-dimetil-4-(2,4,4-trimetilciclopentil)ciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 5).

El producto bruto se purifica por cromatografía en columna de sílice, el alcohol esperado consiste en una mezcla de 2 isómeros principales (83%) en una relación de 19:81.

**Perfil olfativo:** tabaco, humo

15 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** 3 isómeros observables (50:30:20)

δ(ppm) protones comunes 0.80-0.97 (m, 6H), 0.97-1.02 (m, 6H), 1.02-1.20 (m, 4H), 1.20-1.75 (m, 8H), 1.72-1.8 (m, 3H), 1.8-2.0 (m, 1H), 2.0-2.35 (m, 1H).

1<sup>os</sup> isómeros (protones característicos): 3.55-3.67 (m, 1H), 5.40-5.46 (m, 1H).

2<sup>os</sup> isómeros (protones característicos): 3.77-3.82 (m, 1H), 5.33-5.34 (m, 1H).

20 3<sup>os</sup> isómeros (protones característicos): 3.50-3.55 (m, 1H), 5.26-5.32 (m, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** 6 isómeros observables

1<sup>os</sup> isómeros (picos característicos): 136.49 (C<sup>IV</sup>), 127.49 (CH), 71.90 (CHOH), 51.90 (CH), 50.64 (CH<sub>2</sub>), 44.08 (CH<sub>2</sub>), 38.19 (CH), 37.07 (CH<sub>2</sub>).

25 2<sup>os</sup> isómeros (picos característicos): 135.45 (C<sup>IV</sup>), 129.76 (CH), 77.14 (CHOH), 51.78 (CH), 50.56 (CH<sub>2</sub>), 45.81 (CH<sub>2</sub>), 38.71 (CH), 30.57 (CH<sub>2</sub>).

3<sup>os</sup> isómeros (picos característicos): 135.41 (C<sup>IV</sup>), 127.10 (CH), 76.94 (CHOH), 51.69 (CH), 50.56 (CH<sub>2</sub>), 43.52 (CH<sub>2</sub>), 38.25 (CH), 32.54 (CH<sub>2</sub>).

**Ejemplo 27: Preparación de 2,6-dimetil-4-(6-metilhept-5-en-2-il)ciclohex-2-enol**

30 El 2,6-dimetil-4-(6-metilhept-5-en-2-il)ciclohex-2-enol se obtiene con un rendimiento de 56%, según el ejemplo 22, a partir de la 2,6-dimetil-4-(6-metilhept-5-en-2-il)ciclohex-2-enona obtenida en el ejemplo 7).

Se trata de una mezcla de isómeros, de los cuales 1 principal (75%).

**T. eb.:** 104°C/0.107 kPa (0.8 torr)

**Perfil olfativo :** rosáceo, citronelol, un poco leñoso, plástico.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** 2 isómeros observables (70:30)

35 δ(ppm) protones comunes 0.75-0.85 (m, 3H), 0.95-1.20 (m, 1H), 1.20-1.57 (m, 5H), 1.59 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.82-2.22 (m, 3H), 5.03-5.15 (m, 1H).

1<sup>os</sup> isómeros (protones característicos): 1.08 (d,  $J = 6.38$  Hz, 3H), 1.72-1.76 (m, 3H), 3.63 (d ancho,  $J = 8.55$  Hz, 1H), 5.26-5.34 (m, 1H).

40 2<sup>os</sup> isómeros (protones característicos): 0.97 (d,  $J = 6.88$  Hz, 3H), 1.76-1.80 (m, 3H), 3.88 (t ancho, 1H), 5.36-5.44 (m, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** 4 isómeros observables (2 mayoritarios)

δ(ppm) picos comunes 131.18 (C<sup>IV</sup>), 124.82 & 124.77 (CH), 25.69 (CH<sub>3</sub>), 19.41 & 19.38 & 19.34.

1<sup>os</sup> isómeros (picos característicos): 136.39 & 136.04 (C<sup>IV</sup>), 129.35 & 128.15 (CH), 77.11 & 77.06 (CHOH), 41.33 & 40.78 (CH), 38.55 & 38.41 (CH), 36.71 & 36.69 (CH), 34.02 & 33.77 (CH<sub>2</sub>), 33.50 & 31.95 (CH<sub>2</sub>), 26.12 & 26.02 (CH<sub>2</sub>), 19.25 & 17.62 (CH<sub>3</sub>), 16.24 & 15.21 (CH<sub>3</sub>).

5 2<sup>os</sup> isómeros (picos característicos: 135.41 & 135.10 (C<sup>IV</sup>), 128.25 & 127.32 (CH), 71.92 (2 CHOH), 38.27 & 37.80 (CH), 36.83 & 36.59 (CH), 34.53 & 34.44 (CH<sub>2</sub>), 31.79 & 31.73 (CH), 28.70 & 27.41 (CH<sub>2</sub>), 25.89 (2x CH<sub>2</sub>), 20.87 & 20.76 (CH<sub>3</sub>), 17.09 & 16.70 (CH<sub>3</sub>), 15.21 & 15.08 (CH<sub>3</sub>).

#### Ejemplo 28: Preparación del 4-(4,6-dimetilhept-5-enil)-2,6-dimetilciclohex-2-enol

10 El 4-(4,6-dimetilhept-5-enil)-2,6-dimetilciclohex-2-enol se obtiene con un rendimiento de 70%, según el ejemplo 22, a partir de la 4-(4,6-dimetilhept-5-enil)-2,6-dimetilciclohex-2-enona (obtenida según el ejemplo 1, con un rendimiento de 16% en el curso de las 2 etapas, a partir de 3-pentanona y 5,7-dimetil-2-metilen-oct-6-enal (preparado a partir de 5,7-dimetil-oct-6-enal)).

El producto bruto se purifica por cromatografía en columna de sílice, el alcohol esperado consiste en una mezcla de isómeros de los cuales 2 principales (74%) en una relación de 32:68.

**Perfil olfativo** : cabeza débil, un poco jabonoso, afrutado, después leñoso, polvoriento.

15 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)**: 3 isómeros observables (60:27:13)

δ(ppm) protones comunes 0.89 (d, *J* = 6.60 Hz, 3H), 0.89-0.97 (m, 1H), 1.14-1.47 (m, 6H), 1.60 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.72-1.79 (m, 3H), 1.94-2.14 (m, 1H)

0.75-0.85 (m, 3H), 0.95-1.20 (m, 1H), 1.20-1.57 (m, 5H), 1.59 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.82-2.22 (m, 3H), 5.03-5.15 (m, 1H).

20 Isómeros mayoritarios (protones característicos): 1.08 (d, *J* = 6.48 Hz, 3H), 2.16-2.38 (m, 2H), 3.64 (d ancho, *J* = 7.8 Hz, 1H), 5.32 (m, 1H).

1<sup>os</sup> isómeros minoritarios (protones característicos): 1.12 (d, *J* = 6.78 Hz, 3H), 1.80-1.92 (m, 2H), 3.74 (d, *J* = 3.75 Hz, 1H), 5.45 (m, 1H).

25 2<sup>os</sup> isómeros minoritarios (protones característicos): 0.99 (d, *J* = 6.87 Hz, 3H), 2.38-2.61 (2H), 3.55 (d, *J* = 4.68 Hz, 1H), 5.42 (m, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz)**: 3 isómeros observables (2 mayoritarios)

1<sup>os</sup> isómeros mayoritarios: δ(ppm) 135.30 (C<sup>IV</sup>), 130.04 & 130.0 (CH), 129.59 (C<sup>IV</sup>), 76.96 (CHOH), 38.28 (CH), 37.92 & 37.85 (CH<sub>2</sub>), 37.42 & 37.37 (CH<sub>2</sub>), 36.84 & 36.79 (CH<sub>2</sub>), 36.09 (CH), 32.3, 32.26, 25.75 (CH<sub>3</sub>), 24.45 & 24.42 (CH<sub>2</sub>), 19.28 (CH<sub>3</sub>), 19.25 (CH<sub>3</sub>), 17.91 (CH<sub>3</sub>).

30 2<sup>os</sup> isómeros (picos característicos): δ(ppm) 134.39 (C<sup>IV</sup>), 129.52 & 129.44 (CH), 129.58 (C<sup>IV</sup>), 71.77 (CHOH).

#### Ejemplo 29: Preparación del 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohex-2-enol

El 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohex-2-enol se obtiene con un rendimiento de 63% según el ejemplo 22, a partir de la 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 9).

Consiste en una mezcla de 6 isómeros, de los cuales 3 principales (80%) en una relación 30:45:25.

35 **T. eb.:** 90°C/0.053 kPa (0.4 torr)

**Perfil olfativo** : leñoso, sántalo, ambarino, un poco floral y almizclado.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz)**: 3 isómeros observables mayoritariamente

δ(ppm) protones comunes 0.8-1.05 (m, 12H), 1.0-1.65 (m, 5H), 1.65-2.50 (m, 2H).

40 Isómeros mayoritarios (protones característicos): 1.09 (d, *J* = 6.31 Hz, 3H), 1.72-1.76 (m, 3H), 3.59-3.68 (m, 1H), 5.25-5.33 (m, 1H).

Isómeros minoritarios (protones característicos): 0.9-1.0 (m, 3H), 1.76-1.80 (m, 3H), 3.86-3.91 et 3.91-3.97 (2m, 1H), 5.34-5.39 et 5.39-5.44 (2m, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz)**: 4 isómeros observables (2 mayoritarios)

45 Isómeros mayoritarios (picos característicos): 136.69 & 136.27 (C<sup>IV</sup>), 129.22 & 128.62 (CH), 77.17 & 77.11 (CHOH), 47.79 & 47.64 (CH<sub>2</sub>), 43.47 & 43.30 (CH), 38.50 & 38.47 (CH), 33.47 & 32.77 (CH<sub>2</sub>), 33.24 & 32.91 (CH), 29.97 (3

CH<sub>3</sub>), 28.79 & 27.91 (C<sup>IV</sup>).

Isómeros minoritarios (picos característicos): 128.29 & 127.58 (CH), 72.08 & 71.95 (CHOH), 48.80 & 48.52 (CH<sub>2</sub>), 40.16 & 39.49 (CH), 33.38 & 33.09 (CH), 32.11 & 31.66 (CH), 31.07 & 30.98 (CH<sub>2</sub>), 29.97 (3 CH<sub>3</sub>), 28.79 & 27.91 (C<sup>IV</sup>).

#### 5 **Ejemplo 30: Preparación del 4-isopropil-2,6-dimetilciclohex-2-enol**

El 4-isopropil-2,6-dimetilciclohex-2-enol se obtiene con un rendimiento de 73% según el ejemplo 22, a partir de la 4-isopropil-2,6-dimetilciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 10).

Consiste en una mezcla de 4 isómeros observables, de los cuales 2 principales (86%) en una relación 20:80.

**T. eb.:** 60°C/0.064 kPa (0.48 torr)

10 **Perfil olfativo** : floral, rosáceo, citronelol.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):** 3 isómeros observables, 2 principales (20:80)

δ(ppm) protones comunes 1.3-1.63 (m, 3H), 1.8-2.13 (m, 2H).

Isómeros mayoritarios (protones característicos): 0.81 (d, *J* = 6.84 Hz, 3H), 0.84 (d, *J* = 6.78 Hz, 3H), 1.07 (d, *J* = 6.33 Hz, 3H), 1.70-1.74 (m, 3H),

15 Isómeros minoritarios (protones característicos): 0.86 (d, *J* = 6.66 Hz, 3H), 0.88 (d, *J* = 6.69 Hz, 3H), 0.95 (d, *J* = 6.87 Hz, 3H), 1.75-1.78 (m, 3H)

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** 2 isómeros observables

Isómeros mayoritarios: δ(ppm) 136.29 (C<sup>IV</sup>), 128.21 (CH), 76.81 (CHOH), 42.27 (CH), 38.23 (CH), 33.24 (CH<sub>2</sub>), 32.07 (CH), 19.37 (CH<sub>3</sub>), 19.34 (CH<sub>3</sub>), 19.31(CH<sub>3</sub>), 18.47 (CH<sub>3</sub>).

20 Isómeros mayoritarios: δ(ppm) 135.12 (C<sup>IV</sup>), 127.63 (CH), 71.60 (CHOH), 39.86 (CH), 31.87 (CH), 31.36 (CH), 28.09 (CH<sub>2</sub>), 20.87 (CH<sub>3</sub>), 20.50 (CH<sub>3</sub>), 20.47 (CH<sub>3</sub>), 15.42 (CH<sub>3</sub>).

#### **Ejemplo 31: Preparación del 2,6-dietil-4-isopropilciclohex-2-enol**

25 El 2,6-dietil-4-isopropilciclohex-2-enol se obtiene con un rendimiento de 72% según el ejemplo 22, a partir de la 2,6-dietil-4-isopropilciclohex-2-enona (obtenida con un rendimiento de 27% en las dos etapas, según el ejemplo 1, a partir de 4-heptanona y 2-metilen-isovaleraldehído (preparado a partir de isovaleraldehído).

Consiste en una mezcla de 4 isómeros observables, de los cuales 2 principales (83%) en una relación de 46 :54

**T. eb.:** 72°C/0.060 kPa (0.45torr)

**Perfil olfativo** : leñoso, afrutado

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):** 3 isómeros observables, 2 principales (45:55)

30 δ(ppm) protones comunes 0.81-0.98 (m, 9H), 0.98-1.07 (m, 3H), 1.12-1.43 (m, 2H), 1.43-1.63 (m, 3H), 1.63-1.75 & 1.91-2.04 (m, 1H), 1.76-1.90 (m, 1H), 2.04-2.26 (m, 1H).

Isómeros mayoritarios (protones característicos): 3.78 (d ancho *J* = 8.79 Hz, 1H), 5.35 (s, 1H).

1<sup>os</sup> Isómeros minoritarios (protones característicos): 3.88 (s, 1H), 5.51 (m, 1H).

2<sup>os</sup> Isómeros minoritarios (protones característicos): 3.69 (m, 1H), 5.42 (m, 1H).

35 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** 2 isómeros observables

Isómeros mayoritarios: δ(ppm) 141.11 (C<sup>IV</sup>), 126.73 (CH), 68.87 (CHOH), 42.12 (CH), 40.37 (CH), 32.34 (CH), 29.08 (CH<sub>2</sub>), 25.69 (CH<sub>2</sub>), 25.65 (CH<sub>2</sub>), 20.92 (CH<sub>3</sub>), 19.98 (CH<sub>3</sub>), 12.87 (CH<sub>3</sub>), 11.18 (CH<sub>3</sub>).

2<sup>os</sup> Isómeros mayoritarios: δ(ppm) 142.02 (C<sup>IV</sup>), 126.67 (CH), 73.63 (CHOH), 44.94 (CH), 38.26 (CH), 32.06 (CH), 27.57 (CH<sub>2</sub>), 25.15 (CH<sub>2</sub>), 23.73 (CH<sub>2</sub>), 20.92 (CH<sub>3</sub>), 19.93 (CH<sub>3</sub>), 12.89 (CH<sub>3</sub>), 11.84 (CH<sub>3</sub>).

40 Isómeros minoritarios (picos característicos): 139.88 (C<sup>IV</sup>), 126.97 (CH), 71.08 (CHOH).

#### **Ejemplo 32: Preparación del 4-butil-2,6-dimetilciclohex-2-enol**

El 4-butil-2,6-dimetilciclohex-2-enol se obtiene con un rendimiento de 71%, según el ejemplo 22, a partir de la 4-butil-

2,6-dimetilciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 12).

Consiste en una mezcla de 3 isómeros observables, de los cuales 2 principales (89%) en una relación de 18:82.

**T. eb.:** 90°C / 0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo :** ciruela (un poco ciruela confitada), pomelo, azufrado, ruibarbo.

5 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):** 3 isómeros observables (50:30:30)

$\delta$ (ppm) protones comunes 0.83-0.92 (m, 3H), 1.1-1.36 (m, 6H), 1.36-1.70 (m, 2H), 1.77-1.99 (m, 1H), 1.99-2.77 (m, 1H).

Isómeros mayoritarios (protones característicos): 1.06 (d,  $J = 6.51$  Hz, 3H), 1.70-1.73 (m, 3H), 3.60 (d ancho,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 5.31 (m, 1H).

10 <sup>1</sup>ºs Isómeros minoritarios (protones característicos): 0.97 (d,  $J = 6.87$  Hz, 3H), 1.75-1.77 (m, 3H), 3.72 (d ancho,  $J = 2.8$  Hz, 1H), 5.51 (m, 1H).

<sup>2</sup>ºs Isómeros minoritarios (protones característicos): 0.93 (d,  $J = 6.96$  Hz, 3H), 1.73-1.75 (m, 3H), 3.52 (d ancho,  $J = 3.9$  Hz, 1H), 5.45 (d ancho,  $J = 4.11$  Hz, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** 3 isómeros observables

15 Isómeros mayoritarios:  $\delta$ (ppm) 135.48 (C<sup>IV</sup>), 129.84 (CH), 76.82 (CHOH), 38.19 (CH), 37.39 (CH<sub>2</sub>), 36.33 (CH<sub>2</sub>), 36.04 (CH), 33.99 (CH<sub>3</sub>), 28.77 (CH<sub>2</sub>), 22.81 (CH<sub>2</sub>), 19.26 (CH<sub>3</sub>), 14.02 (CH<sub>3</sub>).

<sup>2</sup>ºs Isómeros mayoritarios (picos característicos):  $\delta$ (ppm) 134.46 (C<sup>IV</sup>), 129.33 (CH), 71.66 (CHOH), 34.53 (CH<sub>2</sub>), 29.93 (CH<sub>2</sub>), 22.84 (CH<sub>2</sub>).

<sup>2</sup>ºs Isómeros minoritarios (picos característicos): 133.60 (C<sup>IV</sup>), 129.44 (CH), 74.72 (CHOH).

20 **Ejemplo 33: Preparación del 4-hexil-2,6-dimetilciclohex-2-enol**

El 4-hexil-2,6-dimetilciclohex-2-enol se obtiene con un rendimiento de 55%, según el ejemplo 22, a partir de la 4-hexil-2,6-dimetilciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 13).

Consiste en una mezcla de 3 isómeros observables, de los cuales 2 principales (88%) e una relación 17:83.

**T. eb.:** 90°C/0.061 kPa (0.46 torr)

25 **Perfil olfativo :** alcohol graso, jabonoso.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):** 3 isómeros observables (50:30:30)

$\delta$ (ppm) protones comunes 0.8-0.88 (m, 3H), 1.06-1.36 (m, 10H), 1.36-1.86 (m, 2H), 1.88-2.12 (m, 1H), 2.12-2.69 (m, 1H).

30 Isómeros mayoritarios (protones característicos): 1.03 (d,  $J = 6.48$  Hz, 3H), 1.68-1.70 (m, 3H), 3.56 (d ancho,  $J = 8.56$  Hz, 1H), 5.28 (m, 1H).

<sup>1</sup>ºs Isómeros minoritarios (protones característicos): 0.95 (d,  $J = 6.84$  Hz, 3H), 1.73-1.75 (m, 3H), 3.68 (d,  $J = 3.78$  Hz, 1H), 5.42 (d,  $J = 3.60$  Hz, 1H).

<sup>2</sup>ºs Isómeros minoritarios (protones característicos): 0.91 (d,  $J = 6.93$  Hz, 3H), 1.70-1.73 (m, 3H), 3.49 (d,  $J = 4.75$  Hz, 1H), 5.38 (m, 1H).

35 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** 3 isómeros observables

Isómeros mayoritarios:  $\delta$ (ppm) 135.63 (C<sup>IV</sup>), 129.60 (CH), 76.64 (CHOH), 38.05 (CH), 37.42 (CH<sub>2</sub>), 36.64 (CH<sub>2</sub>), 36.05 (CH), 34.0 (CH<sub>3</sub>), 31.78 (CH<sub>2</sub>), 30.36 (CH<sub>3</sub>), 29.45 (CH<sub>2</sub>), 29.43 (CH<sub>2</sub>), 22.56 (CH<sub>2</sub>), 13.97 (CH<sub>3</sub>).

<sup>2</sup>ºs Isómeros mayoritarios (picos característicos):  $\delta$ (ppm) 134.46 (C<sup>IV</sup>), 129.16 (CH), 71.49 (CHOH).

<sup>2</sup>ºmes Isómeros minoritarios (picos característicos): 133.69 (C<sup>IV</sup>), 130.49 (CH), 74.61 (CHOH).

40 **Ejemplo 34: Preparación del 2,2,6,6-tetrametil-4-((R)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-3-enol**

El 2,2,6,6-tetrametil-4-((R)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-3-enol se obtiene con un rendimiento de 64%, según el ejemplo 22, a partir de la (R)-2,2,6,6-tetrametil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-3-enona (obtenida en el ejemplo 14).

Se trata de una mezcla de 2 isómeros en una relación 44:56.

**T. eb.:** 100°C / 0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo:** leñoso, débil.

5 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz, protones comunes):** δ(ppm) 1.43 (d, *J* = 5.38 Hz, 1H), 1.55-1.62 (m, 3H), 1.72-2.0 (m, 2H), 2.02-2.20 (m, 1H), 2.32-2.45 (m, 1H), 3.31 (d, *J* = 5.53 Hz, 1H), 5.21-5.28 (m, 1H).

Isómeros mayoritarios: 0.74 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 1.01 (s, 6H), 1.04 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 2.20-2.26 (m, 1H), 5.17 (s, 1H).

Isómeros minoritarios: 0.77 (s, 3H), 0.93 (s, 3H), 1.0 (s, 6H), 1.01 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 2.26-2.32 (m, 1H), 5.18 (s, 1H).

10 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** δ(ppm)

Isómeros mayoritarios: 12.74, 20.67, 20.71, 22.15, 26.70, 29.38, 31.79, 32.71, 35.38, 37.31, 44.30, 48.12, 57.55, 82.54, 121.54, 132.42, 132.81, 147.47.

Isómeros minoritarios: 12.74, 20.92, 21.28, 22.33, 26.92, 29.23, 31.63, 33.57, 35.35, 37.26, 42.88, 48.08, 57.16, 82.56, 121.52, 132.98, 133.23, 148.09.

15 **Ejemplo 35: Preparación del 2,2,6,6-tetrametil-4-((S)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-3-enol**

El 2,2,6,6-tetrametil-4-((S)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-3-enol se obtiene con un rendimiento de 91% (97% de pureza) según el ejemplo 22, a partir de la (S)-2,2,6,6-tetrametil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-3-enona, (obtenida en el ejemplo 15).

Se trata de una mezcla de 2 isómeros en una relación 43:57.

20 **T. eb.:** 100-103°C / 0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo :** afrutado, frambuesa

Análisis similares a los del ejemplo 38.

**Ejemplo 36: Preparación del 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,2,6,6-tetrametilciclohex-3-enol**

25 El 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,2,6,6-tetrametilciclohex-3-enol se obtiene con un rendimiento de 28% en 2 etapas (alquilación según el ejemplo 14, seguida de una reducción de la cetona según el ejemplo 22), a partir de la ciclohexenona obtenida en el ejemplo 9.

**T. eb.:** 75°C / 0.053 kPa (0.4 torr)

**Perfil olfativo:** terroso, enmohecido

30 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** δ(ppm) 0.88 (s, 9H), 0.88-0.92 (d, 3H), 0.92-0.98 (m, 3H), 1.0-1.05 (m, 3H), 1.3-1.5 (m, 2H), 1.65-1.95 (m, 2H), 2.05-2.30 (m, 1H), 3.28 (d, *J* = 2.19 Hz, 1H), 5.07 (dd, *J* = 4.97, 2.26 Hz, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** δ(ppm)

138.75 & 138.41 (C<sup>IV</sup>), 129.93 & 128.98 (CH), 82.79 & 82.59 (CHOH), 48.76 & 47.94 (CH<sub>2</sub>), 40.03 & 39.22 (CH<sub>2</sub>), 37.55 & 37.07 (CH), 37.03 & 36.96 (C<sup>IV</sup>), 35.02 (C<sup>IV</sup>), 31.33 & 30.98 (CH), 31.25 (C<sup>IV</sup>), 30.02 & 29.88 (3 CH<sub>3</sub>), 29.24 & 21.99 (CH<sub>3</sub>), 22.63 (CH<sub>3</sub>), 20.82 & 20.26 (CH<sub>3</sub>).

35 **Ejemplo 37: Preparación del 4-isopropil-2,2,6,6-tetrametilciclohex-3-enol**

40 El 4-isopropil-2,2,6,6-tetrametilciclohex-3-enol se obtiene con un rendimiento de 47%, tratando una solución etanólica de 4-isopropil-2,2,6,6-tetrametilciclohex-3-enona (obtenida en el ejemplo 19) a 0°C mediante NaBH<sub>4</sub> (0,5 eq.) Una vez terminada la transformación (seguida por CPG), se evapora la mitad del etanol y la mezcla se diluye en éter de metilo y *t*-butilo. Se añade una solución de HCl al 34% acuosa, y la fase acuosa, decantada, se extrae 2 veces con MTBE. Las fases orgánicas reunidas se lavan con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, después con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio y se evaporan los disolventes. El producto bruto se purifica por destilación.

**T. eb.:** 70°C / 0.053 kPa (0.4 torr)

**Perfil olfativo:** leñoso, terroso, alcanforado, transpiración

45 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):** δ(ppm) 0.89 (s, 3H), 0.93-0.99 (m, 9H), 1.02 (s, 3H), 1.03 (s, 3H), 1.54 (s ancho, 1 OH),

1.80 (dd,  $J = 45.77$  Hz,  $J = 16.72$  Hz,  $J = 2.37$  Hz, 2H), 2.12 (hept,  $J = 6.81$  Hz, 1H), 3.29 (s, 1H), 5.05 (dd,  $J = 2.40$  Hz,  $J = 0.84$  Hz, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):**  $\delta$ (ppm)

5 138.24 (C<sup>IV</sup>), 128.29 (CH), 82.61 (CHOH), 40.35 (CH<sub>2</sub>), 36.91 (C<sup>IV</sup>), 34.98 (C<sup>IV</sup>), 34.71 (CH), 31.45 (CH<sub>3</sub>), 29.16 (CH<sub>3</sub>), 22.14 (CH<sub>3</sub>), 21.30 (CH<sub>3</sub>), 21.02 (CH<sub>3</sub>), 20.44 (CH<sub>3</sub>).

**Ejemplo 38 : Preparación de 2,2,6,6-tetrametil-4-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)ciclohex-3-enol**

10 El 2,2,6,6-tetrametil-4-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)ciclohex-3-enol se obtiene por tratamiento de una solución 1M de 2,2,6,6-tetrametil-4-((S)-2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-3-enol (obtenido en el ejemplo 25) con ácido tríflico (ácido trifluorometanosulfónico) a 50°C. Una vez terminada la reacción (seguida por CPG), la solución se vierte en una columna acuosa saturada de bicarbonato de sodio. La fase acuosa se extrae dos veces con tolueno, y las fases orgánicas reunidas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio y se evaporan los disolventes. El producto bruto se destila para dar el 2,2,6,6-tetrametil-4-(2,3,3-trimetilciclopent-1-enil)ciclohex-3-enol con un rendimiento de 53%.

**T. eb.:** 100°C / 0.067 kPa (0.5 torr)

15 **Perfil olfativo :** polvoriento, verduras crudas, enmohecido

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):**  $\delta$ (ppm) 1.09 (s, 3H), 1.04 (s, 6H), 1.02 (s, 3H), 0.97 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 1.53-1.64 (m, 2H), 1.58-1.60 (m, 3H), 1.80-2.12 (m, 2H), 2.20-2.32 (m, 2H), 3.34 (s, 1H), 5.17 (d,  $J = 2.29$  Hz, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):**  $\delta$ (ppm)

20 140.08 (C<sup>IV</sup>), 135.11 (C<sup>IV</sup>), 133.62 (CH), 130.64 (C<sup>IV</sup>), 82.25 (CHOH), 47.26 (C<sup>IV</sup>), 42.51 (CH<sub>2</sub>), 38.61 (CH<sub>2</sub>), 37.38 (C<sup>IV</sup>), 35.16 (C<sup>IV</sup>), 32.48 (CH<sub>2</sub>), 31.46 (CH<sub>3</sub>), 29.15 (CH<sub>3</sub>), 26.27 (CH<sub>3</sub>), 26.14 (CH<sub>3</sub>), 22.19 (CH<sub>3</sub>), 20.72 (CH<sub>3</sub>), 10.93 (CH<sub>3</sub>).

**Ejemplo 39: Preparación del 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopentil)ciclohexanol**

El 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopentil)ciclohexanol se obtiene según el ejemplo 19 a partir del 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enol (obtenido en el ejemplo 22) a 60°C bajo 30 bar de H<sub>2</sub>.

25 Se trata de una mezcla de 8 estereoisómeros en una relación 6:11:12:35:7:5:12:12.

**T. eb.:** 105°C / 0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo :** a aldehído, grasa, un poco leñoso seca.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):**  $\delta$ (ppm) 0.54-.69 (m, 3H), 0.7-0.85 (m, 3H), 0.85-1.04 (m, 9H), 1.04-1.8 (m, 12H), 1.8-2.12 (m, 2H), 3.19 (dd,  $J = 10.24$ , 4.89 Hz, 1H) et 3.38-3.54 (m, 1H).

30 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** espectro complejo que corresponde a 6 estereoisómeros (Picos característicos)  $\delta$ (ppm) 82.87 & 81.80 (mayoritario) & 78.45 & 78.40 & 75.09 & 74.85 (CHOH).

**Ejemplo 40: Preparación del 1-etil-4-isopropil-2,6-dimetilciclohex-2-en-1-ol**

35 A una solución en THF de 4-isopropil-2,6-dimetilciclohex-2-enona (obtenida en el ejemplo 10) se añade a 0°C una solución 1M de cloruro de etilmagnesio en THF (1,2 eq.9. Una vez terminada la reacción (seguida por CPG), el medio de reacción se vierte lentamente en una mezcla de éter de metilo y *t*-butilo (MTBE / HCl 10% acuoso a 0°C. La fase acuosa se extrae 2 veces con MTBE y las fases orgánicas reunidas se lavan con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, después con salmuera. Después del secado sobre sulfato de magnesio, filtración sobre papel y evaporación de los disolventes, el producto bruto se purifica por destilación a presión reducida para dar el 1-etil-4-isopropil-2,6-dimetilciclohex-2-en-1-ol con un rendimiento de 66%.

40 Se trata de una mezcla de estereoisómeros, de los cuales 4 principales (71%) en una relación 44:14:28:14.

**T. eb.:** 67°C / 0.053 kPa (0.4 torr)

**Perfil olfativo :** leñoso, alcanforado, un poco enmohecido

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):**  $\delta$ (ppm) 0.60-1.15 (m, 12H), 1.15-1.65 (m, 4H), 1.65-1.80 (m, 3H), 1.80-2.25 (m, 2H), 2.25-3.0 (m, 1H), 5.35 & 5.42 & 5.49 (m, 1H).

45 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** espectro complejo que corresponde a 6 estereoisómeros (picos característicos)  $\delta$ (ppm) 131.85 (CH, majo), 105.46 (C<sup>IV</sup>, majo).

**Ejemplo 41: Preparación del acetato de 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enilo**

El acetato de 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enilo se obtiene tratando el 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enol (obtenido en el ejemplo 19) con 1,2 equivalentes molares de anhídrido acético y una cantidad catalítica de N,N-dimetilaminopiridina. Después de 2 horas a temperatura ambiente, el exceso de anhídrido acético y el ácido acético formado en el curso de la reacción se eliminan a presión reducida. El producto bruto se diluye con éter de metilo y *t*-butilo y la fase orgánica se lava dos veces con agua, después con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y por último con salmuera. Después del secado sobre sulfato de magnesio, se evaporan los disolventes y el producto bruto se destila para dar el acetato de 2,6-dimetil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)ciclohex-2-enilo con un rendimiento del 73%, en forma de una mezcla de 3 estereoisómeros principales (85%) en una relación de 25:60:15.

**T. eb.** : 96°C / 0.067 kPa (0.5 torr)

**Perfil olfativo** : ligeramente leñoso, débil.

Los análisis RMN corresponden al derivado esperado (a comparar con el alcohol correspondiente del ejemplo 19).

**Ejemplo 42: Preparación del acetato de 2,6-dimetil-4-(1-feniletil)ciclohex-2-enilo**

El acetato de 2,6-dimetil-4-(1-feniletil)ciclohex-2-enilo se obtiene con un rendimiento del 75% según el ejemplo 41, a partir de 2,6-dimetil-4-(1-feniletil)ciclohex-2-en-1-ol (obtenido con un rendimiento del 72%, según el ejemplo 22, a partir de la 2,6-dimetil-4-(1-feniletil)ciclohex-2-enona, obtenida en el ejemplo 6).

Se trata de una mezcla de 5 estereoisómeros (91%) observables en una relación 12:14:14:25:35.

**T. eb.:** 120°C / 0.013 kPa (0.1 torr)

**Perfil olfativo:** florido, a miel, pepita de limón rota.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):**

$\delta$ (ppm) protones comunes 0.95-1.22 (m, 1H), 1.37-2.07 (m, 2H), 2.14-2.49 (m, 1H), 2.49-2.73 (m, 1H), 4.87-5.31 (m, 1H), 7.16-7.26 (m, 3H), 7.28-7.37 (m, 2H).

<sup>1</sup><sub>os</sub> isómeros mayoritarios (protones característicos): 0.89 (d, *J* = 6.54 Hz, 3H), 1.33 (d, *J* = 6.90 Hz, 3H), 1.63-1.67 (m, 3H), 5.31-5.37 (m, 1H).

<sup>2</sup><sub>os</sub> isómeros mayoritarios (protones característicos): 0.98 (d, *J* = 6.45 Hz, 3H), 1.25 (d, *J* = 6.96 Hz, 3H), 1.55-1.59 (m, 3H), 5.65-5.69 (m, 1H).

<sup>1</sup><sub>os</sub> isómeros minoritarios (protones característicos): 0.83 (d, *J* = 6.71 Hz, 3H), 1.34 (d, *J* = 6.90 Hz, 3H), 1.59-1.62 (m, 3H), 5.82-5.89 (m, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz):** 4 isómeros observables

Isómeros mayoritarios: 171.21 (C(O)), 145.46 (C<sup>IV</sup>), 133.87 (C<sup>IV</sup>), 129.52 (CH), 128.1 (CH), 127.44 (CH), 125.89 (CH), 77.84 (CHOAc), 44.44 (CH), 42.67 (CH), 35.41 (CH<sub>2</sub>), 35.08 (CH), 20.80 (CH<sub>3</sub>), 19.10 (CH<sub>3</sub>), 18.62 (CH<sub>3</sub>), 18.14 (CH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup><sub>os</sub> isómeros minoritarios (picos característicos): 145.68 (C<sup>IV</sup>), 133.28 (C<sup>IV</sup>), 129.11 (CH), 77.84 (CHOAc), 33.73 (CH<sub>2</sub>).

<sup>2</sup><sub>os</sub> isómeros minoritarios (picos característicos): 146.37 (C<sup>IV</sup>), 132.39 (C<sup>IV</sup>), 129.15 (CH), 72.69 (CHOAc), 29.45 (CH<sub>2</sub>).

**Ejemplo 43: Preparación del acetato de 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohex-2-enilo**

El acetato de 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohex-2-enilo se obtiene con un rendimiento de 60%, según el ejemplo 41, a partir del 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohex-2-en-1-ol (obtenido en el ejemplo 29).

Se trata de una mezcla de estereoisómeros (5 observados), de los cuales 2 estereoisómeros principales (80%) en una relación 71:29.

**T. eb.:** 95°C / 0.053 kPa (0.4 torr)

**Perfil olfativo:** leñoso, un poco cacao, bastante similar al alcohol correspondiente, pero más débil.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):**

$\delta$ (ppm) protones comunes 0.8-0.95 (m, 15H), 0.95-1.32 (m, 2H), 1.40-1.55 (m, 2H), 1.65-1.90 (m, 1H), 1.90-2.25 (m, 1H).

Isómeros mayoritarios (protones característicos): 1.56-1.60 (m, 3H), 2.09 (s, 3H), 5.12-5.22 (m, 1H), 5.42-5.50 (m, 1H).

- 5 Isómeros minoritarios (protones característicos): 1.62-1.66 (m, 3H), 2.07 (s, 3H), 5.30-5.40 (m, 2H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** 4 isómeros observables

Isómeros mayoritarios (picos característicos): 171.43 (C(O)), 133.78 & 133.39 (C<sup>IV</sup>), 130.55 & 130.14 (CH), 78.37 & 78.32 (CHOAc), 47.65 & 47.49 (CH<sub>2</sub>), 43.28 & 43.13 (CH), 32.83 & 32.43 (CH<sub>2</sub>), 31.03 & 30.97 (C<sup>IV</sup>), 29.94 (3 CH<sub>3</sub>).

- 10 Isómeros minoritarios (picos característicos): 171.05 (C(O)), 132.05 & 131.77 (C<sup>IV</sup>), 129.79 & 129.37 (CH), 74.09 & 73.83 (CHOAc), 48.51 & 48.19 (CH<sub>2</sub>), 39.56 & 38.90 (CH), 31.03 & 30.97 (C<sup>IV</sup>), 29.94 (3 CH<sub>3</sub>), 29.50 & 28.78 (CH<sub>2</sub>).

**Ejemplo 44: Preparación del acetato de 4-isopropil-2,2,6,6-tetrametilciclohex-3-enilo**

El acetato de 4-isopropil-2,2,6,6-tetrametilciclohex-3-enilo se obtiene con un rendimiento de 53% en 2 etapas (reducción según el ejemplo 37, seguida de una esterificación según el ejemplo 41), a partir de la 4-isopropil-2,2,6,6-tetrametilciclohex-3-en-1-ona (obtenida en el ejemplo 17).

- 15 T. eb.: 75°C /0.053 kPa (0.4 torr)

**Perfil olfativo :** leñoso húmeda, un poco pachulí

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):**  $\delta$ (ppm) 0.89 (s, 3H), 0.92 (s, 3H), 0.95 (s, 6H), 0.96 (s, 3H), 0.97 (s, 3H), 1.7-2.0 (m, 2H), 2.10 (s, 3H), 2.14 (hept, J = 6.82 Hz, 1H), 4.78 (s, 1H), 5.04 (m, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):**  $\delta$  (ppm)

- 20 171.16 (C(O)), 138.52 (C<sup>IV</sup>), 127.64 (CH), 82.57 (CHOAc), 39.64 (CH<sub>2</sub>), 36.68 (C<sup>IV</sup>), 34.75 (CH), 34.62 (C<sup>IV</sup>), 30.89 (CH<sub>3</sub>), 28.33 (CH<sub>3</sub>), 23.76 (CH<sub>3</sub>), 22.38 (CH<sub>3</sub>), 21.25 (CH<sub>3</sub>), 21.03 (CH<sub>3</sub>), 20.93 (CH<sub>3</sub>).

**Ejemplo 45: Preparación del acetato de 4-isopropil-2,6-dimetilciclohexilo**

- 25 El acetato de 4-isopropil-2,6-dimetilciclohexilo se obtiene con un rendimiento de 60% según el ejemplo 41, a partir de 4-isopropil-2,6-dimetilciclohexanol obtenido con un rendimiento de 44% en dos etapas (hidrogenación según el ejemplo 19, seguida de una reducción de la cetona según el ejemplo 37, a partir de la ciclohexenona obtenida en el ejemplo 10).

Se trata de una mezcla de estereoisómeros (4 observados), de los cuales 2 estereoisómeros principales (82%) en una relación 65:35.

T. eb.: 48°C /0.053 kPa (0.4 torr)

- 30 **Perfil olfativo:** cítrico, pomelo, un poco ruibarbo, después leñoso, corteza de agrios, polvoriento.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):**  $\delta$  (ppm) protones comunes

0.75-1.07 (m, 14H), 1.08-1.25 (m, 1H), 1.27-1.9 (m, 5H),

Isómeros mayoritarios (picos característicos):  $\delta$ (ppm) 2.05 (s, 3H), 4.98 (s, 1H).

Isómeros minoritarios (picos característicos):  $\delta$ (ppm) 2.06 (s, 3H), 4.26 (t, J = 10.30 Hz, 1H).

- 35 **RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):**  $\delta$ (ppm)

Isómeros mayoritarios:  $\delta$ (ppm) 171.14 (C(O)), 76.11 (CHOAc), 43.38 (CH), 36.0 (CH/CH<sub>3</sub>), 32.66 (CH), 31.91 (CH<sub>2</sub>), 19.78 (CH<sub>3</sub>), 18.19 (CH<sub>3</sub>).

Isómeros minoritarios :  $\delta$ (ppm) 171.14 (C(O)), 82.99 (CHOAc), 42.62 (CH), 37.30 (CH/CH<sub>3</sub>), 36.93 (CH<sub>2</sub>), 32.23 (CH), 19.76 (CH<sub>3</sub>), 18.50 (CH<sub>3</sub>).

- 40 **Ejemplo 46: Preparación de 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-1-metoxi-2,6-dimetilciclohex-2-eno**

A una suspensión de NaH (1,2 eq.) en THF se añade 4-(4,4-dimetilpentan-2-il)-2,6-dimetilciclohex-2-en-1-ol. Después de 4 horas a temperatura ambiente (fin del desprendimiento gaseoso), la mezcla se refrigera a 0°C y se añade lentamente, gota a gota, el yoduro de metilo (1,2 eq.), el medio de reacción se calienta entonces a 40°C durante una noche. Una vez terminada la reacción (seguida por CPG) el medio de reacción se vierte en una mezcla

## ES 2 768 273 T3

de éter de metilo y *t*-butilo (MTBE) / HCl 10% acuoso. La fase acuosa se extrae 2 veces con MTBE y las fases orgánicas reunidas se lavan con una solución acuosa al 10% de tiosulfato de sodio, después con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y con salmuera. Después del secado sobre sulfato de magnesio, filtración sobre papel y evaporación de los disolventes, el producto bruto se purifica por destilación a presión reducida para dar el 1-(4,4-dimetilpentan-2-il)-1-metoxi-2,6-dimetilciclohex-2-eno con un rendimiento del 57%.

Se trata de una mezcla de estereoisómeros (8 observados), de los cuales 4 estereoisómeros principales (88%) en una relación 18:17:33:32.

**T. eb.:** 74°C /0.053 kPa (0.4 torr)

**Perfil olfativo :** leñoso, chocolate

10 **RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz,** protones comunes): δ(ppm) 0.8-0.92 (m, 13H), 0.92-1.07 (m, 3H), 1.07-1.4 (m, 2H), 1.4-1.65 (m, 2H).

Isómeros mayoritarios (protones característicos) : 1.68-1.72 (m, 3H), 3.28 & 3.29 (s, 3H), 3.37-3.42 & 3.42-3.47 (m, 1H), 5.24-5.3 & 5.3-5.34 (m, 1H).

15 Isómeros minoritarios (protones característicos): 1.71-1.75 (m, 3H), 3.37 & 3.38 (s, 3H), 3.57-3.67 (m, 1H), 5.34-5.38 (m, 1H).

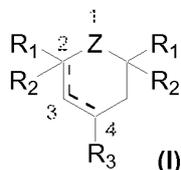
**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz):** δ(ppm)

Isómeros mayoritarios: 135.95 & 135.49 (C<sup>IV</sup>), 130.72 & 130.09 (CH), 85.42 & 85.39 (CHOMe), 55.40 & 55.27 (OCH<sub>3</sub>), 47.80 & 47.68 (CH<sub>2</sub>), 43.49 & 43.32 (CH), 33.84 & 33.79 (CH), 33.65 & 32.97 (CH<sub>2</sub>), 33.26 & 32.93 (CH), 30.99 (C<sup>IV</sup>), 29.97 (3CH<sub>3</sub>), 19.48 (2(CH<sub>3</sub>)), 19.33 (2(CH<sub>3</sub>)), 19.27 & 18.97 (CH<sub>3</sub>).

20 Isómeros minoritarios: 134.59 & 134.27 (C<sup>IV</sup>), 127.41 & 126.91 (CH), 81.57 & 81.54 (CHOMe), 57.45 & 57.19 (OCH<sub>3</sub>), 48.19 & 48.01 (CH<sub>2</sub>), 39.01 & 38.50 (CH), 33.21 & 32.93 (CH), 30.99 & 29.36 (CH<sub>2</sub>), 30.99 (C<sup>IV</sup>), 29.97 (3CH<sub>3</sub>), 29.26 & 29.21 (CH), 20.29 & 20.22 (CH<sub>3</sub>), 19.82 & 19.27 (CH<sub>3</sub>), 13.06 & 12.80 (CH<sub>3</sub>).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (I)

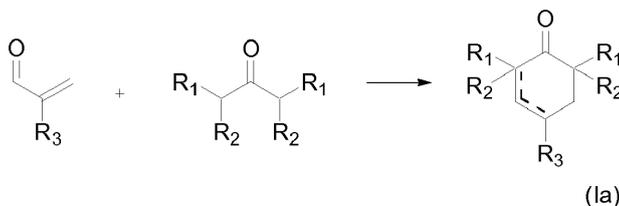


en la cual:

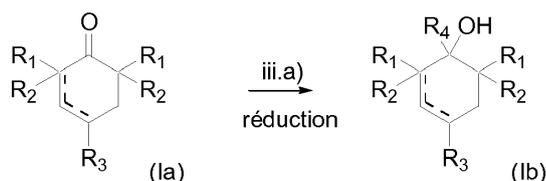
- 5 - R1 representa un metilo o un etilo;
- R2 representa independientemente un hidrógeno o un grupo C1-C5-alquilo o C2-C5- alquenoilo;
- R3 representa un grupo alquilo o alquenoilo, eventualmente sustituido con un arilo, o R3 representa un grupo alquilo cíclico o alquenoilo cíclico eventualmente sustituido con uno o varios grupos C1-C6-alquilo, entendiéndose que R3 comprende en total 3 a 10 átomos de carbono ;
- 10 - Z representa C(O) o CR4(OR5), en donde
- R4 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o C2-C8 alquenoilo;
  - R5 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o alcanóilo, o C2-C8 alquenoilo o alquenoóilo;
- sabiendo que en el ciclo está presente o ausente un doble enlace, y que cuando está presente, aquel está
- o bien en posición 2-3, y R2 está ausente en posición 2,
  - 15 - o bien en posición 3-4, y R2 está presente en posición 2 y es tal como se ha definido anteriormente,

caracterizado porque dicho procedimiento comprende las etapas siguientes:

- i) reacción de un  $\alpha$ -metilen-aldehído, en presencia de una base, con una cetona simétrica para obtener un compuesto de fórmula (Ia),



- 20 en el cual R1 y R3 son tales como se han definido anteriormente, R2 es un hidrógeno, y en el ciclo está presente un doble enlace en 2-3 o 3-4, siendo seguida esta reacción eventualmente por las etapas ii) y/o iii) y/o iv),
- 25 ii) reacción de mono- o bis-alquilación con el fin de obtener un compuesto de fórmula (Ia) en la cual R2 es un grupo C1-C5-alquilo o C2-C5-alquenoilo;
- iii) conversión de la función Z=C(O) del compuesto obtenido en la etapa anterior, en una función Z=CR4(OR5), siendo R4 y R5 tales como se han definido anteriormente;
- iv) reducción del doble enlace en 2-3 o 3-4 presente en el ciclo del compuesto obtenido en la etapa anterior, pudiéndose realizar la etapa iv) después de una cualquiera de las etapas i), ii) o iii).
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa iii) comprende una etapa iii.a) de reducción de la función cetona del compuesto obtenido en las etapas i), ii) o iv) para obtener un compuesto de fórmula (Ib):

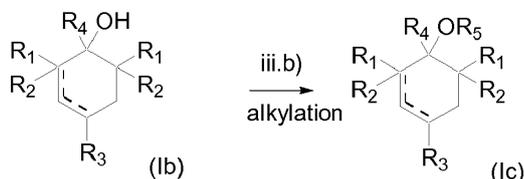


con R1, R2, R3 tales como se han definido anteriormente en la etapa i) y/o II) en la reivindicación 1, R4 que representa un hidrógeno o un C1-C8-alquilo o C2-C8 alquenido,

estando ausente el doble enlace en 2-3 o 3-4 en el caso en que la etapa iv) se realice antes de la etapa iii.a).

5 3. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque la reacción de reducción se hace por adición de un organomagnésico o de un hidruro metálico.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa iii) comprende, además de la etapa iii.a) de reducción tal como se ha definido en la reivindicación 2, una etapa iii.b) de alquilación de la función alcohol del compuesto (Ib) obtenido en la etapa iii.a), para obtener un compuesto de fórmula (Ic):



10 con R1, R2, R3, R4 tales como se han definido en la reivindicación 2, R5 representa un alquilo o un alquenido, y estando ausente el doble enlace en 2-3 o 3-4 en el caso en que la etapa iv) se realice antes de la etapa iii.b).

15 5. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque la etapa de alquilación iii.b) se hace por adición de un halogenuro de alquilo.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa iii) comprende, además de la etapa iii.a) tal como se ha definido en la reivindicación 2, una etapa iii.c) de esterificación de la función alcohol del compuesto (Ib) obtenido en la etapa iii.a), para obtener un compuesto (Id)

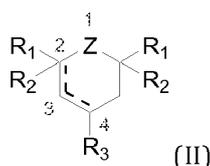


20 con R1, R2, R3, R4 tales como se han definido en la reivindicación 2, R5 representa un alcanóilo o un alquenoílo, y

estando ausente el doble enlace en 2-3 o 3-4 en el caso en que la etapa iv) se realice antes de la etapa iii.c).

25 7. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque la etapa de esterificación iii.c) se hace por adición de un cloruro de acilo o de un anhídrido.

8. Compuesto de la fórmula general (II) siguiente :



en la cual :

- R1 representa un metilo o un etilo;

30 - R2 representa independientemente un hidrógeno o un grupo C1-C5-alquilo o C2-C5- alquenido;

- R3 representa un grupo alquilo o alqueniilo, eventualmente sustituido con un arilo, o R3 representa un grupo alquilo cíclico que comprende cinco a seis átomos de carbono o alqueniilo cíclico, eventualmente sustituido con uno o varios grupos C1-C6-alquilo, entendiéndose que R3 comprende en total 7 a 10 átomos de carbono;

5 - Z representa C(O) o CR<sub>4</sub>(OR<sub>5</sub>), en donde

- R4 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o C2-C8 alqueniilo;

- R5 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o alcanóilo, o C2-C8-alqueniilo o alquenoílo;

sabiendo que en el ciclo está presente o ausente un doble enlace, y que cuando está presente, aquel está

10 - o bien en posición 2-3, y R2 está ausente en posición 2,

- o bien en posición 3-4, y R2 está presente en posición 2 y es tal como se ha definido anteriormente;

estando dicho compuesto en forma de un estereoisómero o de una mezcla de estereoisómeros o de una mezcla racémica.

15 9. Compuesto según la reivindicación precedente, caracterizado porque R3 es o bien un grupo ciclopentilo sustituido con uno o varios grupos alquilo, o bien un grupo ciclopentenilo sustituido con uno o varios grupos alquilo.

10. Compuesto según una de las reivindicaciones 8, caracterizado porque R3 es un grupo alquilo o alqueniilo, eventualmente sustituido con un arilo.

11. Compuesto según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque Z=C(O).

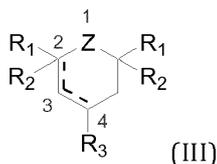
20 12. Compuesto según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque Z=CR<sub>4</sub>(OR<sub>5</sub>) con R4 que representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o C2-C8-alqueniilo, y R5 que representa un hidrógeno.

13. Composición caracterizada porque comprende al menos un compuesto de fórmula general (II) tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 8 a 12, en forma de un estereoisómero o de una mezcla de estereoisómeros o de una mezcla racémica.

25 14. Composición según la reivindicación precedente, caracterizada porque comprende, además, al menos otra sustancia odorante.

15. Composición según una de las reivindicaciones 13 o 14, caracterizada porque el compuesto de fórmula (II) está presente en una concentración comprendida entre 0,1 y 99% en peso en relación al peso total de la composición, especialmente entre 0,1 y 30%.

30 16. Utilización como agente fragante de un compuesto de la fórmula general (III) siguiente



en la cual

- R1 representa un metilo o un etilo;

- R2 representa independientemente un hidrógeno o un grupo C1-C5-alquilo o C2-C5- alqueniilo;

35 - R3 representa alquilo o alqueniilo, eventualmente sustituido con un arilo, o R3 representa un grupo alquilo cíclico que comprende cinco a seis átomos de carbono o alqueniilo cíclico, eventualmente sustituido con uno o varios grupos C1-C6-alquilo, entendiéndose que R3 comprende en total 3 a 10 átomos de carbono y que comprende al menos una insaturación cuando cuenta con 5 a 6 átomos de carbono;

- Z representa C(O) o CR<sub>4</sub>(OR<sub>5</sub>), en donde

40 - R4 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o C2-C8 alqueniilo;

- R5 representa un hidrógeno o un grupo C1-C8-alquilo o alcanóilo, o C2-C8-alqueniilo o alquenoílo;

sabiendo que en el ciclo está presente o ausente un doble enlace, y que cuando está presente, aquel está

- o bien en posición 2-3, y R2 está ausente en posición 2,

- o bien en posición 3-4, y R2 está presente en posición 2 y es tal como se ha definido anteriormente.

- 5 17. Utilización de un compuesto de fórmula (III) tal como se define en la reivindicación 16, como agente enmascarante de un olor o como agente neutralizante de un olor.
18. Utilización según una de las reivindicaciones 16 o 17 de al menos un compuesto de fórmula (III) solo o en combinación con al menos otro ingrediente aromatizante o perfumante y/o al menos un disolvente y/o al menos un adyuvante.
- 10 19. Utilización según una de las reivindicaciones 16 a 18 para conferir, modificar o reforzar las propiedades organolépticas de una sustancia, de una composición o de un artículo.