



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
  
ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 339 594**

(51) Int. Cl.:

**C07C 49/637** (2006.01)

**C11D 3/50** (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06765943 .3**

(96) Fecha de presentación : **29.06.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1910262**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

(54) Título: **Derivado de naftalenona con olores de tipo ionona pulverulenta.**

(30) Prioridad: **19.07.2005 PCT/IB2005/002062**

(73) Titular/es: **FIRMENICH S.A.**  
1, route des Jeunes, P.O. Box 239  
CH-1211 Geneva 8, CH

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.05.2010**

(72) Inventor/es: **Fehr, Charles y**  
**Farris, Iris**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.05.2010**

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 339 594 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

Derivado de naftalenona con olores de tipo ionona pulverulenta.

### 5 Descripción Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más en particular, versa acerca de un compuesto de fórmula (I), tal como se define más abajo. Además, la presente invención versa acerca del uso de dicho compuesto en la industria de la perfumería, así como sobre las composiciones o los artículos que contienen dicho compuesto.

### Técnica anterior

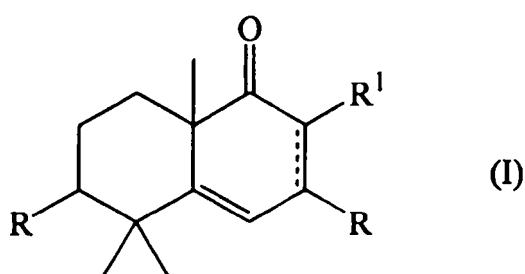
En el documento US 3072709, el inventor menciona que la 2,5,5,8a-tetrametil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona, es decir, un compuesto comprendido en la fórmula general de la presente invención, puede ser un ingrediente perfumante útil (no se proporciona ninguna descripción de olor). Sin embargo, unos años más tarde, el inventor de US 3072709 publicó una monografía (*J. Org. Chem.*, 1971, 1195) afirmando que, aplicando el protocolo descrito en la patente estadounidense en cuestión no era posible obtener 2,5,5,8a-tetrametil- 3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona. Por lo tanto, el documento US 3072709 mencionó una estructura errónea, y el producto dado a conocer fue, de hecho, la 3,4,4a,7,8,8a- hexahidro-2 $\alpha$ ,4 $\alpha\beta$ ,5,8a $\beta$ -tetrametil-1(2H)-naftalenona, y no el compuesto de la invención.

En conclusión, todos los compuestos de la presente invención son nuevos, salvo la 3,5,6,7,8,8a-hexahidro-5,5,8a-trimetil-1(2H)-naftalenona (véanse K. Hatzellis *et al*, *J. Nat. Prod.*, 67, 1996, 2004 o J. King *et al*, *Tet. Lett.*, 31, 5221, 1990), la (8aS)-6,7,8,8a-tetrahidro-2,5,5,8a-tetrametil-1(5H)-naftalenona o su isómero (8aS) (véanse M. Frank-Neumann *et al*, *Synlett*, 2054, 2002, o A. Banerjee *et al*, *J. Chem. Soc Perkin 1*, 8, 2485, 1988 o A. Khodabocuet al, *Chem. Comm.*, 783, 1989), todos dados a conocer como compuestos químicos intermedios.

Los compuestos perhidro-2,5,5,8a-tetrametil-1-naftalenona y perhidro-5,5,8a-trimetil-1- naftalenona son los ingredientes perfumantes conocidos que tienen la estructura más próxima a los compuestos de la invención (véase *Helv. Chim. Acta*, 1976, 1140). De la primera se describe que tienen un fuerte olor a ámbar, mientras que de la segunda se describe que tiene un olor a alcanfor. Dichos análogos estructurales tienen propiedades organolépticas que difieren considerablemente de la de la presente invención y, por lo tanto, no puede considerarse que sugieran o predigan la utilidad de los compuestos de la invención en el campo de la perfumería, y aún menos de cualquier propiedad organoléptica de los presentes compuestos.

### Descripción de la invención

Ahora, sorprendentemente, los inventores han descubierto que un compuesto de fórmula

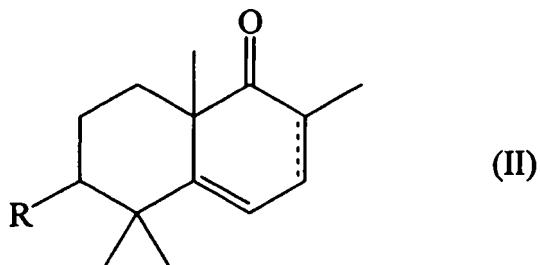


55 en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de una mezcla de los mismos; y en la que la línea discontinua representa un enlace simple o doble, R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo

60 puede usarse como agente perfumante, por ejemplo para impartir notas de olor de tipo pulverulento a ionona y/o de tipo leñoso, y que, por lo tanto, son un primer objeto de la invención.

# ES 2 339 594 T3

Conforme a una realización particular de la invención, el agente perfumante es un compuesto de fórmula



en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de una mezcla de los mismos, en la que R tiene el significado indicado anteriormente, preferentemente un átomo de hidrógeno.

20 Entre los compuestos de fórmula (II), en los que la línea discontinua representa un enlace simple, puede citarse en particular aquel que tiene grupos metilo en las posiciones 2 y 8a en una configuración relativa trans.

25 En particular, y como ejemplo no limitante, puede citarse la  $2\alpha,5,5,8\alpha\beta$ -tetrametil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona, que, al contrario que la perhidro-2,5,5,8a-tetrametil-1-naftalenona, no tiene un fuerte olor a ámbar, si-  
no más bien un olor con notas leñosas (de tipo pachuli terroso), pulverulento y a ionona (violeta). De hecho, esta combinación única de notas de olor puede dar la impresión de una agradable fragancia leñosa, con olor a irona y ligeramente a pachuli. Este compuesto es particularmente adecuado para impartir notas pulverulentas a ionona y es capaz de potenciar las notas leñosas de los ingredientes o de la composición con los que se combina.

30 Aunque tienen propiedades organolépticas similares a la del racemato, los dos enantiómeros de este compuesto, concretamente la (2S,8aR)-2,5,5,8a-tetrametil-3,5,6,7,8,8A-hexahidro-1(2H)-naftalenona y la (2R,8aS)-2,5,5,8a-tetra-  
metil-3,5>6,7,8,8A-hexahidro-1(2H)-naftalenona, presentan intensidades diferentes, siendo el enantiómero (2S,8aR) más potente que el enantiómero (2R,8aS).

35 Otro compuesto conforme a la invención es la  $2\alpha,5,5,8\alpha\alpha$ -tetrametil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro- 1(2H)-naftalenona, que también posee un tipo de olor pulverulento a ionona, pero se distingue de los compuestos anteriores por tener notas de fondo más pronunciadas de tipo terroso, además de ser más seca.

40 Además, también puede citarse la 2,5,5,8a-tetrametil-6,7,8,8a-tetrahidro-1(5H)-naftalenona, que posee un olor leñoso rosáceo, terroso a ionona y damascona, con notas de fondo de tipo ionona, a especias (azafrán) y de raíz terrosa (vetiver). Hasta donde saben los inventores, este compuesto es el único que tiene un olor que combina a la vez un carácter de damascona y leñoso, y, por ello, representa un instrumento único y muy ventajoso para la paleta del perfumista en la creación de nuevas fragancias.

45 Otro ejemplo es la  $2\alpha,6,5,5,8\alpha\beta$ -pentametil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona, que posee un olor con notas a olor de tipo pulverulento, a ionona y a leña de cedro.

Por último, también puede citarse como ejemplo de la invención la 5,5,8a-trimetil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona, que presenta también un olor de tipo leñoso ligeramente acuoso y floral.

50 Así, los compuestos de la presente invención pertenecen a la familia de los ingredientes pulverulentos y/o leñosos y son particularmente útiles para los perfumistas para impartir olores leñosos, pulverulentos, ionónicos y/o semejantes a la irona, que en algunos casos evocan la madera, a la composición o el artículo a los que se añaden.

55 Conforme a una realización particular de los compuestos de la invención, los compuestos preferidos son la 2,5,5,8a-tetrametil-6,7,8,8a-tetrahidro-1(5H)-naftalenona, la (2S,8aR)-2,5,5,8a-tetrametil-3,5,6,7,8,8A-hexahidro-1(2H)-naftalenona o la  $2\alpha,5,5,8\alpha\beta$ -tetrametil-3,5, 6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona.

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de compuestos de fórmula (I) como ingredientes perfumantes. En otras palabras, se refiere a un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades de olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, procedimiento que comprende añadir a dicha composición o a dicho artículo una cantidad efectiva de al menos un compuesto de fórmula (I). En particular, los compuestos de la presente invención pueden usarse como ingrediente perfumante para conferir, potenciar, mejorar o modificar las notas de olor leñoso, pulverulento y/o a ionona. Por “uso de un compuesto de fórmula (I)” tiene que entenderse aquí también el uso de cualquier composición que contenga el compuesto (I) y que pueda emplearse con ventaja en la industria de la perfumería como ingrediente activo.

# ES 2 339 594 T3

Dichas composiciones que, de hecho, pueden emplearse con ventaja 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:

- 5 i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de la invención, tal como se define más arriba;
- 10 ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo constituido por un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y
- 15 iii) opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

Por “vehículo de perfumería” los inventores se refieren aquí a un material que es prácticamente neutro desde un punto de vista de la perfumería, es decir, que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los 15 ingredientes perfumantes. Tal vehículo puede ser un líquido.

Como vehículo líquido pueden citarse, como ejemplos no limitantes, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente usado habitualmente en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de los disolventes usados habitualmente en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, 20 pueden citarse como ejemplo no limitante disolventes como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencílo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los empleados más habitualmente.

En general, por “base de perfumería” los inventores se refieren aquí a una composición que comprende al menos un coingrediente perfumante.

25 Dicho coingrediente perfumante no es de fórmula (I). Además, por “coingrediente perfumante” se quiere decir aquí un compuesto que se usa en la preparación o la composición perfumante para impartir un efecto hedónico. En otras palabras, para que se considere que tal coingrediente es perfumante, una persona versada en la técnica debe reconocer que es capaz de impartir o modificar de manera positiva o placentera el olor de una composición, no bastando con que simplemente que tenga olor.

30 La naturaleza y el tipo de los coingredientes perfumantes presentes en la base no justifican una descripción más detallada en el presente documento, que, en cualquier caso, no sería exhaustiva, siendo capaz la persona experta de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y según el uso o la aplicación previstos y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos coingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como alcoholes, aldehidos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, hidrocarburos terpénicos, compuestos heterocíclicos nitrogenosos o sulfurosos y aceites esenciales, y dichos coingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos coingredientes están enumerados, en cualquier caso, en textos de referencia como el libro de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, Nueva Jersey, EE. UU., o sus versiones más recientes, o en otras obras de naturaleza similar, al igual que en la abundante bibliografía de patentes en el campo de la 40 perfumería. Se entiende también que dichos coingredientes pueden ser también compuestos que se saben que liberan de forma controlada diversos tipos de compuestos perfumantes.

45 Para las composiciones que comprenden tanto un vehículo de perfumería como una base de perfumería, otro vehículo adecuado de perfumería distinto de los especificados previamente puede ser también etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas como las conocidas bajo la marca comercial Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol o ésteres de éter de glicol como los conocidos bajo el nombre comercial Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

50 En general, por “adyuvante de perfumería”, los inventores se refieren aquí a un ingrediente capaz de impartir el beneficio adicional añadido como un color, una resistencia a una luz particular, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo del adyuvante usado habitualmente en las bases de perfumería no puede ser exhaustiva, pero tiene que mencionarse que tales ingredientes son bien conocidos para una persona versada en la técnica.

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

60 Es útil mencionar aquí 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 combinaciones y perfumes que poseen la tonalidad de olores de diversos compuestos de la invención, creando así nuevos instrumentos para su trabajo.

65 Preferentemente, no podría considerarse como composición perfumante conforme a la presente invención cualquier mezcla que sea resultado directo de una síntesis química, por ejemplo sin una purificación adecuada, en la que el compuesto de la invención estuviera implicado como producto de inicio, intermedio o final.

# ES 2 339 594 T3

Además, el compuesto de la invención también puede usarse con ventaja en todos los campos de la perfumería moderna para impartir o modificar de forma positiva el olor de un producto de consumo al que se añade dicho compuesto (I). En consecuencia, también es objeto de la presente invención un artículo perfumado que comprende:

- 5 i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente;
- ii) una base de un producto de consumo.

En aras de la claridad, es preciso mencionar que por "base de un producto de consumo" los autores se refieren aquí a un producto de consumo que es compatible con los ingredientes perfumantes. En otras palabras, un artículo perfumado conforme a la invención comprende la formulación funcional, así como, opcionalmente, agentes beneficiosos adicionales, correspondiente a un producto de consumo, por ejemplo un detergente o un ambientador, y una cantidad olfativa efectiva de al menos un compuesto de la invención.

15 La naturaleza y el tipo de los constituyentes del producto de consumo no justifican una descripción más detallada en el presente documento, que, en cualquier caso, no sería exhaustiva, siendo capaz la persona experta de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y según la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

Ejemplos de bases de productos de consumidor adecuados incluyen detergentes sólidos o líquidos y suavizantes  
20 de tejidos, así como todos los demás artículos comunes en perfumería, es decir, perfumes, colonias, lociones para después del afeitado, jabones perfumados, sales, espumas, aceites o geles de ducha o de baño, productos de higiene o productos para el cuidado capilar como champús, productos para el cuidado corporal, desodorantes o antitranspirantes, ambientadores y también preparaciones cosméticas. Como detergentes, hay aplicaciones previstas, como las  
25 composiciones detergentes o los productos de limpieza para fregar los platos o para limpiar diversas superficies, por ejemplo, previstos para el tratamiento textil, de platos o de superficies duras, ya se prevean para un uso doméstico o industrial. Otros artículos perfumados son los eliminadores de olores para tejidos, las aguas para planchado, papeles, toallitas o lejías.

30 Algunas de las anteriores bases de productos de consumidor pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la presente invención, de modo que puede ser necesario proteger este de una descomposición prematura, por ejemplo mediante encapsulación.

35 Las proporciones en las que los compuestos conforme a la invención pueden incorporarse en los diversos artículos o composiciones mencionados anteriormente varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo que debe perfumarse y del efecto organoléptico deseado, así como de la naturaleza de los coingredientes en una base dada, cuando los compuestos conforme a la invención se mezclan con coingredientes perfumantes, disolventes o aditivos usados habitualmente en la técnica.

40 Por ejemplo, en el caso de las composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden del 0,001% al 25% en peso, o aun más, de los compuestos de la presente invención basadas en el peso de la composición en la que se incorporan. Las concentraciones inferiores a estas, como del orden del 0,01% al 15% en peso, pueden usarse cuando estos compuestos se incorporan en artículos perfumados, siendo el porcentaje relativo al peso del artículo.

## Ejemplos

45 La invención será descrita con mayor detalle en lo que sigue por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica y las temperaturas se indican en grados centígrados (°C); los datos espectrales de la RMN se registraron en  $\text{CDCl}_3$  (si no se afirma lo contrario) con una máquina de 360 o 400 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , los desplazamientos químicos  $\delta$  se indican en ppm con respecto a TMS como estándar, las constantes J de acoplamiento se expresan en Hz.

### Ejemplo 1

#### Síntesis de compuestos de fórmula (I)

55 a)  $2\alpha,5,5,8\alpha\beta\text{-tetrametil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona}$

Se añadió una solución de  $\text{EtAlCl}_2$  en hexano (1M; 192 ml; 192 mmol) bajo  $\text{N}_2$  en 12 minutos a una solución enfriada (-10 a -5°C) y agitada de 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)butanal (40,0 g; 192 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (500 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a 0°C, y se trató en 7 minutos con cloral (37,5 ml; 56,6 g; 384 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 90 minutos a 0°C y se vertió con agitación en un matraz Erlenmeyer que contenía  $\text{HCl}$  al 5%, hielo y  $\text{Et}_2\text{O}$ . Tras agitar durante 5 minutos, se separaron las fases, y la fase orgánica se lavó sucesivamente con  $\text{H}_2\text{O}$  (2x),  $\text{NaHCO}_3$  acuoso saturado y salmuera, se secó ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y se evaporó (62,9 g). Varias destilaciones de perilla a perilla (temperatura del horno, 125°C/2 Pa) dieron el producto crudo. La purificación del producto crudo mediante dos chromatografías de destellos sobre  $\text{SiO}_2$  (400 g) usando ciclohexano/ $\text{AcOEt}$  98:2 dio 29,64 g del compuesto deseado (75%).

## ES 2 339 594 T3

<sup>1</sup>H-RMN: 1,05 (d, *J* = 6, 3H); 1,08 (s, 3H); 1,18 (s, 3H); 1,21 (*m*, 1H); 1,37 (s, 3H); 1,41- 1,52 (*m*, 2H); 1,59 (*m*, 1H); 1,68-1,82 (*m*, 2H); 2,02 (*m*, 1H); 2,61 (*m*, 1H); 2,99 (*m*, 1H); 5,54 (*m*, 1H)

<sup>13</sup>C-RMN: 216,6 (s); 149,1 (s); 117,7 (d); 47,8 (s); 41,0 (t); 37,2 d); 36,5 (s); 35,8 (t); 33,4 (t); 32,3 (q); 29,6 (q); 27,6 (q); 18,0 (t); 14,4 (q).

### b) 2 $\alpha$ ,5,5,8 $\alpha$ -tetrametil-3,5,6,7,8,8 $\alpha$ -hexahidro-1(2H)-naftalenona

Se trató una solución del compuesto obtenido bajo a) (4,20 g; 20,40 mmol) en THF (5 ml) entre -30 y -20°C en 10 minutos con una solución de LDA (1,1 equiv; preparada a partir de BuLi (1,62 M en hexano; 21,3 mmol) y diisopropilamina (22,3 mmol) en THF (25 ml)). La solución se agitó a -10°C durante 20 minutos, se enfrió a -78°C y se transfirió gota a gota por medio de un embudo de grifo (en 10 minutos) en una solución enfriada (-78°C) de 2-butanol (15,0 g; 203,8 mmol) en THF (50 ml) (20,64 g (24,1 ml); 190,0 mmol). La solución clara se agitó a -10°C durante 10 minutos y se vertió bajo agitación vigorosa en un sistema bifásico de HCl/ Et<sub>2</sub>O al 5%. Se separaron las fases y la fase orgánica se lavó con una solución de NaHCO<sub>3</sub> acuoso saturado y con una solución de salmuera (2x), se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se evaporó (4,18 g) y se destiló de perilla a perilla (temperatura del horno, 125°C/2 Pa). Producción: ,05 g del compuesto deseado (rendimiento: 96%).

<sup>1</sup>H-RMN: 1,09 (d, *J* = 6, 3H); 1,13 (s, 3H); 1,16 (s, 3H); 1,22-1,37 (*m*, 2H); 1,30 (s, 3H); 1,46 (*m*, 1H); 1,55 (*m*, 1H); 1,72-1,86 (*m*, 2H); 2,00 (*m*, 1H); 2,27-2,42 (*m*, 2H); 5,87 (*m*, 1H)

<sup>13</sup>C-RMN: 218,5 (s); 150,3 (s); 119,3 (d); 48,4 (s); 40,7 (d); 40,6 (t); 36,3 (t); 35,6 (s); 32,4 (q); 30,2 (q); 30,1 (t); 23,7 (q); 18,2 (t); 14,9 (q).

### c) 2,5,5,8 $\alpha$ -tetrametil-6,7,8,8 $\alpha$ -tetrahidro-1(5H)-naftalenona

#### i) 1,2,3,4,4 $\alpha$ ,7-hexahidro-1,1,4 $\alpha$ ,6-tetrametil-5-(trimetilsiloxi)naftaleno

Se trató una solución de 2 $\alpha$ ,5,5,8 $\alpha$ -tetrametil-3,5,6,7,8,8 $\alpha$ -hexahidro-1(2H)-naftalenona (19,57 g; 95,02 mmol) en THF (120 ml) entre -30 y -20°C en 50 minutos con una solución de LDA (1,1 equiv; preparada a partir de BuLi (1,44 M en hexano; 104,5 mmol) y diisopropilamina (11,52 g; 114,1 mmol) en THF (100 ml)). La solución amarilla-anaranjada se agitó a -10°C durante 1 hora, se enfrió a -30°C y se trató 5 minutos con TMSCl (20,64 g; 190,0 mmol). La solución clara se agitó a -10°C durante 10 minutos y se vertió bajo agitación vigorosa en un sistema bifásico de una solución de NaHCO<sub>3</sub> acuoso saturado y pentano. Se separaron las fases y la fase orgánica se lavó dos veces con una solución acuosa saturada de NaCl, se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se evaporó (26,75 g) y se destiló de perilla a perilla (temperatura del horno, 125°C/2 Pa). Producción: 25,41 g (96%).

<sup>1</sup>H-RMN (señales características): Singletes de Me en 1,11, 1,16, 1,24 y 1,58.

#### ii) 2,5,5,8 $\alpha$ -tetrametil-2 $\alpha$ -[trimetilsiloxi]-3,5,6,7,8,8 $\alpha$ -hexahidro-1(2H)-naftalenona

Se trató una solución de 1,2,3,4,4 $\alpha$ ,7-hexahidro-1,1,4 $\alpha$ ,6-tetrametil-5-(trimetilsiloxi)naftaleno (25,41 g; 91,4 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 ml) gota a gota (90 minutos) a 0°C con una solución de mCPBA al 70% (25,49 g; 103,4 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 ml). La reacción se apagó con una solución acuosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> al 10% (200 ml), se separaron las fases y se lavó la fase orgánica (2x NaOH al 5%, luego 2x NaCl acuoso saturado), se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se evaporó para dar 26,47 g del producto deseado.

<sup>1</sup>H-RMN (señales características): Singletes de Me en 0,09, 1,13, 1,16, 1,32 y 1,40.

#### iii) Acetato de 2,5,5,8 $\alpha$ -tetrametil-1-oxo-1,2,3,5,6,7,8,8 $\alpha$ -octahidro-2 $\alpha$ -naftalenilo

Se trató una solución de 2,5,5,8 $\alpha$ -tetrametil-2 $\alpha$ -[trimetilsiloxi]-3,5,6,7,8,8 $\alpha$ -hexahidro-1(2H)-naftalenona cruda (26,47 g; máx. 91,4 mmol) en Ac<sub>2</sub>O (100 ml) a 25°C con pTsOH-H<sub>2</sub>O (1,0 g) y H<sub>2</sub>O (2 ml) y se agitó durante 1 hora. Se añadió más agua (100 ml) y la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos. Se extrajo el producto con Et<sub>2</sub>O y se lavó sucesivamente con NaOH al 5% (3x), H<sub>2</sub>O y NaCl acuoso saturado (2x), se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se evaporó (22,73 g) y se destiló de perilla a perilla (temperatura del horno, 125°C/2 Pa) para dar 21,98 g (rendimiento: 80%) del producto deseado.

<sup>1</sup>H-RMN (señales características): Singletes de Me en 1,13, 1,17, 1,38 and 1,59.

#### iv) 2,5,5,8 $\alpha$ -tetrametil-6,7,8,8 $\alpha$ -tetrahidro-1(5H)-naftalenona

Se calentó una solución de acetato de 2,5,5,8 $\alpha$ -tetrametil-1-oxo-1,2,3,5,6,7,8,8 $\alpha$ -octahidro-2 $\alpha$ -naftalenilo (3,37 mmol) en DBU (1,03 g; 6,74 mmol) a 120°C durante 6 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en HCl al 5%, hielo y Et<sub>2</sub>O. Se extrajo el producto con Et<sub>2</sub>O y se lavó sucesivamente con H<sub>2</sub>O, una solución de NaHCO<sub>3</sub> acuoso saturado (2x), y NaCl acuoso saturado, se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se evaporó (0,79 g). La purificación

## ES 2 339 594 T3

mediante cromatografía de destellos sobre SiO<sub>2</sub> (50 g), usando ciclohexano/AcOEt 96:4 produjo 473 mg del producto deseado (69%) que pudo cristalizarse a partir del heptano.

5      <sup>1</sup>H-RMN: 1,16 (s, 3H); 1,23 (s, 3H); 1,28 (m, 1H); 1,33 (s, 3H); 1,37 (m, 1H); 1,53 (m, 1H); 1,68-1,64 (m, 1H);  
1,85(m, 1H); 1,86 (s, 1H); 2,14 (m, 1H); 6,06 (d, *J* = 6, 1H); 6,78 (d, *J* = 6, 1H).

10     <sup>13</sup>C-RMN: 208,5 (s); 163,0 (s); 138,0 (d); 129,5 (s); 115,0 (d); 50,9 (s); 40,7 (t); 36,8 (s); 33,6 (t); 31,8 (q); 29,6  
(q); 27,8 (q); 18,1 (t); 15,4 (q). MS: 204 (M<sup>+</sup>; 100), 189 (74), 161 (53), 148 (42), 135 (70), 119 (19),  
105 (28), 91 (37).

10     d) (2*R*,8*aS*)-2,5,5,8*a*-tetrametil-3,5,6,7,8,8*a*-hexahidro-1(2*H*)-naftalenona

i) (2*R*)-2-*m* etil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)butanol

15     Se añadió gota a gota una solución de ácido (2*R*)-2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)butanoico (obtenido mediante resolución óptica del ácido racémico con (-)-(S)-1-feniletilamina) (3,99 g; 17,82 mmol) en Et<sub>2</sub>O (15 ml) bajo N<sub>2</sub> a una suspensión agitada de LiAlH<sub>4</sub> (1,36 g; 35,64 mmol) en Et<sub>2</sub>O (35 ml). La mezcla de reacción, de ascensión suave, se mantuvo a refluo durante 2 horas, se enfrió a 0°C y se trató cuidadosamente con 1,5 ml de agua, 1,5 ml de NaOH al 5% y 3x 1,5 ml de agua. La suspensión se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se filtró (Celite), se concentró (3,73 g) y el producto se destiló de perilla a perilla (temperatura del horno, 130°C/4 Pa), produciendo 3,51 g de (2*R*)-2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)butanol (pureza: 97%; rendimiento: 91%). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> (CHCl<sub>3</sub>; c = 1,57) +8,9 (97% ee).

ii) (2*R*)-2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)butanal

25     Se añadió una solución de DMSO (2,65 ml; 2,91 g; 37,24 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) a -78°C en 15 minutos a una solución de cloruro de oxalilo (2,23 ml; 3,29 g; 25,90 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 ml). Después de 20 minutos, se añadió gota a gota una solución de (2*R*)-2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)butanol (3,50 g; 97% de pureza; 16,19 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 ml) a la mezcla mencionada anteriormente de tal forma que la temperatura nunca sobrepasara los -65°C. Tras la introducción (30 minutos), la suspensión lechosa se agitó durante 30 minutos a -78°C, luego se añadió gota a gota NEt<sub>3</sub> (10,84 ml; 7,86 g; 77,71 mmol) y se permitió que la temperatura alcanzara los 0°C. La mezcla se vertió en agua y el producto se extrajo con pentano, se lavó con salmuera (2x), se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se evaporó. El producto se destiló de perilla a perilla (temperatura del horno, 100°C/6 Pa): 3,16 g de (2*R*)-2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)butanal (pureza: 96%; rendimiento: 90%). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> (CHCl<sub>3</sub>; c = 1,10) -21,8.

35     iii) (2*R*,8*aS*)-2,5,5,8*a*-tetrametil-3,5,6,7,8,8*a*-hexahidro-1(2*H*)-naftalenona

40     Procediendo como se describió en el Ejemplo 1a, se convirtió (2*R*)-2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)butanal (1,61 g; 7,76 mmol) con EtAlCl<sub>2</sub> en hexano (1M; 7,76 ml; 7,76 mmol) en el correspondiente naftalenol (1,16 g; 72% tras la cromatografía; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> (CHCl<sub>3</sub>; c = 1,52) -119; 97% ee según CG), que se oxidó (oxidación de Jones) (903 mg; 4,34 mmol), para dar el compuesto deseado ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup> (CHCl<sub>3</sub>; c = 2,50) -130 (97% ee)) (877 mg; rendimiento = 98%).

Los espectros de RMN fueron los mismos que para el compuesto racémico (Ejemplo 1a).

45     e) (2*S*,8*aR*)-2,5,5,8*a*-tetrametil-3,5,6,7,8,8*a*-hexahidro-1(2*H*)-naftalenona

Se procedió como en el Ejemplo 1d, pero partiendo del ácido (2*S*)-2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)butanoico (obtenido mediante resolución óptica del ácido racémico con (-)-(S)-1-feniletilamina).

50     Los espectros de RMN fueron los mismos que para el compuesto racémico (Ejemplo 1a).

### Ejemplo 2

55     Síntesis de la 2*a*,6,5,5,8*a* $\beta$ -pentametil-3,5,6,7,8,8*a*-hexahidro-1(2*H*)-naftalenona

Preparación de 2-metil-2-12-(2,5,6,6-tetrametil-1-ciclohexen-1-il)etil]lorirano

60     Se añadió sulfato de dimetilo (31:52 g; 250,2 mmol) bajo N<sub>2</sub> en 10 minutos a una solución lentamente agitada de Me<sub>2</sub>S (16,80 g; 271,0 mmol) en DMSO (200 ml). La temperatura ascendió a 46°C (después de 30 minutos) y se dejó que alcanzara la temperatura ambiente. Se añadieron, bajo agitación vigorosa, granos de NaOH (60 g; 1,50 mol) en una porción, seguido por la adición rápida de ( $\pm$ )-dihidro-b-irona (43,36. g; 208,5 mmol). La agitación continuó durante 67 horas (97% de conversión).

65     La mezcla de reacción se vertió en hielo/NaCl acuoso saturado y el producto se extrajo con pentano (2x) y se lavó con agua (4x). Las fases orgánicas se agitaron con amoniaco al 10% durante 2 horas (reacción con exceso de sulfato de dimetilo), se separaron y se lavaron con NaCl acuoso saturado (4x), se secaron (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se evaporaron. El producto crudo se destiló de perilla a perilla (temperatura del horno, 100-120°C/1 Pa), dando el correspondiente epóxido (38,04 g, 82% de rendimiento) como una mezcla de diastereómeros (aproximadamente 1:1; no separados por CG).

# ES 2 339 594 T3

El producto, con una pureza del 95%, resultaba lo suficientemente puro para la etapa siguiente, pero también fue vuelto a purificar mediante cromatografía ( $\text{SiO}_2$ ), usando ciclohexano/ $\text{AcOEt}$  = 98:2, seguido por el burbujeo de  $\text{N}_2$  por el compuesto puro.

5       $^{13}\text{C}$ -RMN: 136,4 (s); 127,1 (2s); 57,1 (s); 53,8 (2t); 39,3 (d); 38,2 (s); 37,2 (2t); 31,6 (2t); 27,2 (2t); 26,9 (2q);  
24,2 (t); 21,7 (2q); 20,9 (q); 19,8 (q); 16,6 (q).

## *Preparación de 2-metil-4-(2,5,6,6-tetrametil-1-ciclohexen-1-il)butanal*

10     Se calentó una mezcla de Filtrol G 13 (2,60 g) y del epóxido obtenido en la etapa 1 (26,48 g; 119,0 mmol) en tolueno (260 ml) a 35°C durante 30 minutos; acto seguido, se enfrió a temperatura ambiente y se filtró sobre Celite, se evaporó (27,04 g) y se destiló de perilla a perilla (temperatura del horno, 125°C/10 Pa), dando el correspondiente aldehído (17,09 g; 80% de pureza según CG) como una mezcla de diastereómeros (aproximadamente 1:1). El producto se purificó mediante cromatografía ( $\text{SiO}_2$  (320 g)), usando ciclohexano/ $\text{AcOEt}$  = 95:5. Puro 8: 13,23 g (50% de rendimiento).

15      $^{13}\text{C}$ -RMN: 205,1 (d); 136,8 (s); 127,2 (2s); 47,2 (d); 39,3 (d); 38,1 (s); 31,6 (t); 31,1 (t); 27,2 (t); 27,0 (q); 26,4  
(t); 21,8 (q); 20,0 (2q); 16,6 (q); 13,2 (2q).

20     *Preparación de los compuestos del título*

25     Se añadió una solución de  $\text{EtAlCl}_2$  en hexano (1 M; 22,52 ml; 22,52 mmol) bajo  $\text{N}_2$  en 10 minutos a una solución enfriada (-15°C a -5°C) y agitación del aldehído obtenido en la etapa 2 (5,0 g; 22,52 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml). Tras agitar durante 30 minutos a -5°C, la mezcla de reacción se vertió bajo agitación en un matraz Erlenmeyer que contenía HCl al 5%, hielo y  $\text{Et}_2\text{O}$ . Se separaron las fases, y la fase orgánica se lavó sucesivamente con  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  acuoso saturado y  $\text{NaCl}$  acuoso saturado, se secó ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y se evaporó (5,01 g; se obtuvieron 2 diastereómeros de naftalenol). Sin purificación, el naftalenol obtenido se disolvió en acetona (70 ml), se enfrió a 0°C y se trató gota a gota con el reactivo de Jones (2,5 M; 9,91 ml; 1,1 equiv). Tras agitar la suspensión verde durante 1 hora, la mezcla de reacción se vertió bajo agitación en un matraz Erlenmeyer que contenía  $\text{NaHCO}_3$  acuoso saturado y pentano. Se separaron las fases y se volvieron a extraer 3 veces con pentano, y las fases orgánicas recogidas se lavaron sucesivamente con  $\text{NaHCO}_3$  acuoso saturado,  $\text{NaOH}$  al 5% y  $\text{NaCl}$  acuoso saturado, se secó ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y se evaporó. El producto se purificó mediante tres cromatografías ( $\text{SiO}_2$  (250 g)), usando ciclohexano/ $\text{AcOEt}$  = 96:4, para dar la naftalenona del título con un rendimiento del 70%.

35      $^{13}\text{C}$ -RMN: 216,8 (s); 216,7 (s); 150,2 (s); 147,0 (s); 119,4 (d); 117,5 (d); 48,0 (s); 47,5 (s); 41,4 (d); 39,8 (s); 39,7  
(s); 39,3 (d); 37,2 (2d); 35,7 (2t); 33,1 (t); 31,3 (q); 29,1 (q); 28,5 (2q); 27,2 (q); 27,0 (2t); 25,0 (t);  
23,7 (q); 16,9 (q); 15,6 (q); 14,4 (q); 14,2 (q).

## Ejemplo 3

40     *Síntesis de la 5,5,8a-trimetil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona*

i) 5,5,8a $\beta$ -trimetil-1-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidro-1 $\alpha$ -naftalenol

45     Se añadió una solución de  $\text{EtAlCl}_2$  en hexano (1 M; 8,56 ml; 8,56 mmol) bajo  $\text{N}_2$  a una solución enfriada (-10°C) y agitada de 4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)butanal (1,66 g; 8,56 mmol) (M. P. Zink *et al.*, Helv. Chim. Acta 1976, 59, 32) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora a -8°C y se vertió bajo agitación en HCl al 5%, hielo y  $\text{Et}_2\text{O}$ . Se separaron las fases, y la fase orgánica se lavó sucesivamente con  $\text{H}_2\text{O}$  (dos veces),  $\text{NaHCO}_3$  acuoso saturado y salmuera, se secó ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y se evaporó (1,64 g). La cromatografía de destellos sobre  $\text{SiO}_2$  (100 g), usando ciclohexano/ $\text{AcOEt}$  95:5 dio 720 mg de naftalenol (pureza: 94%; rendimiento: 41%).

55      $^{13}\text{C}$ -RMN: 147,2 (s); 118,0 (d); 75,6 (d); 41,1 (t); 39,2 (s); 35,5 (s); 33,9 (t); 31,6 (q); 30,7 (q); 28,3 (q); 24,1 (t);  
20,7 (t); 18,1 (t).

55     ii) 5,5,8a-trimetil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1 (2H)-naftalenona

60     El naftalenol obtenido anteriormente (303 mg; 94% de pureza; 1,47 mmol) se disolvió en acetona (5 ml), se enfrió a 0°C y se trató gota a gota con el reactivo de Jones (2,5 M; 0,70 ml; 1,76 mmol). Tras agitar la suspensión verde durante 15 minutos a 0°, la mezcla de reacción se vertió sobre  $\text{NaOH}$  al 5% y se extrajo con pentano. Se separaron las fases y se volvieron a extraer dos veces con pentano y se lavaron con agua y salmuera, se secaron ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y se evaporaron (310 mg). El producto se destiló de perilla a perilla (temperatura del horno, 90°C/50 Pa) para proporcionar el compuesto deseado (pureza: 95%; rendimiento: 86%).

65      $^{13}\text{C}$ -RMN: 216,1 (s); 149,3 (s); 118,8 (d); 47,8 (s); 40,7 (t); 36,1 (s); 35,2 (t); 33,8 (t); 32,3 (q); 30,2 (q); 26,2 (q);  
20,8 (t); 17,9 (t).

# ES 2 339 594 T3

## Ejemplo 4

### *Preparación de una composición perfumante*

- 5 Se preparó una composición perfumante de tipo almizcleño-floral, para un detergente, mezclando los siguientes ingredientes:

	Ingrediente	Partes en peso
10	Acetato de bencilo	60
	Acetato de carbinol al 10%*	20
15	Acetofenona al 10%*	5
	Aldehído C 10	20
20	Aldehído C 12	60
	Aldehído MNA	80
25	Antranilato de metilo al 10%*	20
	Cashmeran® <sup>1)</sup>	100
	Cetalox® al 10%* <sup>2)</sup>	35
30	Aceite de limón	40
	Citronelol	200
35	Propionato de verdilo <sup>3)</sup>	230
	Dihidromircenol	800
	Aceite esencial de geraniol	40
40	Lilial® <sup>4)</sup>	200
	Neobutenone® <sup>5)</sup>	5
	Óxido de rosa	10
45	Romascone® al 10%* <sup>6)</sup>	25
	Salicilato de hexilo	600
	4-metil-3-decen-5-ol al 10%*	50
	Verdox® <sup>7)</sup>	500
		3100

\* en dipropilenglicol

50 1) 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4-indenona; origen: International Flavors & Fragrances, EE. UU.;

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

55 3) origen: Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza;

4) 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal; origen: Firmenich SA, Suiza;

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

60 6) 2,2-dimetil-6-metileno-1-ciclo-hexanocarboxilato de metilo; origen: Firmenich SA, Suiza;

7) acetato de 2-terc-butil-1-ciclohexilo; origen: International Flavors & Fragrances, EE. UU.

65 La adición de 400 partes en peso de 2 $\alpha$ ,5,5,8 $\alpha\beta$ -tetrametil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona a la composición perfumante descrita anteriormente impartió a esta una fuerte connotación pulverulenta de ionona, proporcionando así una fragancia con un volumen y un dulzor notablemente aumentados.

# ES 2 339 594 T3

La adición de 400 partes en peso de 2,5,5,8a-tetrametil-6,7,8,8a-tetrahidro-1(5H)-naftalenona a la composición perfumante descrita anteriormente dio como resultado una fragancia que tenía un claro aspecto de damascona, a pesar del hecho de que no había presente damascona alguna. Además, claramente, las notas florales y leñosas también estaban más pronunciadas.

5

## Ejemplo 5

### *Preparación de una composición perfumante*

10

Se preparó un agua de colonia para hombre mezclando los siguientes ingredientes:

15	Ingredientes	Partes en peso
	Acetato 1-metiletílico de 1-(1,2,3,4,5,6;7,8/3a-octahidro-3,8-dimetil-5-azulenilo)	50
	Acetato de linalilo	380
20	Acetato de estiralilo	50
	Acetato de isobornilo	80
	Aldehído amilcinámico	70
25	Aldehído MNA al 1%*	10
	Artemisa	15
	Aceite esencial de laurel	15
30	Cetalox® <sup>1)</sup>	20
	Cetona de frambuesa al 1%*	20
	Citral	20
35	Limón Sfuma	260
	Citronelol	100
	Aceite esencial de ciprés	30
40	Dihidromircenol	200
	Eugenol	25
	Aceite de hojas de canelo	30
45	Formiato de linalilo al 10%*	70
	Aceite esencial de gálbano al 10%*	20
	Geraniol	240
50	Aceite de geranio	50
	Habanolide® <sup>2)</sup>	200
	Hédione® <sup>3)</sup>	1000
55	Iralia® <sup>4)</sup> Total	120
	Isobutilquinoleína al 10%*	25
	Lavandín grosso	90
60	Lilial® <sup>5)</sup>	55
	Linalol	420
	Lyral® <sup>6)</sup>	50

65

# ES 2 339 594 T3

Ingredientes	Partes en peso
Aceite de mandarina	270
5 Metilantranilato de metilo al 10%*	40
Cristal de espuma	30
10 Aceite de nuez moscada	60
Nirvanol® <sup>7)</sup>	60
Aceite de pachuli	380
15 Aceite esencial de naranja	350
Aceite de romero	15
Terpinol	20
20 Undecalactona gamma al 10%*	10
Vainillina	35
25 Verdox® <sup>8)</sup>	10
2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehido	5
	5000

\* en dipropilenglicol

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

30 2) pentadecanolida; origen: Firmenich SA, Suiza;

3) dihidrojasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Suiza;

34 4) mezcla de isómeros de metiliononas; origen: Firmenich SA, Suiza;

35 5) 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal; origen: Firmenich SA, Suiza;

6) 4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehido; origen: International Flavors & Fragrances, EE. UU.;

40 7) 3,3-dimetil-5-(2;2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-2-ol; origen: Firmenich SA, Suiza;

45 8) acetato de 2-terc-butil-1-ciclohexilo; origen: International Flavors & Fragrances, EE. UU.

La adición de 400 partes en peso de 2 $\alpha$ ,5,5,8a $\beta$ -tetrametil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona al agua de colonia descrita anteriormente exaltó el carácter leñoso de esta. El efecto fue aún más perceptible con la evaporación, durante la cual el olor se hizo cada vez más leñoso y pulverulento.

La adición de 400 partes en peso de 2,5,5,8a-tetrametil-6,7,8,8a-tetrahidro-1(5H)-naftalenona impartió al agua de colonia un carácter más leñoso, pero de naturaleza diferente, más etérea y floral. La nueva fragancia así obtenida también tenía un notable aspecto aéreo.

55

60

65

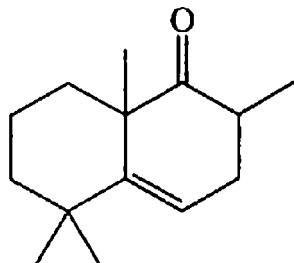
## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula

5

10

15



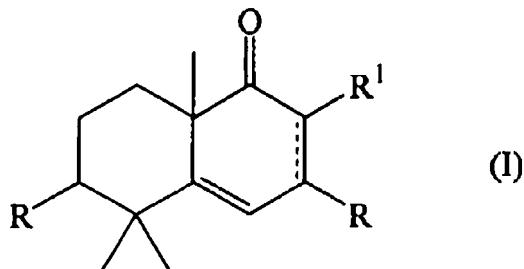
en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de una mezcla de los mismos.

20  
2. Como un compuesto conforme a la reivindicación 1,2 $\alpha$ ,5,5,8 $\alpha\beta$ -tetrametil-3,5,6,7,8,8 $\alpha$ -hexahidro-1(2H)-naftalenona, (2S,8aR)-2,5,5,8a-tetrametil-3,5,6,7,8,8A-hexahidro-1(2H)-naftalenona, (2R,8aS)-2,5,5,8a-tetrametil-3,5,6,7,8,8A-hexahidro-1(2H)-naftalenona, 2 $\alpha$ ,5,5,8aa-tetrametil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona.25  
3. Una composición de perfumería que comprende:

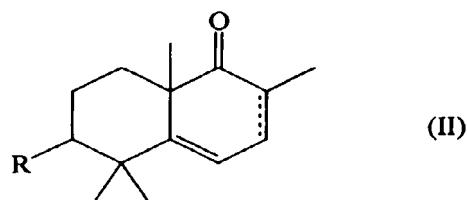
i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de fórmula (I):

30

35

40  
en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de una mezcla de los mismos, y en la que la línea discontinua representa un enlace simple o doble, R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R<sup>1</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;45  
ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo constituido por un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y  
iii) opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.50  
4. Una composición de perfumería conforme a la reivindicación 3 **caracterizada** porque dicho compuesto (I) es de fórmula

55

60  
en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o de una mezcla de los mismos, en la que R y la línea discontinua tienen el significado indicado en la reivindicación 3.65  
5. Una composición de perfumería conforme a la reivindicación 3 **caracterizada** porque dicho compuesto (I) es 2 $\alpha$ ,5,5,8 $\alpha\beta$ -tetrametil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona, (2S,8aR)-2,5,5,8a-tetrametil-3,5,6,7,8,8A-hexahidro-1(2H)-naftalenona, (2R,8aS)-2,5,5,8a-tetrametil-3,5,6,7,8,8A-hexahidro-(2H)-naftalenona, 2 $\alpha$ ,5,5,8aa-tetrametil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona, 2,5,5,8a-tetrametil-6,7,8,8a-tetrahidro-1(5H)-naftalenona, 2 $\alpha$ ,6,5,5,8 $\alpha\beta$ -pentametil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona o 5,5,8a-trimetil-3,5,6,7,8,8a-hexahidro-1(2H)-naftalenona.

# ES 2 339 594 T3

6. Un artículo perfumado que comprende:

- i) como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de fórmula (I), tal como se define en la reivindicación 3;  
y
- 5 ii) una base de un producto de consumo.

7. Un artículo perfumado conforme a la reivindicación 6, **caracterizado** porque la base de un producto de consumo es un detergente sólido o líquido, un suavizante de tejidos, un perfume, una colonia o una loción para después del  
10 afeitado, un jabón perfumado, una sal, una espuma, un aceite o un gel de ducha o de baño, un producto de higiene, un producto para el cuidado capilar, un champú, un producto para el cuidado corporal, un desodorante o un antitranspirante, un ambientador, una preparación cosmética, un eliminador de olores para tejidos, un agua para planchado, un papel, una toallita o una lejía.

15 8. El uso de un ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula (I), tal como se define en la reivindicación 3.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65