

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 062**

51 Int. Cl.:

C07C 47/238 (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01)
A61K 8/33 (2006.01)
A61Q 5/02 (2006.01)
A61Q 13/00 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/50 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2014** **PCT/EP2014/063789**
87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015** **WO15000821**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2014** **E 14738442 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 3016929**

54 Título: **Aldehído bicíclico como ingrediente perfumante**

30 Prioridad:

03.07.2013 EP 13174945

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MORETTI, ROBERT

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 646 062 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

Aldehído bicíclico como ingrediente perfumante

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se refiere a algunos derivados bicíclicos de fórmula (I) y a su uso como ingredientes perfumantes para impartir lirio de los valles y notas cítricas. Por lo tanto, siguiendo lo que se menciona en este documento, la presente invención comprende los compuestos de la invención como parte de una composición perfumante o de un producto de consumo perfumante.

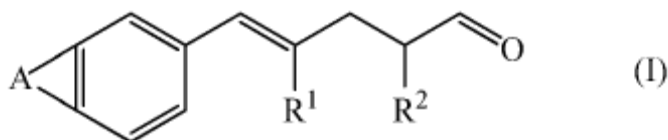
Técnica anterior

De acuerdo con nuestro mejor conocimiento, los compuestos de la presente invención son nuevos.

- 10 De acuerdo con nuestro mejor conocimiento, los análogos estructurales más próximos de los presentes compuestos que se describen en la técnica anterior como ingredientes perfumantes son los divulgados en el documento WO2010/052635 y que poseen un olor floral en polvo. Sin embargo, este documento de la técnica anterior no informa ni sugiere propiedades organolépticas de los compuestos de fórmula (I), que tengan una estructura significativamente diferente en la unidad estructural cíclica, o cualquier uso de dichos compuestos en el campo de la perfumería.

Descripción de la invención

Ahora, se ha descubierto sorprendentemente que un compuesto C_{15} - C_{18} de fórmula



en la que R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-2} ;

- 20 R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y

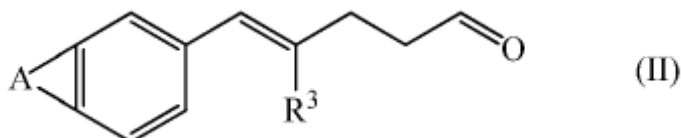
A representa un grupo de fórmula grupo alcanodiilo C_{3-5} ;

al menos uno de dichos R^1 o R^2 representa un grupo que contiene al menos un átomo de carbono, y estando dicho compuesto en forma de un isómero E o Z o de una mezcla de los mismos;

- 25 se puede usar como ingrediente perfumante, por ejemplo, para impartir notas olorosas del lirio de los valles y del tipo cítrico.

Por razones de claridad, por la expresión "uno cualquiera de sus estereoisómeros", o similares, se quiere dar a entender el significado normal entendido por un experto en la técnica, esto es que el compuesto de la invención puede ser un enantiómero puro (si es quiral) o diastereómero (por ejemplo, el enlace doble está en una conformación E o Z).

- 30 De acuerdo con una realización de la invención, dicho compuesto (I) tiene la fórmula



en la que A tiene el significado indicado anteriormente y R^3 representa un grupo alquilo C_{1-2} .

- 35 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicho compuesto (I) o (II) es un compuesto C_{15} o C_{17} .

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicho R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo. De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicha

R¹ representa un grupo R³ como se ha definido anteriormente en la fórmula (II). De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicho R³ representa un grupo metilo.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicho A representa un grupo alcanodiilo C₃₋₅ de fórmula CH₂CH₂CH₂CH₂, o CR₂CR₂CH₂ en la que cada R, independientemente uno del otro es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicho A representa un grupo de fórmula

CH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂C(CH₃)₂, CH₂CH₂CH₂ o CH₂C(CH₃)HCH₂.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicho A representa un grupo de fórmula

CH₂CH₂CH₂ o CH₂CH₂C(CH₃)₂, y en particular CH₂CH₂CH₂.

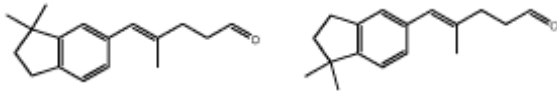
De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicho compuesto puede estar en la forma de su isómero E o Z o de una mezcla de los mismos, por ejemplo, la invención comprende composiciones de materia que consisten en uno o más compuestos de fórmula (I), que tienen la misma estructura química pero que difieren por la configuración del doble enlace. En particular, el compuesto (I) puede estar en forma de una mezcla que consiste en los isómeros E y Z y en la que dichos isómeros E representan al menos 50% de la mezcla total, o incluso al menos 75% (esto es, una mezcla E/Z comprendida entre 75/25 y 100/0).

Como ejemplos específicos de los compuestos de la invención, se puede citar, como ejemplo no limitativo, 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enal, en forma de un E/Z=85/15, que posee un olor caracterizado por un lirio de los valles, aldehído y notas cítricas que también tienen la "humedad" típica del 3-(4-tert-butilfenil)-2-metilpropanal (un perfume bien conocido como Lilial® de Givaudan SA). Su comportamiento recuerda fuertemente al ingrediente perfume bien conocido 3-(4-tert-butilfenil)-2-metilpropanal sin tener aspectos anísicos, que pueden estar presentes en los compuestos de la técnica anterior.

Como otro ejemplo, se puede citar el 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4(E)-enal, que posee un olor similar al mencionado anteriormente, pero distinguiéndose por tener una nota más fuerte.

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

Tabla 1: Compuestos de la invención y sus propiedades olorosas

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 mezcla 80/20 de (E)/(Z)-4-metil-5-(5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-il)pent-4-enal	Olor similar al uno de 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enal, aunque más débil
 mezcla 50/50 de (E)-5-(3,3/1,1-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enal	Olor similar al uno de 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enal, aunque con un aspecto verde y aldehídico

De acuerdo con una realización particular de la invención, el compuesto de fórmula (I) es 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enal.

Cuando se compara el olor de los compuestos de la invención con el de los compuestos de la técnica anterior descritos en el documento WO2010/052635, entonces los compuestos de la invención se distinguen por carecer de una, o no poseer una dualidad anísico/en polvo significativa, así como por tener una nota cítrica. Dichas diferencias hacen que los compuestos de la invención y los compuestos de la técnica anterior sean apropiados para diferentes usos, esto es para impartir diferentes impresiones organolépticas.

Estas diferencias con los compuestos del documento WO2010/052635 son bastante sorprendentes ya que de hecho todos los compuestos citados en el documento WO2010/052635 que carecen de la dualidad anísica son aquellos en

los que el anillo aromático no está sustituido o tiene un sustituyente metilo en la posición bencílica de la cadena de aldehído y son compuestos C₁₂₋₁₄, tan diferentes significativamente en su estructura.

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

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

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

- i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de la invención como se ha definido anteriormente;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un portador de perfumería y una base de perfumería; y
- iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

Por "portador de perfumería" se quiere significar en el presente documento un material que es prácticamente neutro desde el punto de vista de la perfumería, esto es, que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes. Dicho portador puede ser un líquido o un sólido.

Como portador líquido se pueden citar, como ejemplos no limitantes, un sistema emulsionante, esto es, un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente comúnmente usado en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de disolventes comúnmente utilizados en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se pueden citar como ejemplos no limitantes disolventes tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los más comúnmente utilizados. Para las composiciones que comprenden tanto un portador de perfumería como una base de perfumería, otros portadores de perfumería apropiados que los previamente especificados pueden ser también etanol, mezclas agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como las conocidas con la marca comercial Isopar®: (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres de éter de glicol tales como los conocidos bajo la marca comercial Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

Como portadores sólidos se pueden citar, como ejemplos no limitantes, gomas o polímeros absorbentes, o aún materiales de encapsulación. Ejemplos de tales materiales pueden comprender materiales formadores de pared y plastificantes, tales como mono, di- o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, proteínas o pectinas, o aún los materiales citados en textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungsund Geliermittel in Lebensmitteln, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996. La encapsulación es un proceso bien conocido para un experto en la técnica y se puede realizar, por ejemplo, utilizando técnicas tales como secado por pulverización, aglomeración o aún extrusión; o consiste en una encapsulación de revestimiento, incluyendo coacervación y técnica de coacervación compleja.

Por "base de perfumería" se entiende en este documento una composición que comprende al menos un coingrediente perfumante.

Dicho coingrediente perfumante no es de fórmula (I). Además, por "coingrediente perfumante" se entiende en este documento un compuesto, que se usa en una preparación perfumante o una composición para impartir un efecto hedónico. En otras palabras, dicho coingrediente, para ser considerado como perfumante, debe ser reconocido por un experto en la técnica como capaz de impartir o modificar de una manera positiva o agradable el olor de una composición, y no sólo como tener un olor.

La naturaleza y el tipo de coingredientes perfumantes presentes en la base no merecen una descripción más detallada en este documento, que en cualquier caso no sería exhaustiva, siendo el experto en la técnica capaz de seleccionarlos basándose en sus conocimientos generales y según el uso o aplicación pretendido y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos coingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenados o sulfurosos y aceites esenciales y dichos coingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos coingredientes están en cualquier caso enumerados en textos de referencia tales como el libro de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, EE.UU., o sus versiones más recientes, o en otros trabajos de similar naturaleza, así como en la abundante literatura de patentes en el campo de la perfumería. También se entiende que dichos coingredientes también pueden ser compuestos conocidos para liberar de manera controlada diversos tipos de compuestos perfumantes.

Por "adyuvante de perfumería" se entiende en este documento un ingrediente capaz de impartir un beneficio adicional añadido, tal como un color, una resistencia particular a la luz, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de adyuvante comúnmente usado en bases perfumantes no puede ser exhaustivo, pero hay que mencionar que dichos ingredientes son bien conocidos para un experto en la técnica.

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

- 10 Es útil mencionar en este documento que la posibilidad de tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de un compuesto de fórmula (I) es importante ya que permite al perfumista preparar acordes, perfumes, que poseen la tonalidad de olor de diversos compuestos de la invención, creando de este modo nuevas herramientas para su trabajo.

- 15 Por razones de claridad, se entiende también que cualquier mezcla resultante directamente de una síntesis química, por ejemplo, un medio de reacción sin una purificación adecuada, en la que el compuesto de la invención estaría implicado como un producto de partida, intermedio o final, no se podría considerar como una composición perfumante de acuerdo con la invención en la medida en que dicha mezcla no proporcione el compuesto de la invención en una forma apropiada para perfumería. De este modo, las mezclas de reacción no purificadas se excluyen generalmente de la presente invención a menos que se especifique lo contrario.

- 20 Además, el compuesto de la invención también se puede usar ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, esto es, perfumería fina o funcional, para impartir o modificar positivamente el olor de un producto de consumo en el que se adiciona dicho compuesto (I). Por consiguiente, otro objeto de la presente invención está representado por un producto de consumo perfumante que comprende, como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de fórmula (I), como se ha definido anteriormente.

- 25 El compuesto de la invención se puede adicionar como tal o como parte de la composición perfumante de la invención.

- 30 Por razones de claridad, hay que mencionar que, por "producto de consumo perfumante" se entiende un producto de consumo que se espera que proporcione al menos un efecto de perfume agradable a la superficie a la que se aplica (por ejemplo, piel, pelo, textil, o superficie del hogar). En otras palabras, un producto de consumo perfumante de acuerdo con la invención es un producto de consumo perfumante que comprende la formulación funcional, así como opcionalmente agentes beneficiosos adicionales, que corresponden al producto de consumo deseado, por ejemplo, un detergente o un ambientador, y una cantidad eficaz olfativa de al menos un compuesto de la invención.

La naturaleza y el tipo de los constituyentes del producto de consumo perfumante no merecen una descripción más detallada, que en cualquier caso no sería exhaustiva, el experto en la técnica podrá seleccionarlos basándose en sus conocimientos generales y de acuerdo con la naturaleza y al efecto deseado de dicho producto.

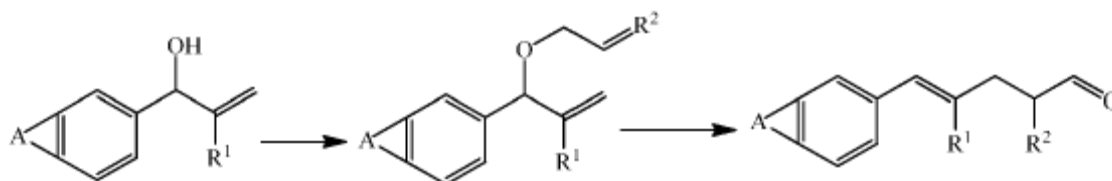
- 35 Ejemplos no limitantes de producto de consumo perfumante apropiado pueden ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia o una loción para después del afeitado; un producto para el cuidado de tejidos, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un aromatizante para tejidos, un agua de planchado, un papel o un blanqueador; un producto para el cuidado corporal, tal como un producto para el cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, un preparado para tinte o una laca), un preparado cosmético (por ejemplo, una crema evanescente o un desodorante o antitranspirante), o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo, un jabón perfumado, mousse, aceite o gel de ducha o baño, o un producto de higiene); un producto para el cuidado del aire, tal como un ambientador o un ambientador en polvo "listo para usar"; o un producto para el cuidado del hogar, tal como un paño, un detergente para vajillas o detergente para superficies duras.

- 45 Algunos de los productos de consumo mencionados anteriormente pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de modo que puede ser necesario proteger este último de la descomposición prematura, por ejemplo, por encapsulación o por unión química a otro producto químico que sea apropiado para liberar el ingrediente de la invención sobre un estímulo externo apropiado, tal como una enzima, luz, calor o un cambio de pH.

- 50 Las proporciones en las que los compuestos de acuerdo con la invención se pueden incorporar en los diversos artículos o composiciones mencionadas anteriormente varían dentro de una amplia gama de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo que se va perfumar y del efecto organoléptico deseado, así como de la naturaleza de los coingredientes en una base dada cuando los compuestos de acuerdo con la invención se mezclan con coingredientes perfumantes, disolventes o aditivos comúnmente utilizados en la técnica.

- 55 Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumadas, las concentraciones típicas son del orden de 0,1% a 30% en peso, o incluso más, de los compuestos de la invención basados en el peso de la composición en la que se incorporan. Se pueden usar concentraciones inferiores a estas, tal como en el orden de 1% a 10% en peso, cuando estos compuestos se incorporan en artículos perfumados, siendo el porcentaje relativo al peso del artículo.

Los compuestos de la invención se pueden obtener mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas clave:



Ejemplos de todas estas metodologías, en este documento se proporcionan a continuación en los ejemplos.

5 Ejemplos

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

Ejemplo 1

Preparación de 2,3-dihidro-1H-indeno-5-carbaldehído

Se disolvió indano (15 g, 127 mmol) bajo nitrógeno en diclorometano seco (150 ml) y la solución se enfrió a -30 °C. Se adicionó tetracloruro de estaño (50 g, 190 mmol, 1,5 eq.) todo al mismo tiempo, seguido por la adición gota a gota de diclorometil metil éter (11,6 g, 127 mmol). El baño de enfriamiento se retiró después de 20 minutos. Después de que la reacción alcanzara la temperatura ambiente, se enfrió a 0 °C y se inactivó por adición de agua helada (100 ml). La reacción se extrajo con éter dietílico (2 x 250 ml). Cada extracto se lavó con agua (2 x 100 ml), HCl acuoso al 5% (50 ml) y salmuera (2 x 100 ml). Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo 98:2) seguido por destilación de bulbo a bulbo (80°C/0,005 mbar).

El producto se obtuvo como un líquido (9,8 g, pureza 97%, rendimiento: 51%).

¹³C-RMN: 192,22 (d); 152,01 (s); 145,26 (s); 135,29 (s); 128,86 (d); 125,15 (d); 124,79 (d); 33,17 (t); 32,37 (t); 25,34 (t).

¹H-RMN: 9,93 (s, 1 H); 7,72 (s, 1 H); 7,64 (m, 1 H); 7,34 (m, 1 H); 2,95 (t, J = 7 Hz; 4 H); 2,12 (quintuplete; J = 7 Hz; 2 H).

Preparación de 1-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-2-metilprop-2-en-1-ol

Se recubrió litio que contiene 1% de sodio, 1,16 g, 168 mmol, 2,5 eq.) con éter dietílico seco (30 ml) bajo nitrógeno. Después de enfriar a -30 °C, se adicionó 2-bromopropeno (10,14 g, 84 mmol, 1,25 eq) en éter dietílico seco (50 ml) durante 45 minutos. Después de 3 horas más a -30°C, la reacción se enfrió a -78°C y se adicionó 2,3-dihidro-1H-indeno-5-carbaldehído (9,8 g, 67 mmol) en éter dietílico seco (70 ml) gota a gota durante 60 minutos. Después de 90 minutos más, la reacción se vertió en NH₄Cl saturado acuoso. La mezcla se extrajo dos veces con éter dietílico. Cada fase acuosa se lavó con agua y salmuera. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo 5: 1) seguido por destilación de bulbo a bulbo (140°C/0,05 mbar).

El producto se obtuvo como un líquido (pureza: 97%, 54 mmol, 81%).

¹³C-RMN: 147,05 (s); 144,49 (s); 143,76 (s); 140,03 (s); 124,56 (d); 124,18 (d); 122,46 (d); 110,57 (t); 77,88 (d); 32,79 (t); 32,56 (t); 25,50 (t); 18,54 (q).

¹H-RMN: 7,22-7,08 (m, 3 H); 5,20 (s, 1 H); 5,04 (s; 1 H); 4,92 (s; 1 H); 2,90 (t, J = 7 Hz; 4 H); 2,06 (quintuplete, J = 7 Hz, 2 H); 2,05 (ancho s, 1 H); 1,62 (s, 3 H).

Síntesis de los compuestos de fórmula (I)

1. Preparación de 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enal, en forma de una mezcla E/Z = 85/15

Se agitaron 3,6,9,12-tetraoxatetradeca-1,13-dieno (50 g; 242 mmol), acetato mercúrico (3,8 g, 12 mmol) y 1-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-2-metilprop-2-en-1-ol (40 g, 202 mmol) y se calentaron conjuntamente a 100-105°C, durante la noche. Después de enfriar a 60 °C, se adicionó una solución que contenía AcOH/agua/acetato de sodio 64/18/18 (80 ml) y la mezcla se calentó a 120 °C bajo nitrógeno (temperatura del baño) durante 1,5 horas. Después de enfriar a

temperatura ambiente, se adicionó éter dietílico (500 ml). La mezcla se lavó con agua (2 x 1,5 litros); NaHCO_3 acuoso saturado (1 litro) y salmuera (500 ml). Cada fase acuosa se volvió a extraer con éter dietílico (500 ml). Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo 15:1 a 5:1) seguido por destilación de bulbo a bulbo (120-130 °C/0,014 mbar).

- 5 El producto se obtuvo como una mezcla de isómeros E/Z 85:15 (20,5 g, rendimiento: 47%).

^{13}C -RMN (isómero principal): 202,12 (d); 144,07 (s); 142,19 (s); 135,90 (s); 135,66 (s); 126,79 (d); 126,12 (d); 124,69 (d); 123,92 (d); 42,26 (t); 32,83 (t); 32,77 (t); 32,59 (t); 25,46 (t); 17,85 (q).

^1H -RMN: 9,80 (t, J = 1,8 Hz; 1 H); 7,18-6,90 (m, 3 H); 6,27 (s, 1 H); 2,88 (m, 4 H); 2,64-2,59 (m, 4 H); 2,05 (quintuplete; J = 7 Hz, 2 H); 1,82 (s; 3 H).

- 10 2. Preparación de 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4(E)-enal

a) (E)-etil 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enoato

- 15 Se disolvieron 1-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-2-metilprop-2-en-1-ol (10 g, 53 mmol), ácido 2-etilhexanoico (0,21 g, 1,6 mmol, 0,03 eq) y ortoacetato de trietilo (22 g, 133 mmol, 2,5 eq) en tolueno (20 ml). La solución se calentó en una autoclave de acero inoxidable (purgado con nitrógeno) a 180 °C, durante la noche. Después de enfriar a temperatura ambiente, la reacción se concentró en el evaporador rotatorio. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo 9:1) seguido por destilación de bulbo a bulbo (95°C/0,05 mbar).

El producto se obtuvo como un líquido (11,4 g, pureza: 92%, rendimiento: 76%).

^{13}C -RMN: 173,25 (s); 144,04 (s); 142,07 (s); 136,14 (s); 136,03 (s); 126,82 (d); 125,94 (d); 124,71 (d); 123,90 (d); 60,33 (t); 35,72 (t); 33,28 (t); 32,84 (t); 32,60 (t); 25,48 (t); 17,69 (q); 14,29 (q).

- 20 ^1H -RMN: 7,18-6,96 (m, 3 H); 6,28 (ancho s, 1 H); 4,14 (q, J = 7 Hz; 2 H); 2,88 (m, 4 H); 2,54-2,45 (m, 4 H); 2,06 (quintuplete; J = 7 Hz; 2 H); 1,86 (d, J = 1,3 Hz; 3 H); 1,25 (t, J = 7 Hz, 3 H).

b) (E)-5-(2, 3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-en-1-ol

- 25 Se adicionó (E)-etil 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enoato (11,4 g, 44 mmol) en éter dietílico seco (100 ml) lentamente a una lechada de hidruro de litio y aluminio (1,93 g, 48,5 mmol) en éter dietílico seco (50 ml). Después de 1 hora, la reacción se enfrió a 0-5 °C y se adicionaron sucesivamente y muy cuidadosamente a la reacción agua (2 ml), NaOH acuoso al 5% (6 ml) y de nuevo agua (2 ml). El baño de enfriamiento se retiró y la reacción se agitó hasta que se obtuvo una lechada. El medio de reacción se secó sobre sulfato de sodio. El sólido se filtró, se aclaró completamente con éter dietílico. El filtrado se concentró en el evaporador rotatorio. El producto se purificó por destilación de bulbo a bulbo (95°C/0,02 mbar).

- 30 El producto se obtuvo como un líquido (7 g, pureza: 98%, rendimiento: 72%).

^{13}C -RMN: 144,04 (s); 141,93 (s); 137,47 (s); 136,33 (s); 126,79 (d); 125,51 (d); 124,68 (d); 123,90 (d); 62,66 (t); 36,99 (t); 32,84 (t); 32,59 (t); 30,92 (t); 25,48 (t); 17,76 (q).

^1H -RMN: 7,18-6,98 (m, 3 H); 6,28 (ancho s, 1 H); 3,68 (ancho t, J = 6,5 Hz, 2 H); 2,88 (m, 4 H); 2,24 (m, 2 H); 2,06 (quintuplete, J = 7 Hz, 2 H); 1,87 (d, J = 1,3 Hz, 3 H); 1,81-1,75 (m, 2 H); 1,67 (ancho s, 1 H).

- 35 c) 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4(E)-enal

- 40 Se adicionó PCC (5,34 g, 24,3 mmol) en porciones a una mezcla del alcohol preparado anteriormente (3,5 g, 16,2 mmol) en diclorometano seco (70 ml) y celite (10 g), a 0 °C bajo nitrógeno. La reacción se calentó entonces hasta temperatura ambiente. La reacción se filtró a través de gel de sílice, enjuagando con éter dietílico. El filtrado se concentró a vacío. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo 9: 1) seguido por destilación de bulbo a bulbo (100°C/0,05 mbar).

El producto se obtuvo como un líquido (1,7 g, pureza: 95%, rendimiento: 47%). El análisis muestra que es esencialmente el isómero E.

^{13}C -RMN: 202,13 (d); 144,08 (s); 142,20 (s); 135,90 (s); 135,66 (s); 126,79 (d); 126,12 (d); 124,70 (d); 123,93 (d); 42,26 (t); 32,83 (t); 32,77 (t); 32,59 (t); 25,47 (t); 17,85 (q).

- 45 ^1H -RMN: 9,80 (t, J = 1,8 Hz; 1 H); 7,18-6,90 (m, 3 H); 6,27 (s, 1 H); 2,88 (m, 4 H); 2,64-2,59 (m, 4 H); 2,05 (quintuplete; J = 7 Hz, 2 H); 1,82 (s; 3 H).

3. Preparación de 4-metil-5-(5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-il)pent-4-enal, en forma de una mezcla E/Z = 80/20

a) Preparación de 5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-2-carbaldehído

Se disolvió 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (14,5 g, 110 mmol) en CH_2Cl_2 seco (100 ml) y la solución se enfrió a 0°C en un baño de hielo. Con agitación vigorosa, se adicionó SnCl_4 (33,4 g, 164 mmol) todo a la vez a través de una jeringa, seguido por la introducción gota a gota de diclorometil metil éter (12,6 g, 110 mmol) durante un periodo de 20 minutos. Después de 20 minutos más se retiró el baño de hielo, y la mezcla oscura se inactivó mediante la adición de 100 ml de agua helada. La reacción se extrajo con éter dietílico (2 x 250 ml). Cada extracto se lavó con agua (2 x 100 ml), HCl acuoso al 5% (50 ml) y salmuera (2 x 100 ml). Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo 98: 2) seguido por destilación de bulbo a bulbo (85°C/0,002 mbar).

El producto se obtuvo como un líquido (40,5 mmol, rendimiento: 44%),

^{13}C -RMN (isómero principal): 192,28 (d); 144,86 (s); 138,01 (s); 134,24 (s); 130,80 (d); 129,81 (d); 126,59 (d); 29,93 (t); 29,23 (t); 22,84 (t); 22,72 (t).

^1H -RMN: 9,91 (s, 1 H); 7,60-7,50 (m, 2 H); 7,19 (d, J = 7,5 Hz, 1 H); 2,82 (m, 4 H); 1,81 (m, 4 H).

b) Preparación de 2-metil-1-(5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-il)prop-2-en-1-ol

Se cubrió litio (que contiene sodio al 1%, 0,68 g, 98 mmol) con éter dietílico seco (30 ml) bajo argón. Después de enfriar a -30 °C, se adicionó 2-bromopropeno (5,95 g, 49 mmol) en éter dietílico seco (50 ml) durante 45 minutos. Después de dos horas más a -30°C, la reacción se enfrió a -78°C, se adicionó el aldehído preparado anteriormente (6,3 g, 39 mmol) en éter dietílico seco (70 ml), durante 1 hora. Después de agitar a -7°C, durante 90 minutos más, la reacción se vertió sobre agua y se extrajo dos veces con éter dietílico. Las fases orgánicas se lavaron con salmuera y se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo 5: 1) seguido por destilación de bulbo a bulbo (140°C/0,05 mbar). El producto se obtuvo como un líquido (6 g, 30 mmol, rendimiento: 60%).

^{13}C -RMN (isómero principal): 146,91 (s); 139,13 (s); 137,16 (s); 136,63 (s); 129,16 (d); 127,14 (d); 123,65 (d); 110,69 (t); 77,73 (d); 29,45 (t); 29,16 (t); 23,26 (t); 23,21 (t); 18,51 (q).

^1H -RMN: 7,10 (m, 3 H); 5,20 (s, 1 H); 5,03 (d, J = 3,3 Hz; 1 H); 4,93 (s, 1 H); 2,75 (m, 4 H); 1,96 (d, J = 3,5 Hz, 1H); 1,78 (m, 4 H); 1,61 (s, 3 H).

c) Preparación de 4-metil-5-(5, 6, 7, 8-tetrahidronaftalen-2-il)pent-4-enal

El alcohol preparado anteriormente (5 g, 24 mmol), acetato de mercurio (0,46 g, 1,4 mmol) y 3,6,9,12-tetraoxatetradeca-1,13-dieno (5,94 g, 29 mmol) se calentaron conjuntamente bajo nitrógeno a 110 °C, durante la noche. Después de enfriar a temperatura ambiente, la reacción se sometió a cromatografía directamente sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo 98: 2 a 90:10). El producto se purificó adicionalmente mediante destilación de bulbo a bulbo (160°C/0,03 mbar).

El producto se obtuvo como un líquido y en forma de una mezcla E/Z 80:20 (1,8 g, rendimiento: 33%).

^{13}C -RMN (isómero principal): 202,13 (d); 136,73 (s); 135,75 (s); 135,17 (s); 135,12 (s); 129,44 (d); 128,80 (d); 125,97 (d); 125,80 (d); 42,26 (t); 32,77 (t); 29,44 (t); 29,11 (t); 23,26 (t); 23,25 (t); 17,85 (q).

^1H -RMN: 9,80 (t, J = 1,8 Hz, 1 H); 7,05-6,84 (m, 3 H); 6,23 (ancho s, 1 H); 2,75 (m, 4 H); 2,65-2,45 (m, 4 H); 1,86 (d, J = 1,3 Hz, 3 H); 1,78 (m, 4 H).

4. Preparación de 4-metil-5-(5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-il)pent-4-enal, en forma de una mezcla E/Z = 50/50:

a) Preparación de (3,311,1)-dimetil-2,3-dihidro-1H-indeno-5-carbaldehído

Se disolvió 1,1-dimetil-2,3-dihidro-1H-indeno (20 g, 137 mmol) en CH_2Cl_2 seco (150 ml) y la solución se enfrió a -30°C. Con agitación vigorosa, se adicionó SnCl_4 (54 g, 205 mmol) todo a la vez a través de una jeringa, seguido por la introducción gota a gota de diclorometil metil éter (15,72 g, 137 mmol) durante un periodo de 30 minutos. Después de 20 minutos, se retiró el baño de hielo. Al alcanzar la temperatura ambiente, la reacción se enfrió a 0°C y la mezcla oscura se inactivó mediante la adición de 100 ml de agua helada. La mezcla de reacción se extrajo dos veces con éter dietílico. Cada fase orgánica se lavó sucesivamente con agua (dos veces), HCl acuoso al 5% y salmuera (dos veces). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio.

El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo 98:2) seguido por destilación de bulbo a bulbo (90°C/0,02 mbar).

El producto se obtuvo como un líquido y en forma de una mezcla 1/1 de regioisómeros (1,1)/(3,3) (pureza: 96%, 12,9 g, rendimiento: 52%).

¹³C-RMN: 192,27 (d); 192,19 (d); 160,12 (s); 153,78 (s); 150,73 (s); 143,88 (s); 135,65 (s); 135,40 (s); 129,39 (d); 129,32 (d); 125,50 (d); 125,01 (d); 122,66 (d); 122,50 (d); 44,29 (s); 43,76 (s); 41,23 (t); 41,21 (t); 30,42 (t); 29,63 (t); 28,47 (q); 28,23 (q).

¹H-RMN: 9,97 (s, 0,5 H); 9,95 (s, 0,5 H); 7,71-7,63 (m, 2 H); 7,37-7,25 (m, 1 H); 2,95 (m, 2 H); 1,98 (t, J = 7 Hz, 2 H); 1,29 (s, 3 H); 1,28 (s, 3 H).

b) Preparación de 1-((3,3/1,1)-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-2-metilprop-2-en-1-ol

El aldehído preparado anteriormente (12,9 g, 74 mmol) se adicionó durante 1 hora a la solución de reactivo de Grignard (0,5 M en THF, 178 ml, 89 mmol), a -78 °C bajo nitrógeno. Al final de la adición, se retiró el baño de enfriamiento y se agitó la reacción durante 2 horas. La reacción se enfrió en un baño de hielo-etanol y se adicionó lentamente NH₄Cl saturado acuoso (200 ml). La mezcla se calentó hasta temperatura ambiente y las fases se separaron. La fase orgánica se lavó con salmuera (150 ml). Cada fase acuosa se volvió a extraer con éter dietílico (200 ml). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por destilación de bulbo a bulbo (100-110 °C/0,01 mbar).

El producto se obtuvo como un líquido en forma de una mezcla 1/1 de regioisómeros (14,1 g, pureza: 98%, rendimiento: 86%).

¹³C-RMN: 152,85 (s); 152,21 (s); 147,05 (s); 147,00 (s); 143,05 (s); 142,35 (s); 140,33 (s); 140,08 (s); 124,88 (d); 124,65 (d); 124,30 (d); 122,56 (d); 121,82 (d); 120,14 (d); 110,75 (t); 110,55 (t); 78,06 (d); 77,92 (d); 43,90 (t); 43,69 (t); 41,57 (t); 41,52 (t); 29,98 (t); 29,76 (t); 28,59 (q); 28,58 (q); 18,61 (q); 18,50 (q).

¹H-RMN: 7,23-7,05 (m, 3 H); 5,21-4,92 (m, 3 H); 2,86 (t, J = 7 Hz, 2 H); 1,91 (m, 3 H); 1,62 (m, 3 H); 1,25 (s, 3,6 H); 1,24 (s, 2,4 H).

c) Preparación de etil 5-((3,3/1,1)-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enoato

El alcohol preparado anteriormente (mezcla de regioisómero 1:1, 8,7 g, 40,2 mmol); trietilortoacetato (16,64 g, 101 mmol) y ácido 2-etilhexanoico (0,16 g, 1,2 mmol) en tolueno (20 ml) se calentaron en una autoclave de acero inoxidable (purgado con nitrógeno) a 160 °C, durante 2 horas, luego 180 °C, durante 4 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, la reacción se concentró en vacío. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo 9: 1) seguido por destilación de bulbo a bulbo (95°C/0,01 mbar).

El producto se obtuvo como una mezcla 1: 1 de regioisómeros (8,7 g, rendimiento: 64%).

¹³C-RMN: 173,30 (s); 173,27 (s); 152,38 (s); 150,53 (s); 142,63 (s); 140,71 (s); 136,40 (s); 136,27 (s); 136,01 (s); 135,99 (s); 127,15 (d); 126,90 (d); 126,09 (d); 125,92 (d); 124,79 (d); 124,79 (d); 124,00 (d); 122,45 (d); 121,53 (d); 60,34 (t); 43,84 (s); 43,72 (s); 41,54 (t); 41,49 (t); 35,75 (t); 35,72 (t); 33,30 (t); 33,28 (t); 30,02 (t); 29,78 (t); 28,59 (q); 17,75 (q); 17,72 (q); 14,29 (q).

¹H-RMN: 7,20-6,82 (m, 3 H); 6,30 (ancho s, 0,5 H); 6,27 (ancho s, 0,5 H); 4,15 (m, 2 H); 2,83 (m, 2 H); 2,50 (m, 4H); 1,91 (m, 2 H); 1,87 (s, 3 H); 1,28-1,22 (m, 3 H); 1,25 (s, 6 H).

d) Preparación de etil 5-((3,3/1,1)-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enoato

El éster preparado anteriormente (8,7 g, 84% puro por GC, 25,5 mmol) en éter dietílico seco (100 ml) se adicionó gota a gota a una lechada de hidruro de litio y aluminio (1,34 g, 33,4 mmol). Después de 1 hora, la reacción se enfrió en un baño de hielo/agua y se trató sucesivamente (y con cuidado) con agua (2 ml), NaOH acuoso al 5% (6 ml) y agua (2 ml). Después de calentamiento hasta temperatura ambiente, se obtuvo una lechada. Se secó por adición de sulfato de sodio. El sólido se separó por filtración, se aclaró minuciosamente con éter dietílico. El filtrado se concentró a vacío. El producto se purificó por destilación de bulbo a bulbo (95°C/0,02 mbar). El producto se obtuvo como una mezcla 1: 1 de regioisómeros (4,9 g, pureza: 96%, rendimiento: 75%).

¹³C-RMN: 152,38 (s); 150,40 (s); 142,64 (s); 140,58 (s); 137,43 (s); 137,41 (s); 136,59 (s); 136,46 (s); 127,12 (d); 126,87 (d); 125,71 (d); 125,53 (d); 124,76 (d); 124,00 (d); 122,42 (d); 121,54 (d); 62,71 (t); 62,68 (t); 43,84 (t); 43,70 (t); 41,54 (t); 41,49 (t); 37,05 (t); 37,00 (t); 30,92 (t); 30,02 (t); 29,77 (t); 28,59 (q); 17,81 (q); 17,79 (q).

¹H-RMN: 7,13-6,99 (m, 3 H); 6,31 (m, 0,5 H); 6,28 (m, 0,5 H); 3,70 (m, 2 H); 2,86 (m, 2 H); 2,25 (m, 2 H); 1,92 (m, 2 H); 1,88 (ancho s, 3 H); 1,79 (m, 2 H); 1,25 (s, 6 H).

e) Preparación de 4-metil-5-(5, 6, 7, 8-tetrahidronaftalen-2-il)pent-4-enal

Una mezcla del alcohol obtenido anteriormente (4,9 g, 19,2 mmol) y celite (20 g) en diclorometano seco (150 ml) se enfrió en un baño de hielo/agua y se trató en porciones con PCC (6,62 g, 30 mmol). La reacción se calentó hasta temperatura ambiente. La mezcla se filtró a través de gel de sílice, aclarando con éter dietílico. El filtrado se concentró a vacío. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo 9: 1) seguido por destilación de bulbo a bulbo (100°C/0,05 mbar).

ES 2 646 062 T3

El producto se obtuvo como una mezcla 1: 1 de regioisómeros (pureza: 95%, 2,4 g, rendimiento: 49%).

¹³C-RMN: 202,18 (d); 202,16 (d); 152,44 (s); 150,67 (s); 142,69 (s); 140,85 (s); 136,17 (s); 136,03 (s); 135,63 (s); 135,61 (s); 127,14 (d); 126,88 (d); 126,30 (d); 126,14 (d); 124,79 (d); 124,05 (d); 122,45 (d); 121,58 (d); 43,85 (t); 43,73 (t); 42,30 (t); 42,28 (t); 41,53 (t); 41,48 (t); 32,85 (t); 32,78 (t); 30,01 (t); 29,79 (t); 28,72 (q); 28,59 (q); 17,91 (q).

- 5 ¹H-RMN : 9,82 (m, 1 H) ; 7,15-6,97 (m, 3 H) ; 6,30 (m, 0,5 H) ; 6,28 (m, 0,5 H) ; 2,86 (m, 2 H); 2,64 (m, 2 H); 2,50 (m, 2 H); 1,92 (m, 2 H); 1,87 (ancho s, 3 H); 1,25 (s, 6 H).

Preparación de una composición perfumante

Se preparó una composición perfumante para un champú, del tipo floral, verde, mezclando los siguientes ingredientes:

<u>Partes en peso</u>	<u>Ingrediente</u>
150	Acetato de bencilo
150	Acetato de geranilo
200	Acetato de nerilo
10	Acetato de prenilo
20	Acetato de estiralilo
50	Acetato de hexilo
20	Aladinate® ¹⁾
50	10%* de Aldehído C 11 Lenique
400	aldehído hexilcinámico
20	Alil amil glicolato
40	2-metil-pentanoato de etilo
50	Cetalox® ²⁾
50	10% * de Cis-3-hexenol
120	Coranol™ ³⁾
60	Alil (ciclohexiloxi) acetato
40	10% * de Damascenona
50	1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-2-il)-2-buten-1-ona
50	10%* de 1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona
50	10%* de 2-metilbutirato de etilo
100	Florol® ⁴⁾
80	Gamma decalactona
450	Habanolide® ⁵⁾
500	Hedione® ⁶⁾
50	Helvetolide® ⁷⁾
100	Iso E® ⁸⁾ Super
10	Jasminlactone
800	Linalool
200	Lylal® ⁹⁾

20	Aceite de musgo de cristal
50	Muscenone™ ¹⁰⁾ Delta
10	10%* Neobutenone® ¹¹⁾
150	Fenilhexanol
300	Romandolide® ¹²⁾
150	Salicilato de bencilo
100	Salicilato de Cis-3-hexenol
250	Terpineol
30	2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído
20	gamma Undecalactona
<u>50</u>	Verdox® ¹³⁾
5000	

* en dipropilenglicol

1) 3-metil-2-hexenil acetato; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

2) dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametil-nafto[2,1-b]furan; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

3) 4-ciclohexil-2-metil-2-butanol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

4) tetrahidro-2-isobutil-4-metil-4(2H)-piranol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

5) pentadecenolida; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

6) metil dihidrojasmonato; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

7) (1S,1'R)-2-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxi]-2-metilpropil propanoato; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

8) 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; origen: International Flavors & Fragrances, USA

9) 4/3-(4-hidroxil-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído; origen: International Flavors & Fragrances, USA

10) 3-metil-5-ciclopentadecen-1-ona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

11) 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

12) (1S,1'R)-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxicarbonil]metil propanoato; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

13) 2-tert-butil-1-ciclohexil acetato; origen: International Flavors & Fragrances, Estados Unidos de América

La adición de 1000 partes en peso de 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enal, como se obtiene en el ejemplo 1.1), a la composición descrita anteriormente impartió a este último una connotación de lirio de los valles dulce y cálida. El efecto fue muy próximo al obtenido por la adición de 3-(4-tert-butilfenil)-2-metilpropanal en lugar del compuesto de la invención.

Ejemplo 3

Preparación de una composición perfumante

Se preparó una composición perfumante para un suavizante, del tipo floral, oriental, mezclando los siguientes ingredientes:

<u>Partes en peso</u>	<u>Ingrediente</u>
100	acetato de bencilo
10	Aldehído anísico
60	Aldehído C 11 Lenique
200	Benzoato de bencilo
40	Cetalox® ¹⁾
30	cetona de frambuesa
80	Coranol™ ¹⁾
70	Cumarina
10	Alil ciclohexilpropionato
40	10% * de ciclopentilidenacetato de metilo
20	Damascone Alpha
50	Etilvanilina
300	Eugenol
20	10% *de Florex® ²⁾
10	Geraniol formiato
50	10% * Gamma jasmolactona
100	Geraniol
400	Habanolide® ¹⁾
300	Hedione® ¹⁾
20	1,3 - Benzodioxol - 5 - carbaldehído
100	Helvetolide® ¹⁾
20	Hivernal® ³⁾
40	Isoeugenol
10	Isopentirato
500	Metil alfa-ionona
20	10% * Mentona
60	Metil nonil acetaldehído
40	Metilnaftilcetona
60	Metilparacresol
30	Aceite de cristal de musgo
100	Muscenone® ¹⁾ Delta
10	Myroxyde® ⁴⁾
30	10% * Neobutenona® ¹⁾
20	óxido de rosa
300	aceite de pachuli

50	0,1% * (2E, 6Z) - 2,6 - nonadienal
100	Fenilhexanol
20	Propionato de bencilo
20	Salicilato de feniletilo
140	Salicynile® ⁵⁾
20	Terpineol
10	2-Etil-4,4-dimetil-1-ciclohexanona
10	3-Fenilbutanal
20	2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído
50	Gamma Undecalactona
20	Veloutone™ ⁶⁾
250	metil cedril cetona
<u>40</u>	10% ** Z11 ⁷⁾
4000	

* en dipropilenglicol

** en miristato de isopropilo

1) véase el ejemplo 2, anterior

2) 9/10-etilideno-3-oxatriciclo[6.2.1.0(2,7)]undecan-4-ona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

3) 3-(3,3/1,1-dimetil-5-indanil)propanal; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

4) 6,7-epoxi-3,7-dimetil-1,3-octadieno; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

5) (2Z)-2-fenil-2-hexenonitrilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

6) 2,2,5-trimetil-5-pentil-1-ciclopentanona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

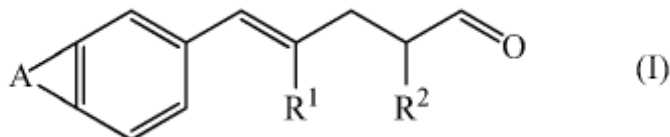
7) (1S,4S,9S,10R,13R)-5,5,9,13-tetrametil-14,16-dioxatetraciclo[11.2.1.0 (1,10).0(4,9)]hexadecano; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza.

La adición de 1000 partes en peso de 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enal, como se obtiene en el ejemplo 1.1), a la composición descrita anteriormente impartió a esta último un agradable tono verde, del lirio de los valles, con un efecto cosmético y suavizando la nota de Pachuli. El efecto estaba de nuevo próximo al obtenido por la adición de 3-(4-tert-butilfenil)-2-metilpropanal en lugar del compuesto de la invención.

5

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula



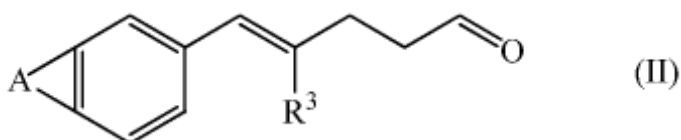
en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₂;

5 R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

A representa un grupo de fórmula grupo alcanodiilo C₃₋₅; y

al menos uno de dichos R¹ o R² representa un grupo que contiene al menos un átomo de carbono, estando dicho compuesto en forma de un isómero E o Z o de una mezcla de los mismos;

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** tiene la fórmula



10

en la que A tiene el significado definido en la reivindicación 1 y R³ representa un grupo alquilo C₁₋₂.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** dicho R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo.

15

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** dicho A representa un grupo alcanodiilo C₃₋₅ de fórmula CH₂CH₂CH₂CH₂, o CR₂CR₂CH₂ en la que cada R, independientemente uno del otro, es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** dicho A representa un grupo de fórmula CH₂CH₂CH₂ o CH₂CH₂C(CH₃)₂.

20

6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** está en la forma de mezcla que consiste en isómeros E y Z y en la que dichos isómeros E representan al menos 50 % de la mezcla total.

7. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** es 5-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-4-metilpent-4-enal.

8. Uso como ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

25

9. Una composición perfumante que comprende

i) al menos un compuesto de fórmula (I), según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;

ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un portador de perfumería y una base de perfumería; y

iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

30

10. Un producto de consumo perfumante que comprende al menos un compuesto de fórmula (I), según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

11. Un producto de consumo perfumante de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el producto de consumo de perfumería es un perfume, un producto para el cuidado de tejidos, un producto para el cuidado corporal, un producto para el cuidado del aire o un producto para el cuidado del hogar.

35

12. Un producto de consumo perfumante de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el producto de consumo de perfumería es un perfume fino, una colonia, una loción para después del afeitado, un detergente líquido

5 o sólido, un suavizante de tejidos, un aromatizante para tejidos, un agua para el planchado, un papel, un blanqueador, un champú, una preparado para tinte, una laca, una crema evanescente, un desodorante o antitranspirante, un jabón perfumado, mousse, aceite o gel de ducha o baño, un producto de higiene, un ambientador, un ambientador en polvo "listo para usar", un paño, un detergente para vajillas o un detergente para superficies duras.