

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 923 861**

51 Int. Cl.:

C07C 45/69	(2006.01) C07C 47/225	(2006.01)
C07C 47/225	(2006.01) C07C 47/11	(2006.01)
C07C 47/11	(2006.01) A61K 8/33	(2006.01)
A61K 8/33	(2006.01) C11B 9/00	(2006.01)
C11B 9/00	(2006.01) A61Q 13/00	(2006.01)
A61Q 13/00	(2006.01) C11D 3/20	(2006.01)
C11D 3/20	(2006.01) C11D 3/50	(2006.01)
C11D 3/50	(2006.01) C07C 17/25	(2006.01)
C07C 17/25	(2006.01)	
C07C 45/69	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2018** **PCT/EP2018/059780**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.10.2018** **WO18192923**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2018** **E 18716644 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2022** **EP 3612510**

54 Título: **Alquilación alfa del aldehído con una olefina policíclica**

30 Prioridad:

18.04.2017 US 201762486695 P
04.05.2017 EP 17169442

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
03.10.2022

73 Titular/es:

FIRMENICH SA (100.0%)
7, Rue de la Bergère
1242 Satigny, CH

72 Inventor/es:

QUINTAINE, JULIE y
MACMILLAN, DAVID W. C.

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 923 861 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

Alquilación alfa del aldehído con una olefina policíclica

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere al campo de la síntesis orgánica y, más concretamente, a la alquilación alfa de un aldehído con una olefina policíclica tensada, seguida de una etapa de apertura de anillo para proporcionar un compuesto de fórmula (I). La composición de materia obtenible por dicho procedimiento, el uso de dicha composición de materia y una composición perfumante o un producto de consumo perfumante que comprenda dicha composición de materia son también parte de la presente invención.

Antecedentes de la técnica

- 10 Los procedimientos de una sola etapa son muy apreciados en la síntesis orgánica, dado que conducen a la formación de estructuras químicas complejas a partir de materiales simples. Por ejemplo, la alquilación de un aldehído con una olefina policíclica seguida de una etapa de apertura del anillo proporciona un compuesto de fórmula (I). Dicho procedimiento permite evitar un procedimiento de varias etapas hacia el compuesto de fórmula (I).

- 15 Hasta donde sabemos, dicho procedimiento de adición/abertura de anillos ha sido reportado en Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Académie des Sciences 1967, 525 y en Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences 1970, 63. Sin embargo, la adición radical de un aldehído lineal sobre el β -pineno proporciona una mezcla de una cetona y 3-(4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-alkilpropanal. Cuando se utiliza el propanal como aldehído, sólo se ha aislado un 14,38% de 3-(4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal.

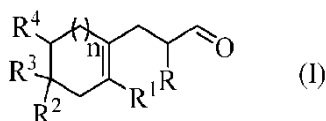
- 20 Por lo tanto, existe la necesidad de mejorar las condiciones de reacción de la alquilación alfa de un aldehído con una olefina policíclica tensa seguida de una etapa de apertura del anillo para favorecer la formación del compuesto de fórmula (I).

- 25 La presente invención proporciona una solución al problema anterior al llevar a cabo dicha alquilación alfa de un aldehído lineal con una olefina policíclica en presencia de un catalizador fotorreductor, un donante de transferencia de átomos de hidrógeno, una amina secundaria y luz. La alquilación de un aldehído mediante el uso de una amina secundaria y un catalizador fotorreductor ha sido reportada en Journal of American Chemical Society 2014, 136, 6859. Sin embargo, en las condiciones descritas se observa la alquilación beta. Hasta donde sabemos, nunca se ha informado de este procedimiento.

Sumario de la invención

- 30 La invención se refiere a un procedimiento novedoso que proporciona un compuesto de fórmula (I) a través de la alquilación alfa de un aldehído con una olefina policíclica seguida de una etapa de apertura de anillo que permite evitar un procedimiento de varias etapas mientras se favorece la formación del compuesto de fórmula (I).

De este modo, un primer objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula

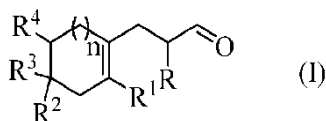


- 35 en forma de cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos y en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C_{1-8} ; R_1, R^2, R^3 y R^4 representan, cuando se toman por separado, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado C_{3-4} ; o R^2 y R^3 , cuando se toman juntos, representan un grupo alkanediilo lineal, ramificado o cíclico C_{4-10} y n es 1 o 2;

- 40 que comprende la etapa de alquilación alfa de un aldehído de fórmula $R-CH_2-CHO$, en la que R tiene el mismo significado que el anterior, en la que el compuesto olefínico es un compuesto bicíclico o tricíclico fusionado o puenteado con un grupo metileno en alfa de una unión de anillos; dicha etapa se lleva a cabo en presencia de un catalizador fotorreductor, un donante de transferencia de átomos de hidrógeno, una amina secundaria y luz.

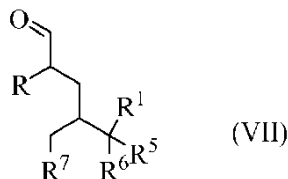
Un segundo objeto de la presente invención es una composición de materia que comprende:

a) un compuesto de fórmula



en forma de uno de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos y en el que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₈; R¹, R², R³ y R⁴ representan, cuando se toman por separado, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄ o R² y R³, cuando se toman juntos, representan un grupo alkanediilo lineal, ramificado o cíclico C₄₋₁₀ y n es 1 o 2; y

b) un compuesto de fórmula



en forma de cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; y en el que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₈; R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄; y R⁵, R⁶ y R⁷ se toman juntos y representan un alqueno lineal, ramificado o alicíclico C₄₋₁₂.

Un tercer objeto de la presente invención es un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades de olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, cuyo procedimiento comprende añadir a dicha composición o artículo una cantidad efectiva de una composición de materia como se ha definido anteriormente.

Otro objeto de la presente invención es el uso como ingrediente perfumante de una composición de materia como se ha definido anteriormente.

Otro objeto de la presente invención es una composición perfumante que comprende

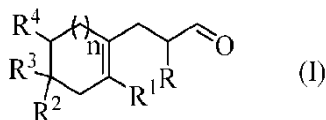
- i) al menos una composición de materia como se ha definido anteriormente;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un portador de perfumería y una base de perfumería; y
- iii) opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

Un último objeto de la presente invención es un producto de consumo perfumado que comprende al menos una composición de materia o una composición perfumante como la definida anteriormente.

Descripción de la invención

Ahora se ha descubierto que el compuesto de fórmula (I) se puede producir de manera ventajosa por medio de la alquilación alfa de un aldehído con una olefina policíclica tensada, seguida de una etapa de apertura del anillo. Dicho procedimiento permite evitar la formación del producto secundario cetona.

Un primer objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula



en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos y en el que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₈; R¹, R², R³ y R⁴ representan, cuando se toman por separado, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄; o R² y R³, cuando se toman juntos, representan un grupo alkanediilo lineal, ramificado o cíclico C₄₋₁₀ y n es 1 o 2;

que comprende la etapa de alquilación alfa de un aldehído de fórmula R-CH₂-CHO, en la que R tiene el mismo significado que el anterior, en la que el compuesto olefínico es un compuesto bicíclico o tricíclico fusionado o puenteado con un grupo metileno en alfa de una unión de anillos;

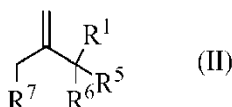
dicha etapa se lleva a cabo en presencia de un catalizador fotorreductor, un donante de transferencia de átomos de hidrógeno, una amina secundaria y luz.

Dicha alquilación va seguida de una apertura del anillo.

- Por propósitos de la claridad, por la expresión "cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos", o similares, se entiende el significado normal que entiende un experto en la técnica, es decir, que el compuesto de fórmula (I) puede ser un enantiómero puro o un diastereoisómero puro. En otras palabras, el compuesto de fórmula (I) puede poseer varios estereocentros y cada uno de dichos estereocentros puede tener dos estereoquímicas diferentes (por ejemplo, R o S). El compuesto de fórmula (I) puede incluso estar en forma de un enantiómero puro o en forma de una mezcla de enantiómeros o diastereoisómeros. El compuesto de fórmula (I) puede estar en forma racémica o escalémica. Por lo tanto, el compuesto de fórmula (I) puede ser uno de los estereoisómeros o en forma de una composición de materia que comprenda, o consista en, varios estereoisómeros.
- Por la expresión " R^2 y R^3 ", cuando se toman juntos, representan un grupo alkanediilo lineal, ramificado o cíclico C_{4-10} ", o similar, se entiende el significado normal en el arte; es decir, el compuesto de fórmula (I) es un compuesto bicíclico. En otras palabras, R^2 y R^3 cuando se toman juntos, representan un grupo alquilo divalente.
- Por el término "compuesto bicíclico o tricíclico fusionado o puentado" o similar, se entiende el significado normal en la técnica, es decir, para el compuesto bicíclico fusionado, el compuesto comprende dos anillos que comparten dos átomos adyacentes; por ejemplo, la decalina y para el compuesto bicíclico puentado, el compuesto comprende dos anillos que comparten al menos tres átomos, por ejemplo, el norbornano siempre que el compuesto bicíclico o tricíclico fusionado o puentado no comprenda un anillo ciclopropilo fusionado.
- Por el término "metileno" o similar, se entiende el significado normal en el arte, es decir, un grupo CH_2 unido a un carbono del ciclo por un doble enlace. En otras palabras, el compuesto de olefina tiene un doble enlace exo terminal.
- Por el término "amina secundaria", se entiende el significado normal en la técnica, es decir, el átomo de nitrógeno está sustituido por un átomo de hidrógeno y dos grupos diferentes al átomo de hidrógeno.
- Por propósitos de claridad, por el término "catalizador fotorreductor" se entiende el significado normal en la técnica, es decir, un catalizador que absorbe la luz para acelerar una reacción química por medio de la activación de sustratos orgánicos a través de un procedimiento de transferencia de un solo electrón.
- Por propósitos de claridad, por la expresión "donante de transferencia de átomos de hidrógeno", se entiende el significado normal en la técnica, es decir, un compuesto capaz de proporcionar un radical libre de hidrógeno. La transferencia de átomos de hidrógeno también se denomina HAT.
- De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores, R puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C_{1-8} . Preferentemente, R puede ser un grupo alquilo lineal C_{1-3} ; es decir, el aldehído se puede seleccionar del grupo formado por propanal, butanal y pentanal. Preferentemente, R puede ser un grupo metilo o etilo; es decir, el aldehído se puede seleccionar del grupo formado por el propanal y el butanal. Aún más preferentemente, R puede ser un grupo metilo; es decir, el aldehído puede ser propanal.
- De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C_{1-2} o un grupo alquilo lineal o ramificado C_{3-4} . Preferentemente, R^1 puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo. Aún más preferentemente, R^1 puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.
- De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C_{1-2} o un grupo alquilo lineal o ramificado C_{3-4} . Preferentemente, R^2 puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C_{1-2} o un grupo alquilo lineal o ramificado C_3 . Aún más preferentemente, R^2 puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo isopropilo.
- De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C_{1-2} o un grupo alquilo lineal o ramificado C_{3-4} . Preferentemente, R^3 puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C_{1-2} o un grupo alquilo lineal o ramificado C_3 . Preferentemente, R^3 puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C_{1-2} . Aún más preferentemente, R^3 puede ser un átomo de hidrógeno.
- De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C_{1-2} o un grupo alquilo lineal o ramificado C_{3-4} . Preferentemente, R^4 puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C_{1-2} o un grupo alquilo lineal o ramificado C_3 . Aún más preferentemente, R^4 puede ser un átomo de hidrógeno.
- De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R^2 y R^3 , cuando se toman juntos, representan un grupo alkanediilo lineal, ramificado o cíclico C_{4-10} . Preferentemente, R^2 y R^3 , cuando se toman juntos, pueden representar un ser un grupo alcanodiilo lineal, cíclico o ramificado C_{6-9} . Aún más preferentemente, R^2 y R^3 , cuando se toman juntos, pueden ser un grupo alcanodiilo ramificado C_{6-9} . Aún más preferentemente, R^2 y R^3 , cuando se toman juntos, pueden ser 2-metilhept-3,6-dilo.
- De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, n puede ser 1 o 2. Preferentemente n puede ser 1.
- De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, el compuesto de fórmula (I) se selecciona del grupo que

consiste en 3-(4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal y 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, la olefina puede ser un compuesto de fórmula



- 5 en forma de cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; y en el que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄ y R⁵, R⁶ y R⁷ se toman juntos y representan un alqueno lineal, ramificado o alicíclico C₄₋₁₂.

Por la expresión "R⁵, R⁶ y R⁷ cuando se toman juntos, representan un alkanetriyl lineal, ramificado o alicíclico C₄₋₁₂", o similar, se entiende el significado normal en el arte; es decir, el compuesto de fórmula (II) es un compuesto bicíclico o tricíclico. En otras palabras, R⁵, R⁶ y R⁷ cuando se toman juntos, representan un grupo alquilo trivalente.

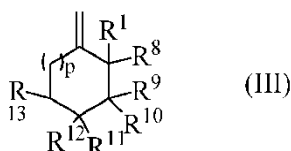
- 10 De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, el compuesto de fórmula (II) no comprende un anillo de ciclopropilo fusionado.

- De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R⁵, R⁶ y R⁷ se toman juntos y representan un alkanetriyl lineal, ramificado o alicíclico C₄₋₁₂. Preferentemente, R⁵, R⁶ y R⁷ se toman juntos y representan un alqueno lineal, ramificado o alicíclico C₄₋₁₂ siempre que el compuesto de fórmula (II) no comprenda un anillo de ciclopropilo fusionado.
- 15 Preferentemente, R⁵, R⁶ y R⁷ se toman juntos y representan un grupo alkanetílico ramificado o alicíclico C₄₋₁₁. Aún más preferentemente, R⁵, R⁶ y R⁷ se toman juntos y representan un grupo alkanetriyl ramificado C₄₋₆. Aún más preferentemente, R⁵, R⁶ y R⁷ se toman juntos y representan un grupo alkanetriyl ramificado C₄₋₆ siempre que el compuesto de fórmula (II) no comprenda un anillo de ciclopropilo fusionado.

- 20 De acuerdo con cualquiera de las realizaciones de la invención, e independientemente de los aspectos específicos, el compuesto (I), así como el compuesto (II), pueden estar en forma de racemato o en forma de cualquiera de sus estereoisómeros o mezcla de los mismos. Por propósitos de claridad, el término estereoisómero se refiere a cualquier diastereómero o enantiómero.

- En efecto, el compuesto (I) o (II) puede tener varios centros estereogénicos que pueden tener una estereoquímica diferente (es decir, cuando están presentes dos centros estereogénicos, el compuesto (I) o (II) puede tener una configuración (R,R) o (R,S)). Cada uno de dichos centros estereogénicos puede estar en una configuración relativa o absoluta R o S o una mezcla de las mismas o, en otras palabras, dicho compuesto de fórmula (I) o (II) puede estar en forma de enantiómero o distereoisómero puro, o en forma de mezcla de estereoisómeros.
- 25

De acuerdo con una realización particular, la olefina puede ser un compuesto de fórmula

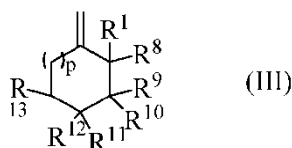


- 30 en forma de uno de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; y en el que p es 0 o 1; R¹, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ representan, cuando se toman por separado, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₅; o R⁸ y R⁹ representan, cuando se toman juntos, un grupo alkanediilo lineal C₂ o un grupo alkanediilo lineal o ramificado C₃₋₄; o R⁸ y R¹¹ representan, cuando se toman juntos, un grupo alkanediilo lineal C₁₋₂ o un grupo alkanediilo lineal o ramificado C₃₋₄; o R⁸ y R¹³ representan, cuando se toman juntos, un grupo alkanediilo lineal C₁₋₂ o un grupo alkanediilo lineal o ramificado C₃₋₄; o R⁸, R¹¹ y R¹² representan, cuando se toman juntos, un grupo alkanetriilo lineal o ramificado C₃₋₁₀; siempre que R⁸ y R⁹ o R⁸ y R¹¹ o R⁸ y R¹³ o R⁸, R¹¹ y R¹² se tomen juntos.
- 35

- Con la expresión "R⁸ y R⁹ representan, cuando se toman juntos, un grupo alkanediilo lineal C₂ o un grupo alkanediilo lineal o ramificado C₃₋₄" se quiere decir que R⁸ y R⁹ no representan, cuando se toman juntos, un 1,1-metanodiilo o un 1,1-metanodiilo sustituido.
- 40

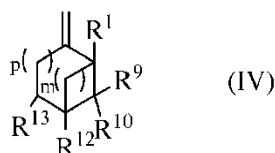
Por la expresión "siempre que R⁸ y R⁹ o R⁸ y R¹¹ o R⁸ y R¹³ o R⁸, R¹¹ y R¹² se tomen juntos" o similar, se entiende el significado normal en la técnica; es decir, que el compuesto de fórmula (III) es un compuesto bicíclico o tricíclico en el que el grupo metileno está en posición alfa de una unión de anillos siempre que el compuesto de fórmula (III) no comprenda un anillo de ciclopropilo fusionado.

De acuerdo con una realización particular, la olefina puede ser un compuesto de fórmula



en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; y en el que p es 0 o 1; R¹, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ representan, cuando se toman por separado, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₅; o R⁸ y R¹¹ representan, cuando se toman juntos, un grupo alquenediilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquenediilo lineal o ramificado C₃₋₄; o R⁸ y R¹³ representan, cuando se toman juntos, un grupo alquenediilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquenediilo lineal o ramificado C₃₋₄; o R⁸, R¹¹ y R¹² representan, cuando se toman juntos, un grupo alquenediilo lineal o ramificado C₃₋₁₀; siempre que R⁸ y R¹¹ o R⁸ y R¹³ o R⁸, R¹¹ y R¹² se tomen juntos.

De acuerdo con una realización particular, la olefina puede ser un compuesto de fórmula



en forma de cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; y en el que p es un número entero entre 0 y 1; m es 1 o 2; y R¹, R⁹, R¹⁰, R¹² y R¹³ representan, cuando se toman por separado, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un alquilo lineal o ramificado C₃₋₅.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R⁹ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₅. Preferentemente, R⁹ puede representar un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄. Aún más preferentemente, R⁹ puede representar un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R¹⁰ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₅. Preferentemente, R¹⁰ puede representar un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄. Preferentemente, R¹⁰ puede representar un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo isopropilo. Aún más preferentemente, R¹⁰ puede representar un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R¹¹ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₅. Preferentemente, R¹¹ puede representar un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄. Preferentemente, R¹¹ puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Aún más preferentemente, R¹¹ puede representar un átomo de hidrógeno.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R¹² representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₅. Preferentemente, R¹² puede representar un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄. Preferentemente, R¹² puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Aún más preferentemente, R¹² puede representar un átomo de hidrógeno.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R¹³ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₅. Preferentemente, R¹³ puede representar un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄. Aún más preferentemente, R¹³ puede representar un átomo de hidrógeno.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R⁸ y R⁹ representan, cuando se toman juntos, un grupo alkanediilo lineal C₂ o un grupo alkanediilo lineal o ramificado C₃₋₄. R⁸ y R⁹ no representan, cuando se toman juntos, un 1,1-metanodiilo o un 1,1-metanodiilo sustituido.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R⁸ y R¹¹ representan, cuando se toman juntos, un grupo alkanediilo lineal C₁₋₂ o un grupo alkanediilo lineal o ramificado C₃₋₄. Preferentemente, R⁸ y R¹¹ pueden representar, cuando se toman juntos, un grupo metanodiilo o un propano-2,2-diilo.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R⁸ y R¹³ representan, cuando se toman juntos, un grupo alkanediilo lineal C₁₋₂ o un grupo alkanediilo lineal o ramificado C₃₋₄. Preferentemente, R⁸ y R¹³ pueden representar, cuando se toman juntos, un grupo metanodiilo o un propano-2,2-diilo.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, R⁸, R¹¹ y R¹² representan, cuando se toman juntos, un grupo alkanetriilo lineal o ramificado C₃₋₁₀. Preferentemente, R⁸, R¹¹ y R¹² pueden representar, cuando se toman juntos, un grupo alkanetriilo ramificado C₇₋₉.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, p es un número entero entre 0 y 1. Preferentemente p es 1.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, m es 1 o 2. Preferentemente, m es 1.

5 Ejemplos no limitantes de olefinas pueden incluir el β -pineno y el β -cedreno. Dicha olefina puede estar en una forma racémica o en una forma enriquecida enantioméricamente o en una forma enantioméricamente pura. Preferentemente, la olefina puede ser (-)- β -pineno.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, la olefina se puede añadir al medio de reacción del procedimiento de la invención en una amplia gama de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, se pueden
10 citar como valores de concentración de olefinas los que van desde aproximadamente 1 mol equivalente a aproximadamente 8 mol equivalentes, en relación con la cantidad del aldehído, preferentemente desde aproximadamente 1,2 mol equivalentes a aproximadamente 6 mol equivalentes, en relación con la cantidad del aldehído, 1,8 mol equivalentes a aproximadamente 3,5 mol equivalentes, en relación con la cantidad del aldehído. La concentración óptima de la olefina dependerá, como sabe el experto en la técnica, de la naturaleza de esta
15 última, de la naturaleza del aldehído, del donante de transferencia de átomos de hidrógeno, del catalizador fotorreductor y/o de la amina secundaria, de la temperatura de reacción así como del tiempo de reacción deseado.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, el catalizador fotorreductor puede ser un fotocatalizador orgánico, o un complejo de iridio o de rutenio, preferentemente, un complejo de iridio.

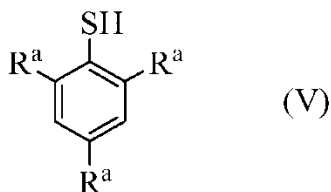
De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, el catalizador fotorreductor puede tener un potencial redox de al menos 0,8V frente a SCE.

De acuerdo con una realización particular, los ejemplos no limitantes de catalizador fotorreductor adecuado pueden
20 incluir [4,4'-Bis(1,1-dimetiletil)-2,2'-bipiridina-N1,N1']bis[3,5-difluoro-2-[5-(trifluorometil)-2-piridinil-N]fenil-C]hexafluorofosfato de iridio^(III) (correspondiente a $\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$), [4,4'-Bis(1,1-dimetiletil)-2,2'-bipiridina- $\kappa\text{N1},\kappa\text{N1}'$]bis[3,5-difluoro-2-[5-(metil)-2-piridinil- κN]fenil- κC] Iridio^(III) hexafluorofosfato (correspondiente a $\text{Ir}(\text{dF}(\text{Me})\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$), hexafluorofosfato de [4,4'-Bis(1,1-dimetiletil)-2,2'-bipiridina- $\kappa\text{N1},\kappa\text{N1}'$]bis[3,5-difluoro-2-[2-
25 piridinil- κN]fenil- κC]Iridio^(III) (correspondiente a $\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$) o [4,4'-Bis(1,1-dimetiletil)-2,2'-bipiridina- $\kappa\text{N1},\kappa\text{N1}'$]bis[3-fluoro-5-trifluorometil-2-[5-(trifluorometil)-2-piridinil- κN]fenil- κC]Iridio^(III) hexafluorofosfato (correspondiente a $\text{Ir}(\text{FCF}_3(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$). Preferentemente, el catalizador fotorreductor puede ser [4,4'-Bis(1,1-dimetiletil)-2,2'-bipiridina- $\kappa\text{N1},\kappa\text{N1}'$]bis[3,5-difluoro-2-[5-(trifluorometil)-2-piridinil- κN]fenil- κC]Iridio^(III) hexafluorofosfato.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, el catalizador fotorreductor se puede añadir al medio de
30 reacción del procedimiento de la invención en una amplia gama de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, se pueden citar como valores de concentración del catalizador fotorreductor los que van de aproximadamente 0,01 mol% a aproximadamente 10 mol%, en relación con la cantidad del aldehído, preferentemente de aproximadamente 0,05 mol% a aproximadamente 5 mol%, en relación con la cantidad del aldehído, incluso más preferentemente, de
35 aproximadamente 0,1 mol% a aproximadamente 1 mol%, en relación con la cantidad del aldehído. La concentración óptima del catalizador dependerá, como sabe el experto en la técnica, de la naturaleza de este último, de la naturaleza del aldehído, de la olefina, del donante de transferencia de átomos de hidrógeno y/o de la amina secundaria, de la temperatura de reacción así como del tiempo de reacción deseado.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, el donante de transferencia de átomos de hidrógeno
40 puede ser cualquier donante de transferencia de átomos de hidrógeno utilizado en la química de radicales, tal como los compuestos de hidruros metálicos tales como los derivados de estaño, silicio, azufre, selenio, boro o fósforo o compuestos orgánicos tales como el malonitrilo.

De acuerdo con una realización particular, el donante de transferencia de átomos de hidrógeno es un derivado de azufre. Preferentemente, el donante de transferencia de átomos de hidrógeno es un tiofenol de fórmula

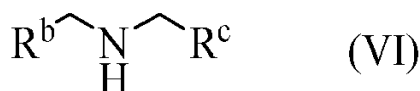


45 en el que cada R^a representa, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal C_{1-2} , un grupo alquilo lineal o ramificado C_{3-4} , un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno a cinco átomos de halógeno y/o grupos alquilo o alcoxilo C_{1-4} o un grupo sililo trisustituido con grupos alquilo C_{1-4} o un grupo arilo; siempre que como máximo dos grupos R^a representen un átomo de hidrógeno. Preferentemente, el
50 tiofenol se puede seleccionar del grupo formado por el 2,4,6-trimetilbencetol, el 2,4,6-tri-iso-propilbencetol, el 2,6-dimetilbencetol, el 2,6-di-*terc*-butil-4-metilbencetol, el 2,6-diisopropilbencetol, el 2,4,6-tri-*terc*-butilbencetol, el 4-*terc*-

butilbencetol y el 4-fluorobencetol. Preferentemente, el tiofenol se puede seleccionar del grupo formado por el 2,4,6-trimetilbencetol, el 2,4,6-tri-iso-propilbencetol, el 2,6-dimetilbencetol, el 2,4,6-tri-*tert*-butilbencetol, el 4-*tert*-butilbencetol y el 4-fluorobencetol. Preferentemente, el tiofenol se puede seleccionar del grupo formado por 2,6-dimetilbencetol, 2,4,6-trimetilbencetol, 2,6-di-*tert*-butil-4-metilbencetol, 2,6-diisopropilbencetol, 2,4,6-tri-*iso*-propilbencetol y 2,4,6-tri-*tert*-butilbencetol. Incluso más preferentemente, el tiofenol puede ser 2,4,6-tri-*iso*-propilbencetol o 2,4,6-tri-*tert*-butilbencetol.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, el tiofenol se puede añadir al medio de reacción del procedimiento de la invención en una amplia gama de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, se pueden citar como valores de concentración de tiofenol los que van desde aproximadamente 0,5 mol% a aproximadamente 20 mol%, en relación con la cantidad del aldehído, preferentemente desde aproximadamente 1 mol% a aproximadamente 10 mol%, en relación con la cantidad del aldehído. La concentración óptima del tiofenol dependerá, como sabe el experto en la técnica, de la naturaleza de este último, de la naturaleza del aldehído, de la olefina, del catalizador fotorreductor y/o de la amina secundaria, de la temperatura de reacción así como del tiempo de reacción deseado.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, la amina secundaria puede ser una amina cíclica o acíclica opcionalmente sustituida por uno a tres átomos de halógeno o un grupo ácido o éster. Preferentemente, la amina secundaria puede ser de fórmula



en la que R^b y R^c representan, cuando se toman por separado, independientemente uno del otro, un grupo alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido por uno a tres átomos de halógeno; o R^b y R^c representan, cuando se toman juntos, un grupo alkanodiilo lineal C_{2-4} opcionalmente sustituido por un éster o un grupo ácido. Dicha amina secundaria puede estar en forma de sal de amonio. Preferentemente, la amina secundaria se puede seleccionar del grupo formado por 2-(bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)((trimetilsilil)oxi)pirrolidina, 2,2,2-trifluoro-N-metiletano-1-amina, 2,2,2-trifluoro-N-metiletano-1-amina, 2,2,2-trifluoro-N-metiletano-1-amina, cloruro de 2,2,2-trifluoro-N-metiletano-1-amina, bis(2-cloroetil)amina, cloruro de bis(2-cloroetil)aminio, dimetilamina y cloruro de dimetilamonio. Preferentemente, la amina secundaria se puede seleccionar del grupo formado por 2-(bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)((trimetilsilil)oxi)pirrolidina, 2,2,2-trifluoro-N-metiletan-1-amina, cloruro de 2,2,2-trifluoro-N-metiletan-1-aminio, bis(2-cloroetil)amina, cloruro de bis(2-cloroetil)aminio, dimetilamina y cloruro de dimetilamonio. Aún más preferentemente, la amina secundaria puede ser la 2,2,2-trifluoro-N-metiletano-1-amina o la 2,2,2-trifluoro-N-metiletano-1-amina. Aún más preferentemente, la amina secundaria puede ser 2,2,2-trifluoro-N-metiletano-1-amina. La amina secundaria puede estar también en forma de sal.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, la amina secundaria se puede añadir al medio de reacción del procedimiento de la invención en una amplia gama de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, se pueden citar como valores de concentración de amina secundaria los que van desde aproximadamente 0,5 mol% a aproximadamente 20 mol%, en relación con la cantidad del aldehído, preferentemente desde aproximadamente 5 mol% a aproximadamente 15 mol%, en relación con la cantidad del aldehído. La concentración óptima de la amina secundaria dependerá, como sabe el experto en la técnica, de la naturaleza de esta última, de la naturaleza del aldehído, de la olefina, del catalizador fotorreductor y/o del donante de transferencia de átomos de hidrógeno, de la temperatura de reacción así como del tiempo de reacción deseado.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, la luz puede tener una longitud de onda comprendida en el intervalo entre 250 nm y 800 nm. Preferentemente, la luz puede ser luz visible UV. Dicha luz puede ser generada por una lámpara LED o una tira LED.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, el procedimiento de la invención se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de un ácido inorgánico u orgánico tal como el ácido clorhídrico, el ácido trifluoroacético o el ácido para tolueno sulfónico.

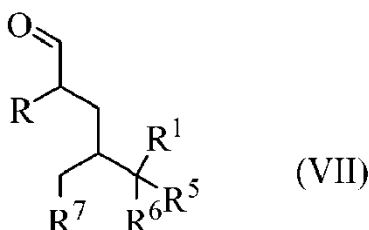
La reacción se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un disolvente. Cuando se requiere o se utiliza un disolvente por razones prácticas, entonces cualquier corriente de disolvente en dicho tipo de reacción se puede utilizar para los fines de la invención. Se prefieren los disolventes con alta constante dieléctrica. Ejemplos no limitantes de disolventes incluyen DMSO, DMPU, DMF, DMA, NMP, acetonitrilo, DME, metil tetrahidrofurano o mezclas de ellos. La elección del disolvente es función de la naturaleza de los sustratos y/o del catalizador y el experto en la técnica es capaz de seleccionar el disolvente más adecuado en cada caso para optimizar la reacción.

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo comprendido entre 0 °C y 50 °C, más. Preferentemente, el procedimiento de la invención se puede llevar a cabo a temperatura ambiente; es decir, alrededor de 25°C. Por supuesto, un experto en la técnica también puede seleccionar la temperatura preferente en función del punto de fusión y ebullición de los productos de partida y finales, así como del tiempo de reacción o conversión deseado.

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en condiciones discontinuas o continuas.

Sorprendentemente, el procedimiento de la invención permite evitar la formación del producto lateral cetona también conocido como cetona Kharasch que se forma en un procedimiento radical estándar. En otras palabras, el procedimiento de la invención proporciona un compuesto o una mezcla de compuestos libres de cetona de fórmula (I), se podría dividir en varias etapas; es decir, la reacción de la amina secundaria con el aldehído formando una enamina, luego la formación de un radical enamino, la adición del compuesto de olefina con dicho radical, la apertura del ciclo colado y finalmente el atrapamiento del radical con el donante de transferencia de átomos de hidrógeno. Sin embargo, una parte de la especie intermedia radical puede quedar parcialmente atrapada antes de la etapa de apertura del anillo de este procedimiento, para dar lugar a la formación de un producto secundario además del compuesto de fórmula (I).

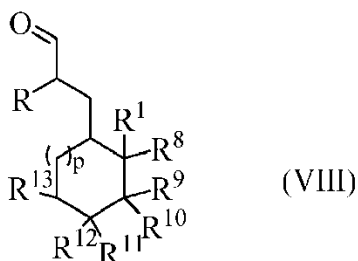
De este modo, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, el procedimiento de la invención puede proporcionar, además, el compuesto de fórmula (I), un producto secundario de fórmula



en forma de cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; y en el que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₈; R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄; y R⁵, R⁶ y R⁷ se toman juntos y representan un alkanetriyl lineal, ramificado o alicíclico C₄₋₁₂.

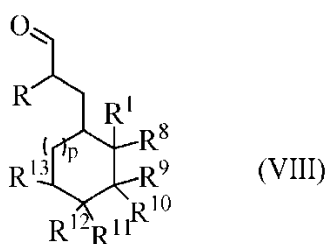
De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, el compuesto de fórmula (VII) no comprende un anillo de ciclopropilo fusionado.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, el producto secundario puede ser un compuesto de fórmula



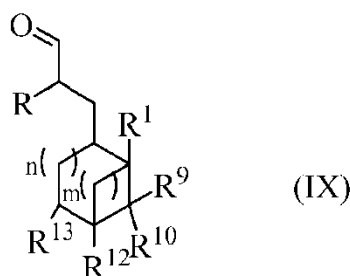
en forma de cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; y en el que p es 0 o 1; R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₈; R¹, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ representan, cuando se toman por separado, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal C₃₋₅; o R⁸ y R⁹ representan, cuando se toman juntos, un grupo alquenediilo lineal C₂ o un grupo alquenediilo lineal o ramificado C₃₋₄; o R⁸ y R¹¹ representan, cuando se toman juntos, un grupo alquenediilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquenediilo lineal o ramificado C₃₋₄; o R⁸ y R¹³ representan, cuando se toman juntos, un grupo alkanediilo lineal C₁₋₂ o un grupo alkanediilo lineal o ramificado C₃₋₄; o R⁸, R¹¹ y R¹² representan, cuando se toman juntos, un grupo alkanetriilo lineal o ramificado C₃₋₁₀; siempre que R⁸ y R⁹ o R⁸ y R¹¹ o R⁸ y R¹³ o R⁸, R¹¹ y R¹² se tomen juntos. Cuando R⁸ y R⁹ se toman juntos, el anillo tiene que ser diferente a un anillo de ciclopropilo.

De acuerdo con una realización particular, el producto secundario puede ser un compuesto de fórmula



en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; y en el que p es 0 o 1; R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₈; R¹, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ representan, cuando se toman por separado, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal C₃₋₅; o R⁸ y R¹¹ representan, cuando se toman juntos, un grupo alquenodiilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquenodiilo lineal o ramificado C₃₋₄; o R⁸ y R¹³ representan, cuando se toman juntos, un grupo alquenodiilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquenodiilo lineal o ramificado C₃₋₄; o R⁸, R¹¹ y R¹² representan, cuando se toman juntos, un grupo alquenodiilo lineal o ramificado C₃₋₁₀; siempre que R⁸ y R¹¹ o R⁸ y R¹³ o R⁸, R¹¹ y R¹² se tomen juntos.

De acuerdo con una realización particular, el producto secundario puede ser un compuesto de fórmula



en forma de uno de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; y en el que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₈; n es un número entero entre 0 y 1; m es 1 o 2; R¹, R⁹, R¹⁰, R¹² y R¹³ representan, cuando se toman por separado, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un alquilo lineal o ramificado C₃₋₅.

Ejemplos no limitantes de producto secundario pueden incluir 3-(6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-il)-2-metilpropanal, y 3-((1S,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-il)-2-metilpropanal.

Así pues, otro objeto de la presente invención es una composición de materia que comprende el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (VII). Preferentemente, la composición de materia comprende el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (VIII). Aún más preferentemente, la composición de materia comprende el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (IX). Aún más preferentemente, la composición de materia comprende 3-(6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptano-2-il)-2-metilpropanal y 3-(4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal. Aún más preferentemente, la composición de materia comprende 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal y 3-((1S,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptano-2-il)-2-metilpropanal. Dicha composición se puede utilizar como ingrediente de perfumería, por ejemplo para impartir notas de olor del tipo lirio del valle con connotación de melocotón blanco.

Dicha composición de materia obtenible por medio del procedimiento de la invención comprende el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (VII) o de fórmula (VIII) o de fórmula (IX) generados a partir del mismo material de partida.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, la composición de materia comprende de 0,1% en peso a 50% en peso de compuesto de fórmula (VII), en relación con el peso total de la composición. Preferentemente, la composición de materia puede comprender de 0,5% en peso a 30% en peso de compuesto de fórmula (VII), en relación con el peso total de la composición. Aún más preferentemente, la composición de materia puede comprender de 0,5% en peso a 20% en peso de compuesto de fórmula (VII), en relación con el peso total de la composición. Aún más preferentemente, la composición de materia puede comprender de 0,5% en peso a 10% en peso de compuesto de fórmula (VII), en relación con el peso total de la composición. Aún más preferentemente, la composición de materia puede comprender de 1% en peso a 5% en peso de compuesto de fórmula (VII), en relación con el peso total de la composición. Además, la composición de la materia comprendía menos del 0,1% en peso de cetona de Kharasch. Preferentemente, la composición de la materia no contiene cetona de Kharasch. La presencia de dicha cetona se debe evitar en la composición de la materia, dado que es perjudicial para la nota organoléptica de la misma. Dicha cetona imparte una nota de tipo graso, aceitoso, de nuez y rancio que se percibe incluso a una cantidad muy baja; es decir, incluso a un 0,1% en peso.

Como ejemplo específico de la composición de materia de la invención, se puede citar, una composición que comprende 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal y 3-((1S,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-il)-2-metilpropanal en una proporción molar respectiva de 94:6 que tiene un potente olor a lirio de los valles y acuoso típico del lillal[®] que comprende algunos hesperidios y un giro lactónico de melocotón blanco que es una combinación poco frecuente para los ingredientes de perfumería. Dicha composición de materia se caracteriza por un olor que tiene la dualidad de lirio del valle y notas acuáticas como Lillal[®], que comprende también connotaciones petalinas y aterciopeladas. El isómero 3-((R)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal es menos potente y posee una nota de salida aldehídica-metálica, mientras que el aspecto floral con la dualidad acuosa y de lirio de los valles está menos presente, lo que lo hace menos interesante desde el punto de vista organoléptico. Además, una mezcla que comprende 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal y 3-((R)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal

en una proporción de 1 a 1, que debe corresponder al 3-(4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal desvelado en el documento US 2013/0090390, es menos fuerte y difusivo que la composición de materia de la invención y pierde su frescura y su ciclamen floral volviéndose más graso-aldehídico y metálico.

Cuando se compara el olor de la composición de materia de la invención con el del compuesto del estado de la técnica, es decir, 3-(4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal como se informa en el documento US 2013/0090390 la composición de materia de la invención se distingue por una nota claramente más potente y difusiva que tiene un olor a sandía y un aspecto lactónico característico que recuerda al melocotón blanco y por carecer de la nota aldehídica característica del compuesto o compuestos del arte previo. Además, la composición de materia de la invención, al contrario de la técnica anterior, además de una nota acuosa de lirio de los valles, muestra un olor que se alía con una textura de piel de melocotón tal como aterciopelada y pétrea. Los olores de la composición de materia de la invención también carecen, o no poseen, notas dulces significativas que son características de los compuestos de la técnica anterior. Dichas diferencias hacen que los compuestos de la invención y los de la técnica anterior sean cada uno de ellos adecuados para diferentes usos, es decir, para impartir diferentes impresiones organolépticas.

Como se ha mencionado anteriormente, la invención se refiere al uso de una composición de materia que comprende el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (VII). De este modo, otro objeto de la presente invención es el uso de una composición de materia que comprende el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (VII) como ingrediente perfumante. En otras palabras, se trata de un procedimiento o proceso para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades olfativas de una composición perfumante o de un artículo perfumado o de una superficie, cuyo procedimiento comprende añadir a dicha composición o artículo una cantidad efectiva de al menos un compuesto de fórmula (I) y un compuesto de fórmula (VII) preferentemente de fórmula (VIII), aún más preferentemente de fórmula (IX), por ejemplo para impartir su nota típica.

Se debe entender por "uso de un compuesto de fórmula (I)" en el presente 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 materia de la invención como el 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.

Se entiende por "portador de perfumería" en el presente documento un material prácticamente neutro desde el punto de vista de la perfumería, es decir, que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes. Dicho portador puede ser un líquido o un sólido.

Como portador líquido se puede citar, como ejemplos no limitativos, un sistema emulsionante, es decir, un sistema de disolvente y de tensioactivo, o un disolvente comúnmente utilizado en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de disolventes utilizados habitualmente en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se pueden citar como ejemplos no limitantes, disolventes tales como el butilenglicol o el propilenglicol, el glicerol, el dipropilenglicol y su monoéter, el triacetato de 1,2,3-propanetriilo, el glutarato de dimetilo, el adipato de dimetilo 13-diacetilopropan-2-il acetato, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, alcohol bencílico, 2-(2etoxietoxi)-1-etano, citrato de trietilo o una mezcla de los mismos, que son los más utilizados. Para las composiciones que comprenden tanto un portador de perfumería como una base de perfumería, otros portadores de perfumería adecuados, además de los especificados anteriormente, pueden ser también el etanol, las mezclas de agua/etanol, el limoneno u otros terpenos, las isoparafinas como las conocidas bajo la marca comercial Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres de glicol como los conocidos bajo la marca comercial Dowanol® (origen: Dow Chemical Company), o aceites de ricino hidrogenados como los conocidos bajo la marca comercial Cremophor® RH 40 (origen: BASF).

Por portador sólido se entiende un material al que se puede unir química o físicamente la composición perfumante o algún elemento de la misma. En general, estos portadores sólidos se emplean para estabilizar la composición, o para controlar la tasa de evaporación de las composiciones o de algunos ingredientes. El uso del portador sólido es de uso corriente en la técnica y un experto en la técnica sabe cómo alcanzar el efecto deseado. Sin embargo, a modo de ejemplo no limitativo de portadores sólidos, se pueden citar gomas o polímeros absorbentes o material inorgánico, tales como polímeros porosos, ciclodextrinas, materiales a base de madera, geles orgánicos o inorgánicos, arcillas, talco de yeso o zeolitas.

Como otros ejemplos no limitantes de portadores sólidos, se pueden citar los materiales de encapsulación. Ejemplos de estos materiales pueden ser materiales formadores de pared y plastificantes, como mono, di o trisacáridos,

almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de la celulosa, acetatos de polivinilo, polivinilalcoholes, proteínas o pectinas, o también los materiales citados en textos de referencia como H. Scherz, *Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungs- und Geliermittel in Lebensmitteln*, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996. La encapsulación es un proceso bien conocido por un experto en la técnica, y puede realizarse, por ejemplo, mediante técnicas como el secado por pulverización, la aglomeración o, aún, la extrusión; o consiste en una encapsulación de recubrimiento, incluyendo la coacervación y la técnica de coacervación compleja.

Como ejemplos no limitantes de portadores sólidos, se pueden citar en particular las cápsulas de núcleo-cubierta con resinas de tipo aminoplástico, poliamida, poliéster, poliurea o poliuretano o una mezcla de las mismas (todas dichas resinas son bien conocidas por un experto en la técnica) mediante el uso de técnicas como el procedimiento de separación de fases inducido por polimerización, polimerización interfacial, coacervación o en conjunto (todas dichas técnicas han sido descritas en la técnica anterior), opcionalmente en presencia de un estabilizador polimérico o de un copolímero catiónico.

Las resinas se pueden producir por medio de la policondensación de un aldehído (por ejemplo, formaldehído, 2,2-dimetoxietanal, glioxal, ácido glioxílico o glicolaldehído y mezclas de los mismos) con una amina tal como la urea, la benzoguanamina, el glicolurilo, la melamina, la melamina metilol, la melamina metilada metilol, el guanazol y similares, así como mezclas de los mismos. Alternativamente, se pueden utilizar resinas preformadas de poliaminas alquiladas como las disponibles comercialmente bajo la marca comercial Urac® (origen: Cytec Technology Corp.), Cy mel® (origen: Cytec Technology Corp.), Urecoll® o Luracoll® (origen: BASF).

Otras resinas son las producidas por la policondensación de un poliol, tal como el glicerol, y un poliisocianato, tal como un trímero de diisocianato de hexametileno, un trímero de diisocianato de isoforona o diisocianato de xilileno o un Biuret de diisocianato de hexametileno o un trímero de diisocianato de xileno con trimetilolpropano (conocido con el nombre comercial de Takenate®, origen: Mitsui Chemicals), entre ellos un trímero de diisocianato de xilileno con trimetilolpropano y un Biuret de diisocianato de hexametileno.

Parte de la bibliografía seminal relacionada con la encapsulación de perfumes por policondensación de amino resinas, concretamente resinas con base en melamina con aldehídos incluye representada por artículos tales como los publicados por K. Dietrich *et al.* in *Acta Polymerica*, 1989, vol. 40, págs. 243, 325 y 683, así como 1990, vol. 41, pág. 91. Dichos artículos ya describen los diversos parámetros que afectan a la preparación de dichas microcápsulas de núcleo-cubierta siguiendo procedimientos del arte previo que también se detallan y ejemplifican en la literatura de patentes. El documento US 4'396'670, al Wiggins Teape Group Limited es un ejemplo temprano pertinente de esto último. Desde entonces, muchos otros autores han enriquecido la literatura en este campo y sería imposible abarcar en el presente documento todos los desarrollos publicados, pero el conocimiento general en tecnología de encapsulación es muy significativo. Otras publicaciones más recientes de interés, que revelan usos adecuados de dichas microcápsulas, están representadas, por ejemplo, por el artículo de H.Y.Lee *et al.* en *Journal of Microencapsulation*, 2002, vol. 19, páginas 559 a 569 y la publicación de la patente internacional WO 01/41915 o también el artículo de S. Bône *et al.* en *Chimia*, 2011, vol. 65, páginas 177 a 181.

Se entiende por "base de perfumería" en el presente documento una composición que comprende al menos un co-ingredientes perfumante.

Dicho co-ingredientes perfumante no es de fórmula (I) o de fórmula (VII). Además, por "coingredientes perfumante" se entiende en el presente documento un compuesto que se utiliza en una preparación o composición perfumante para impartir un efecto hedónico. En otras palabras, dicho co-ingredientes, para ser considerado como perfumante, debe ser reconocido por un experto en la técnica como capaz de impartir o modificar de forma positiva o agradable el olor de una composición, y no sólo como poseedor de un olor.

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, pudiendo el experto seleccionarlos en función de sus conocimientos generales y según el uso o la aplicación previstos y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como los alcoholes, las lactonas, los aldehídos, las cetonas, los ésteres, los éteres, los acetatos, los nitrilos, los terpenoides, los compuestos heterocíclicos nitrogenados o sulfurosos y los aceites esenciales, y dichos co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético.

En particular, se pueden citar los co-ingredientes perfumantes que se utilizan comúnmente en las formulaciones de perfumes, tales como:

- Ingredientes aldehídicos: decanal, dodecanal, 2-metil-undecanal, 10-undecenal, octanal y/o nonenal;
- Ingredientes aromáticos-herbales: aceite de eucalipto, alcanfor, eucaliptol, mentol y/o alfa-pineno;
- Ingredientes balsámicos: cumarina, etilvanillina y/o vainillina;

- Ingredientes cítricos: dihidromircenol, citral, aceite de naranja, acetato de linalilo, nitrilo de citronelilo, terpenos de naranja, limoneno, acetato de 1-P-menten-8-ilo y/o 1,4(8)-P-mentadieno;
- Ingredientes florales: Dihidrojasmonato de metilo, linalol, citronelol, feniletanol, 3-(4-tert-butilfenil)-2-metilpropanal, aldehído hexilcinámico, acetato de bencilo, salicilato de bencilo, tetrahidro-2-isobutil-4-metil-4(2H)-piranol, beta ionona, 2-(metilamino)benzoato de metilo, (E)-3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona, salicilato de hexilo, 3,7-dimetil-1,6-nonadien-3-ol, 3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal, acetato de verdilo, geraniol, P-menth-1-en-8-ol, acetato de 4-(1,1-dimetiletil)-1-ciclohexilo, acetato de 1,1-dimetil-2-feniletilo, 4-ciclohexil-2-metil-2-butanol, salicilato de amilo, dihidrojasmonato de metilo alto cis, 3-metil-5-fenil-1-pentanol, propionato de verdilo, acetato de geraniol, tetrahidro linalol, cis-7-P-mentanol, propil (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato, 2-metoxinaftaleno, 2,2,2-tricloro-acetato de 1-feniletilo, 4/3-(4-hidroxi-4-metilpentilo)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, aldehído amilcinámico, 4-fenil-2-butanona, acetato de isononilo, acetato de 4-(1,1-dimetilétilo)-1-ciclohexilo, isobutirato de verdilo y/o mezcla de isómeros de metiliononas;
- Ingredientes afrutados: gamma undecalactona, 4-decanolida, 2-metil-pentanoato de etilo, acetato de hexilo, 2-metilbutanoato de etilo, gamma nonalactona, heptanoato de alilo, isobutirato de 2-fenoxietilo, 2-metil-1,3-dioxolano-2-acetato de etilo y/o dicarboxilato de 1,4-ciclohexano;
- Ingredientes verdes: 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, acetato de 2-terc-butil-1-ciclohexilo, acetato de estiralilo, acetato de alilo (2-metilbutoxi), 4-metil-3-decen-5-ol, éter de difenilo, (Z)-3-hexeno-1-ol y/o 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexeno-1-il)-4-penten-1-ona;
- Ingredientes del almizcle: 1,4-dioxa-5,17-cicloheptadecanediona, pentadecenolida, 3-metil-5-ciclopentadecen-1-ona, 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-g-2-benzopirano, (1S,1'R)-2-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxi]-2-metilpropil propanoato, pentadecanolide y/o (1S,1'R)-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxicarbonil]propanoato de metilo;
- Ingredientes amaderados: 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona, aceite de pachuli, fracciones terpénicas del aceite de pachuli, (1'R,E)-2-etil-4-(2',2',3'-trimetil-3'-ciclopenten-1'-il)-2-buten-1-ol, 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol, metil cedril cetona, 5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol, 1-(2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahidronaftaleno-2-il)etan-1-ona y/o acetato de isobornilo;
- Otros ingredientes (por ejemplo, ámbar, polvo picante o acuoso): dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametil-nafto[2,1-b]furano y cualquiera de sus estereoisómeros, heliotropina, aldehído anísico, eugenol, aldehído cinámico, aceite de clavo, 3-(1,3-benzodioxol-5-il)-2-metilpropanal y/o 3-(3-isopropil-1-fenil)butanal.

Una base de perfumería de acuerdo con la invención puede no limitarse a los co-ingredientes perfumantes mencionados anteriormente, y muchos otros de estos co-ingredientes se enumeran en cualquier caso en textos de referencia como el libro de S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, USA, o sus versiones más recientes, o en otras obras de naturaleza similar, así como en la abundante literatura de patentes en el campo de la perfumería. También se entiende que dichos co-ingredientes pueden ser también compuestos conocidos por liberar de forma controlada diversos tipos de compuestos perfumantes.

Se entiende por "adyuvante de perfumería" en el presente documento un ingrediente capaz de conferir un beneficio adicional tal como un color, una resistencia particular a la luz, una estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de adyuvante comúnmente utilizado en la composición de perfumería no puede ser exhaustiva, pero hay que mencionar que dichos ingredientes son bien conocidos por un experto en la técnica. Se pueden citar como ejemplos específicos no limitantes los siguientes: agentes de viscosidad (por ejemplo, tensioactivos, espesantes, gelificantes y/o modificadores reológicos), agentes estabilizadores (por ejemplo, conservantes, antioxidantes, agentes térmicos/luminosos o quelantes, como el BHT), agentes colorantes (por ejemplo, tintes y/o pigmentos), conservantes (por ejemplo, agentes antibacterianos o antimicrobianos o antifúngicos o antiirritantes), abrasivos, agentes de enfriamiento de la piel, fijadores, insecticidas, por ejemplo, tintes y/o pigmentos), conservantes (por ejemplo, agentes antibacterianos o antimicrobianos o antifúngicos o antiirritantes), abrasivos, agentes refrescantes de la piel, fijadores, repelentes de insectos, ungüentos, vitaminas y mezclas de los mismos.

Se entiende que un experto en la técnica es perfectamente capaz de diseñar formulaciones óptimas para el efecto deseado por medio de la mezcla de los componentes mencionados de una composición perfumante, simplemente por medio de la aplicación de los conocimientos estándar de la técnica, así como por medio de metodologías de ensayo y error.

Una composición de la invención que consiste en al menos una composición de materia y al menos un portador de perfumería consiste en una realización particular de la invención, así como una composición de perfumería que comprende al menos una composición de materia, por ejemplo un compuesto de fórmula (I) y al menos un compuesto de fórmula (VII), al menos un portador de perfumería, al menos una base de perfumería y, opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

De acuerdo con una realización particular, las composiciones mencionadas anteriormente, comprenden más de un compuesto de fórmula (I) y más de un compuesto de fórmula (VII) y permiten al perfumista preparar acuerdos o perfumes que posean la tonalidad de olor de diversos compuestos de la invención, para de este modo crear un nuevo bloque de construcción para fines de creación.

Por propósitos 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 participaría como producto inicial, intermedio o final, no se podría considerar como una composición perfumante de acuerdo con la invención en la medida en que dicha mezcla no proporciona el compuesto inventivo en una forma adecuada para la perfumería. Por lo tanto, las mezclas de reacción no purificadas están generalmente excluidas de la presente invención a menos que se especifique lo contrario.

El compuesto de materia de la invención también se puede utilizar ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, es decir, la perfumería fina o funcional, para impartir o modificar positivamente el olor de un producto de consumo al que se añade dicho compuesto (I) y compuesto (VII). En consecuencia, otro objeto de la presente invención consiste en un producto de consumo perfumado que comprende, como ingrediente perfumante, al menos un compuesto de materia, como se ha definido anteriormente.

El compuesto de la invención se puede añadir como tal o como parte de una composición perfumante de la invención.

En aras de la claridad, el término "producto de consumo perfumado" designa un producto de consumo que proporciona al menos un efecto perfumado agradable a la superficie o el espacio en el que se aplica (por ejemplo, la piel, el cabello, los textiles o la superficie del hogar). En otras palabras, un producto de consumo perfumado de acuerdo con la invención es un producto de consumo perfumado que comprende una formulación funcional, así como opcionalmente agentes beneficiosos adicionales, correspondientes al producto de consumo deseado, y una cantidad olfativa eficaz de al menos un compuesto de la invención. En aras de la claridad, dicho producto de consumo perfumado es un producto no comestible.

La naturaleza y el tipo de los constituyentes del producto de consumo perfumado no justifican una descripción más detallada en el presente documento, que en cualquier caso no sería exhaustiva, pudiendo el experto seleccionarlos en base a sus conocimientos generales y según la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

Ejemplos no limitantes de productos de consumo perfumados adecuados incluyen un perfume, tal como un perfume fino, un agua de salpicar o *eau de parfum*, una colonia o una loción para afeitar o para después del afeitado; un producto para el cuidado de los tejidos, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante, un potenciador de olor líquido o sólido, un refrescante de tejidos, un agua para planchar, un papel, una lejía, un limpiador de alfombras, un producto para el cuidado de las cortinas; un producto para el cuidado del cuerpo, tal como un producto para el cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, un preparado para colorear o una laca, un producto para el cuidado del color, un producto para dar forma al cabello, un producto para el cuidado dental), un desinfectante, un producto para el cuidado íntimo; un preparado cosmético (por ejemplo, una crema o loción para la piel, una crema evanescente o un desodorante o antitranspirante (por ejemplo un pulverizador o bolas de rodamiento o), un depilador, un producto para el bronceado o para el sol o para después del sol, un producto para las uñas, un limpiador de la piel, un maquillaje); o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo un jabón, una espuma, un aceite o un gel de ducha o de baño, o un producto de higiene o de cuidado de los pies o de las manos); un producto para el cuidado del aire, tal como un ambientador o un ambientador en polvo "listo para usar" que se pueda utilizar en el espacio doméstico (habitaciones, frigoríficos, armarios, zapatos o coche) y/o en un espacio público (salones, hoteles, centros comerciales, etc.); o un producto para el cuidado del hogar, tal como un eliminador de moho, un producto para el cuidado de los muebles, una toallita, un detergente para vajilla o un detergente para superficies duras (por ejemplo, un suelo, un baño, un sanitario o un limpiacristales); un producto para el cuidado del cuero; un producto para el cuidado del coche, tal como un abrillantador, una cera o un limpiador de plásticos.

Algunos de los productos de consumo perfumados mencionados anteriormente pueden representar un medio agresivo para los compuestos de la invención, por lo que puede ser necesario proteger estos últimos de la descomposición prematura, por ejemplo, por medio de la encapsulación o la unión química con otra sustancia química que sea adecuada para liberar el ingrediente de la invención ante un estímulo externo adecuado, tal como una enzima, la luz, el calor o un cambio de pH.

Las proporciones en las que los compuestos de materia de acuerdo con la invención se pueden incorporar a los diversos productos o composiciones mencionados varían dentro de una amplia gama de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo a perfumar y del efecto organoléptico deseado, así como de la naturaleza de los co-ingredientes en una base dada cuando los compuestos de acuerdo con la invención se mezclan con co-ingredientes perfumantes, disolventes o aditivos comúnmente utilizados en el arte.

Por ejemplo, en el caso de las composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden del 0,001% al 10% en peso, o incluso más, de los compuestos de materia de la invención en base al peso de la composición a la que se incorporan. En el caso del producto de consumo perfumado, las concentraciones típicas son del orden del

0,0001% al 1% en peso, o incluso más, de los compuestos de materia de la invención en relación con el peso total del producto de consumo al que se incorporan.

Preferentemente, el compuesto de fórmula (VII) es un compuesto de fórmula (VIII) como se ha definido anteriormente. Aún más preferentemente, el compuesto de fórmula (VII) es un compuesto de fórmula (IX) como el definido anteriormente. Como ejemplos no limitantes del compuesto de la invención, se puede citar el 3-(6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-il)-2-metilpropanal en forma de cualquiera de sus estereoisómeros.

Ejemplos

La invención se describirá ahora con más detalle por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado habitual 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 un equipo de 400 o 500 MHz para ¹H y ¹³C, los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto al TMS como estándar, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

Ejemplo 1

Preparación de 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal por medio del procedimiento de la invención

Se cargó un tubo de vidrio con camisa de agua con (1S,5S)-6,6-dimetil-2-metilenobicyclo[3,1,1]heptano (2,35 ml, 15 mmol), [4,4'-Bis(1,1-dimetiletil)-2,2'-bipiridina-N1,N1']bis[3,5-difluoro-2-[5-(trifluorometil)-2-piridinil-N]fenil-C]hexafluorofosfato de Iridio^(III) (0,0056 g, 0,005 mmol), 2,4,6-tri-terc-butilbencetol (0,037 g, 0,135 mmol), HCl (0,042 ml, 0,25 mmol), H₂O (0,27 ml, 15 mmol), DME (2,5 mL). Por último, se añadió propionaldehído (0,366 ml, 5 mmol) y 2,2,2-trifluoro-N-metiletanamina (0,057 g, 0,5 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente y se colocó bajo una lámpara LED azul durante 24 horas. Se retiró la capa acuosa, se añadió dietiléter y la fase orgánica se lavó dos veces con agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó el disolvente. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna (heptano/EtOAc 60/1 como eluyente) y luego por destilación (0,5 mbar, 120°C) para obtener el aldehído deseado como aceite incoloro (0,701 g, 3,57 mmol, rendimiento del 70%).

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz), mezcla de dos diastereoisómeros (1:1): 0,879 (t, J = 6,6 Hz, 6H), 0,881 (t, J = 6,5 Hz, t), 1,03 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 1,05 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 1,15-1,28 (m, 4H), 1,42-1,50 (m, 2H), 1,68-1,80 (m, 4H), 1,88-2,07 (m, 10H), 2,33-2,41 (m, 2H), 2,47-2,54 (m, 2H), 5,42-5,46 (m, 2H), 9,61 (d, J = 1,9 Hz, 1H), 9,62 (d, J = 2,2 Hz, 1H).

¹³CNMR (CDCl₃, 125 MHz), mezcla de dos diastereoisómeros (1:1): 205,37 (CH), 205,35 (CH), 134,06 (C), 134,01 (C), 123,92 (CH), 123,86 (CH), 44,43 (CH), 44,34 (CH), 40,06 (CH), 40,01 (CH), 38,87 (CH₂), 38,86 (CH₂), 32,23 (CH), 32,20 (CH), 28,99 (CH₂), 28,95 (CH₂), 26,40 (CH₂), 26,30 (CH₂), 19,96 (CH₃), 19,67 (CH₃), 13,44 (CH₃), 13,17 (CH₃).

Ejemplo 2

Preparación de una mezcla de 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal y 3-((1S, 5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-il)-2-metilpropanal en una proporción de 83/17 mediante el uso del procedimiento de la invención

Se cargó un tubo de vidrio con camisa de agua con (1S,5S)-6,6-dimetil-2-metilenobicyclo[3.1.1]heptano (23,46 ml, 150 mmol), [4,4'-Bis(1,1-dimetiletil)-2,2'-bipiridina-N1,N1']bis[3,5-difluoro-2-[5-(trifluorometil)-2-piridinil-N]fenil-C]hexafluorofosfato de Iridio^(III) (0,057 g, 0,051 mmol), 2,4,6-tri-isopropilbencetol (0,297 g, 1,256 mmol), HCl (0,417 ml, 2,50 mmol), H₂O (2,7 ml, 150 mmol), DME (25 mL). Por último, se añadió propionaldehído (3,59 ml, 50,0 mmol) y 2,2,2-trifluoro-N-metiletanamina (0,571 g, 5,05 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente y se colocó bajo una lámpara LED azul durante 24 horas. Se retiró la capa acuosa, se añadió dietiléter y la fase orgánica se lavó dos veces con agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó el disolvente. El producto bruto se purificó por destilación (0,5 mbar, 120°C) para obtener la mezcla deseada de aldehídos (es decir, 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal y 3-((1S,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-il)-2-metilpropanal) como aceite incoloro (8,244 g, 40,7 mmol, 81% de rendimiento, relación 83/17).

Los datos espectrales del 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal se describieron en el ejemplo 1.

3-((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-il)-2-metilpropanal RMN de ¹H (C₆D₆, 500 MHz): 0,72 (s, 3H), 0,73 (s, 3H), 0,78 (d, J = 9,0 Hz, 3H), 0,79 (d, J = 9,0 Hz, 3H), 0,84-1,07 (m, 4H), 1,16 (s, 6H), 1,21 (dd, J = 2,1, 10,1 Hz, 2H), 1,35-1,51 (m, 4H), 1,53-1,56 (m, 2H), 1,60-1,73 (m, 4H), 1,78-1,82 (m, 2H), 1,83-1,90 (m, 2H), 1,92-2,01 (m, 4H), 9,310 (d, J = 2,3 Hz, 1H), 9,315 (d, J = 2,0 Hz, 1H).

¹³C NMR (C₆D₆, 125 MHz): 203,50 (CH), 203,48 (CH), 46,27 (CH), 45,65 (CH), 43,84 (CH), 41,27 (CH), 41,23 (CH), 39,56 (C), 39,46 (C), 37,49 (CH₂), 37,23 (CH₂), 32,24 (CH), 32,07 (CH), 26,92 (CH₃), 26,89 (CH₃), 24,74 (CH₂), 24,69 (CH₂), 23,60 (CH₂), 23,43 (CH₂), 22,77 (CH₂), 22,14 (CH₂), 20,05 (CH₃), 14,04 (CH₃), 13,37 (CH₃).

3-((1S,2S,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptán-2-il)-2-metilpropanal RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 1,02 (s, 6H), 1,067 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H), 1,071 (d, $J = 6,9$ Hz, 3H), 1,185 (s, 3H), 1,190 (s, 3H), 1,32-1,52 (m, 4H), 1,80-1,99 (m, 12H), 2,00-2,13 (m, 4H), 2,30-2,44 (m, 4H), 9,58 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H), 9,60 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): 205,57 (CH), 205,51 (CH), 46,58 (CH), 45,98 (CH), 44,76 (CH), 44,69 (CH), 41,42 (CH), 41,39 (CH), 38,72 (CH), 38,70 (C), 38,67 (CH₂), 38,42 (CH), 38,28 (CH₂), 33,78 (CH₂), 33,57 (CH₂), 28,16 (CH₃), 26,36 (CH₂), 23,34 (CH₃), 23,31 (CH₃), 22,68 (CH₂), 22,18 (CH₂), 14,07 (CH₃), 13,34 (CH₃).

Ejemplo 3

Preparación de una mezcla de 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal y 3-((1S,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-il)-2-metilpropanal en una proporción 94/6 por medio del procedimiento de la invención

Se cargó un matraz con camisa de agua con (1S,5S)-6,6-dimetil-2-metilenobicyclo[3.1.1]heptano (9,38 ml, 60 mmol), [4,4'-Bis(1,1-dimetiletil)-2,2'-bipiridina-*N1,N1'*]-bis[3,5-difluoro-2-[5-(trifluorometil)-2-piridinil-N]fenil-C]hexafluorofosfato de Iridio^(III) (0,022 g, 0,02 mmol), 2,4,6-tri-*tert*-butilbencetol (0,278 g, 1,00 mmol), HCl (0,17 ml, 1,00 mmol), H₂O (1,1 ml, 60 mmol), DME (10 mL). Por último, se añadió propionaldehído (1,45 ml, 20 mmol) y 2,2,2-trifluoro-N-metiletanamina (0,222 g, 1,96 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente y se colocó bajo una lámpara LED azul durante 24 horas. Se retiró la capa acuosa, se añadió dietiléter y la fase orgánica se lavó dos veces con agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó el disolvente. El producto bruto se purificó por destilación (0,5 mbar, 120°C) para obtener los aldehídos deseados (es decir, 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal y 3-((1S,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptán-2-il)-2-metilpropanal) como aceite incoloro (2,78 g, 13,9 mmol, 69% de rendimiento, relación 94/6).

Ejemplo 4

Procedimiento de invención que utiliza diferentes donantes de transferencia de átomos de hidrógeno

Siguiendo el procedimiento típico descrito en el Ejemplo 1, bajo estas condiciones se probaron varios donantes de transferencia de átomos de hidrógeno como se indica en la Tabla 1. Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1: Preparación de 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal de acuerdo con el procedimiento de la invención mediante el uso de diferentes donantes de transferencia de átomos de hidrógeno

Donante de transferencia de átomos de hidrógeno	Rendimiento (%)	(I) ¹⁾ GC (%)	(IX) ²⁾ GC (%)	Relación (I)/(IX)	Cetona ³⁾ GC (%)
2,6-dimetilbencetol	63	88,4	7,4	92/8	no se observa
2,4,6-trimetilbencetol	71	85,2	9,1	90/10	no se observa
2,6-di- <i>tert</i> -butil-4-metilbencetol	81	86,8	3	97/3	no se observa
2,6-diisopropilbencetol	85	78,9	14,7	84/16	no se observa
2,4,6-tri- <i>iso</i> -propilbencilol	81	79,4	16,2	83/17	no se observa
2,4,6-tri- <i>tert</i> -butilbencilol	81	93,1	3	97/3	no se observa
1) 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal 2) 3-((1S,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-il)-2-metilpropanal 3) 1-(4-isopropil-1-ciclohexen-1-il)-2-butanona					

Dichos resultados demostraron claramente que el procedimiento de la invención permite proporcionar una composición de materia libre de la 1-(4-isopropil-1-ciclohexen-1-il)-2-butanona correspondiente a la cetona de Kharasch.

Ejemplo 5

Procedimiento de la invención mediante el uso de diferentes aminas secundarias

Siguiendo el procedimiento típico descrito en el Ejemplo 1, en estas condiciones se ensayaron varias aminas secundarias como se indica en la Tabla 2. Los resultados se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2: Preparación de 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal de acuerdo con el procedimiento de la invención mediante el uso de diferentes aminas secundarias

Amina secundaria	Rendimiento (%)	(I) ¹⁾ GC (%)	(IX) ²⁾ GC (%)	Relación (I)/(XI)	Cetona ³⁾ GC (%)
cloruro de 2,2,2-trifluoro-N-metiletan-1-aminio	72	86,4	2,7	97/3	no se observa
2,2,2-trifluoro-N-metiletano-1-amina	81	93,1	3	97/3	no se observa
cloruro de 2,2,2-trifluoro-N-estilo-1-aminio	40	86,5	0,7	99/1	no se observa
1) 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-ilo)-2-metilpropanal 2) 3-((1S,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-ilo)-2-metilpropanal 3) 1-(4-isopropil-1-ciclohexen-1-ilo)-2-butanona					

Dichos resultados demostraron claramente que el procedimiento de la invención permite proporcionar una composición de materia libre de la 1-(4-isopropil-1-ciclohexen-1-il)-2-butanona correspondiente a la cetona de Kharasch.

Ejemplo 6

5 Procedimiento de la invención con diferentes catalizadores fotorreductores

Siguiendo el procedimiento típico descrito en el Ejemplo 1, en estas condiciones se probaron varios catalizadores fotorreductores como se indica en la Tabla 3. Los resultados se recogen en la Tabla 3.

Tabla 3: Preparación de 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal de acuerdo con el procedimiento de la invención mediante el uso de diferentes catalizadores fotorreductores

Catalizadores Photoredox	Rendimiento (%)	(I) ¹⁾ GC (%)	(IX) ²⁾ GC (%)	Relación (I)/(XI)	Cetona ³⁾ GC (%)
Ir(dF(CF ₃)ppy) ₂ (dtbbpy)PF ₆	81	93,1	3	97/3	no se observa
Ir(dF(Me)ppy) ₂ (dtbbpy)PF ₆	73	91,4	1,2	99/1	no se observa
Ir(dFppy) ₂ (dtbbpy)PF ₆	75	88,5	1,1	99/1	no se observa
Ir(FCF ₃ (CF ₃)ppy) ₂ (dtbbpy)PF ₆	70	91,5	0,9	99/1	no se observa
1) 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-ilo)-2-metilpropanal 2) 3-((1S,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-ilo)-2-metilpropanal 3) 1-(4-isopropil-1-ciclohexen-1-il)-2-butanona					

- 10 Dichos resultados demostraron claramente que el procedimiento de la invención permite proporcionar una composición de materia libre de la 1-(4-isopropil-1-ciclohexen-1-il)-2-butanona correspondiente a la cetona de Kharasch.

Ejemplo 7

Preparación de una composición perfumante

- 15 Se preparó una composición perfumante, de tipo floral, por medio de la mezcla de los siguientes ingredientes:

Piezas por peso	Ingrediente
Acetato de bencilo	600
Acetato de carbinol	100
(Z)-3-hexen-1-olacetato	20
Alcohol cinámico	100
Aldehído anísico	40
C 12 Aldehído	10

Aldehído hexilcinámico	1400
Alil Amil Glicolato	40
Antranilato de metilo	20
Gamma Undecalactona	100
Nitrilo citronelado	20
Acetato de verdil	200
Propionato de verdeo	100
Damascone Alpha	10
Dartano ^{®1)}	140
Dihidromircenol	400
Óxido de difenilo	100
Eugenol	100
Habanolide ^{®2)}	1000
Hedione ^{®3)}	1000
Fenetilol	1000
Rosinol ⁴⁾	40
Salicilato de amilo	1200
Terpineol	1000
Verdox ^{™5)}	200
Aceite esencial de ylang	60
	9000

1) (1'R,E)-2-etil-4-(2',2',3'-trimetil-3'-ciclopenten-1'-ilo)-2-buten-1-ol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

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

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

4) 2,2,2-tricloro-1-feniletil acetato; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

5) 2-terc butil-1-ciclohexil acetato; origen: International Flavors & Fragrances, Estados Unidos

5 La adición de 1000 partes en peso de 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal obtenido en el ejemplo 1 o de una mezcla que comprende 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal, 3-((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-il)-2-metilpropanal y 3-((1S,2S,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-il)-2-metilpropanal, como se obtuvo en el ejemplo 2, a la composición descrita anteriormente, impartió a esta última una connotación claramente fresca de ciclamen y lirio de los valles y confirió una frescura más acuosa a su nota de salida y de fondo. La composición que comprende la composición de materia de la invención, como se obtiene en el ejemplo 2, adquiere una connotación ligeramente más acuosa que la composición que comprende únicamente 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal.

10 Cuando, en lugar del 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal o de la composición de materia de la invención, se utilizó la misma cantidad de una mezcla que comprendía 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal y 1-(4-isopropil-1-ciclohexen-1-il)-2-butanona (cetona de Kharasch) en una cantidad respectiva de 99,9% en peso y 0,1% en peso: se utilizó, la composición adquirió una connotación grasa y sucia. La composición se volvió claramente menos fresca y transparente.

15 Cuando, en lugar del 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal o de la composición de materia de la invención, se utilizó la misma cantidad de 3-((R)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal, la composición adquirió una connotación ligeramente más graso-aldehídica pero también más metálica. El efecto observado es bastante débil y no positivo.

Cuando en lugar de 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal o de la composición de materia de la invención, la misma cantidad de Mugoxal[®] (3-(4-terc-butil-1-ciclohexen-1-il)propanal; origen: Firmenich SA, Ginebra,

Suiza), la composición adquirió una connotación de flor blanca de lirio del valle claramente elegante y chispeante, pero desprovista de la nota de melocotón blanco lactónico.

5 Cuando en lugar del 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal o de la composición de materia de la invención, la misma cantidad de (-)-(S)-3-(4-isopropilciclohex-1-en-1-il)propanal reportada en el documento US 2013/0090390, el resultado fue totalmente diferente dado que la composición adquirió una connotación aldehídica claramente limpia, cítrica-limón y mandarina que es clásica en este tipo de notas. Dicho compuesto aporta una nota aldehídica-cítrica en lugar de una nota floral.

10 Cuando en lugar del 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal o de la composición de materia de la invención se utilizó la misma cantidad de (+)-2-metil-3-[4-(2-metil-2-propanil)-1-ciclohexen-1-il]propanal, la composición adquirió una connotación de lirio de los valles que recordaba a Lillal[®] pero desprovista de la nota lactónica de melocotón blanco.

Ejemplo 8

Preparación de un suavizante de tela que comprende el compuesto perfumante de la invención

Tabla 4: Composición de la formulación del suavizante

Ingrediente	Concentración [% en peso]
Bis[etil (sebo)]-2-hidroxietil amonio metil sulfato ¹⁾	12,20
1,2-benzotiazolina-3-ona ²⁾	0,04
CaCl ₂ (solución acuosa al 10%)	0,40
Agua	87,36
1) Stepanex VL90 A Diester Quat; Origen: Stepan	
2) Proxel GXL; Origen: Arco	

15 El suavizante se preparó ponderando bis[etil (sebo)]-2- hidroxietil amonio metil sulfato que se calentó a 65 °C. A continuación, se colocó agua y 1,2-benzotiazolina-3-ona en el reactor y se calentó a 65 °C bajo agitación. A la mezcla anterior se añadió bis[etil (sebo)]-2-hidroxietil amonio metil sulfato. La mezcla se agitó 15 minutos y se añadió CaCl₂. A continuación, se añadió del 0,5 al 2% en peso, en relación con el peso total del suavizante, de la composición de la invención del ejemplo 7. La mezcla se agitó durante 15 minutos y se enfrió a temperatura ambiente bajo agitación (medida de la viscosidad: resultado 35 +/- 5 mPas. (velocidad de cizallamiento 106 seg-1)).

20

Ejemplo 9

Preparación de un detergente líquido que comprende el compuesto perfumante de la invención

Tabla 5: Composición de la formulación del detergente líquido

Ingrediente	Concentración [% en peso]
Sulfonato de sodio de C14-17 alquilos ¹⁾	7
Ácidos grasos, C12-18 y C18-insaturados ²⁾	7,5
Éter poliglicólico de alcohol graso C12/14 con 7 mol de EO ³⁾	17
Trietanolamina	7,5
Propilenglicol	11
Ácido cítrico	6,5
Hidroxido de potasio	9,5
Properase L ⁴⁾	0,2
Puradax EG L ⁴⁾	0,2
Purastar ST L ⁴⁾	0,2
Acrilatos/metacrilato de esteta 20 Crosspolymer estructurador ⁵⁾	6

Agua desionizada	27,4
1) Hostapur SAS 60; Origen: Clariant 2) Edenor K 12-18; Origen: Cognis 3) Genapol LA 070; Origen: Clariant 4) Origen: Genencor International 5) Aculyn 88; Origen: Dow Chemical	

El detergente líquido se preparó por medio de la adición de un 1,5% en peso, en relación con el peso total del detergente líquido, de la composición de la invención del ejemplo 7 en la formulación de detergente líquido no perfumado de la Tabla 5 bajo agitación suave.

Ejemplo 10

5 Preparación de un champú isotrópico transparente que comprende la composición perfumante de la invención

Tabla 6: Composición de la formulación del champú isotrópico transparente

Fases	Ingrediente	Concentración [% en peso]
A	Agua desionizada	44,4
	Poliquaternio-10 ¹⁾	0,3
	Glicerina 85% ²⁾	1
	DMDM Hidantoína ³⁾	0,2
B	Sulfato de sodio y laureth ⁴⁾	28
	Cocamidopropil Betaína ⁵⁾	3,2
	Cocoamphodiacetate disódico ⁶⁾	4
	Etoxi (20 'Alcohol estearílico ⁶⁾	1
c	Sulfato de sodio y laureth ⁴⁾	3
	Laureato de glicerilo ⁷⁾	0,2
D	Agua desionizada	1
	Metilparabeno de sodio ⁸⁾	0,1
E	Cloruro de sodio 10% sol. acuoso.	15
	Ácido cítrico 10% sol. acuoso hasta pH 5,5-6	q.s.
1) Ucare Polímero JR-400, Origen: Noveon 2) Origen: Schweizerhall 3) Glydant, Origen: Lonza 4) Texapon NSO IS, Origen: Cognis 5) Tego Betain F 50, Origen: Evonik 6) Amphotensid GB 2009, Origen: Zschimmer & Schwarz 7) Monomuls 90 L-12, Origen: Gruenau 8) Nipagin Monosódico, Origen: NIPA		

10 El champú se preparó por medio de la dispersión en agua Polyquaternium-10. Los demás ingredientes de la fase A se mezclaron por separado por medio de la adición de uno tras otro mientras se mezclaba bien después de cada adición. Esta premezcla se añadió a la dispersión de Polyquaternium-10 y se mezcló durante otros 5 minutos. A continuación, se añadieron la fase B premezclada y la fase C premezclada (Monomuls 90L-12 se calentó hasta fundirse en Texapon NSO IS) mientras se agitaba. La fase D y la fase E se añadieron mientras se agitaba. El PH se ajustó con una solución de ácido cítrico hasta que el pH fue el adecuado: 5.5 - 6,0, lo que da lugar a una fórmula de champú no perfumada.

15 El champú perfumado se preparó al añadir del 0,4 al 0,8% en peso, en relación con el peso total del champú, de la composición de la invención del ejemplo 7 en la formulación de champú no perfumado de la Tabla 6 bajo agitación

suave.

Ejemplo 11

Preparación de un gel de ducha estructurado que comprende la composición perfumante de la invención

Tabla 7: Composición de la formulación del gel de ducha

Ingrediente	Cantidad (% de peso)
AGUA desionizada	49,350
EDTA tetrasódico ¹⁾	0,050
Copolímero de acrilatos ²⁾	6,000
Sulfato de sodio C12-C15 Pareth ³⁾	35,000
Solución acuosa de hidróxido de sodio al 20%	1,000
Cocamidopropil Betaína ⁴⁾	8,000
Metilcloroisotiazolinona y metilisotiazolinona ⁵⁾	0,100
Ácido cítrico (40%)	0,500
1) EDETA B POWDER; marca y origen: BASF 2) POLÍMERO CARBOPOL AQUA SF-1; marca y origen: NOVEON 3) ZETESOL AO 328 U; marca y origen: ZSCHIMMER & SCHWARZ 4) TEGO-BETAIN F 50; marca y origen: GOLDSCHMIDT 5) KATHON CG; marca y origen: ROHM Y HASS	

- 5 El gel de ducha se preparó al añadir del 0,5 al 1,5% en peso, en relación con el peso total del gel de ducha, de la composición de la invención del ejemplo 7 en la formulación de gel de ducha no perfumada de la Tabla 7 bajo agitación suave.

Ejemplo 12

Preparación de un gel de ducha transparente que comprende la composición perfumante de la invención

10

Tabla 8: Composición de la formulación del gel de ducha transparente

Ingrediente	Concentración (% en peso)
AGUA desionizada	52,40
EDTA tetrasódico ¹⁾	0,10
Benzoato de sodio	0,50
Propilenglicol	2,00
Sulfato de sodio C12-C15 Pareth ²⁾	35,00
Cocamidopropil Betaína ³⁾	8,00
Poliquaternio-7 ⁴⁾	0,20
Ácido cítrico (40%)	1,00
Cloruro de sodio	0,80
1) EDETA B POWDER; marca y origen: BASF 2) ZETESOL AO 328 U; marca y origen: ZSCHIMMER & SCHWARZ 3) TEGO-BETAIN F 50; marca y origen: GOLDSCHMIDT 4) MERQUAT 550; marca y origen: LUBRIZOL	

El gel de ducha transparente se preparó al añadir del 0,5 al 1,5% en peso, en relación con el peso total del gel de ducha, de la composición de la invención del ejemplo 7 en la formulación de gel de ducha no perfumada de la Tabla

8 bajo agitación suave.

Ejemplo 13

Preparación de un gel de ducha lechoso que comprende la composición perfumante de la invención

Tabla 9: Composición de la formulación del gel de ducha lechoso

Ingrediente	Concentración (% en peso)
AGUA desionizada	50,950
EDTA tetrasódico ¹⁾	0,050
Benzoato de sodio	0,500
Glicerina 86%	3,500
Sulfato de sodio y laureth ²⁾	27,000
Poliquaternio-7 ³⁾	1,000
Coco-Betaina ⁴⁾	6,000
Trioleato de metilglucosa PEG-120 ⁵⁾	1,000
Ácido cítrico (40%)	1,000
Distearato de glicol & Laureth-4 & Cocamidopropyl Betaine ⁶⁾	3,000
Cloruro de sodio 20%	5,000
Aceite de ricino hidrogenado PEG-40 ⁷⁾	1,000
1) EDETA B POWDER; marca y origen: BASF 2) Texapon NSO IS; marca y origen: COGNIS 3) MERQUAT 550; marca y origen: LUBRIZOL 4) DEHYTON AB-30; marca y origen: COGNIS 5) GLUCAMATE LT; marca y origen: LUBRIZOL 6) EUPERLAN PK 3000 AM; marca y origen: COGNIS 7) CREMOPHOR RH 40; marca y origen: BASF).	

- 5 El gel de ducha transparente se preparó al añadir del 0,5 al 1,5% en peso, en relación con el peso total del gel de ducha, de la composición de la invención del ejemplo 7 en la formulación de gel de ducha no perfumada de la Tabla 9 bajo agitación suave.

Ejemplo 14

Preparación de un champú nacarado que comprende la composición perfumante de la invención

10

Tabla 10: Composición de la formulación del champú isotrópico nacarado

Fases	Ingrediente	Concentración (% en peso)
A	Agua desionizada	45,97
	EDTA tetrasódico ¹⁾	0,05
	Cloruro de hidroxipropiltrimonio guar ²⁾	0,05
	Poliquaternio-10 ³⁾	0,075
B	NaOH 10% sol acuoso.	0,3
C	Lauril sulfato de amonio ⁴⁾	34
	Sulfato de amonio y laureth ⁵⁾	9,25
	Cocamidopropil Betaína ⁶⁾	2

	Dimeticona (&) C12-13 Pareth-4 (&) C12-13 Pareth-23 (&) Ácido salicílico ⁷⁾	2,5
D	Alcohol cetílico ⁸⁾	1,2
	Cocamida MEA ⁹⁾	1,5
	Distearato de glicol ¹⁰⁾	2
E	Metilcloroisotiazolinona y metilisotiazolinona ¹¹⁾	0,1
	D-Pantenol 75% ¹²⁾	0,1
	Agua desionizada	0,3
F	Cloruro de sodio 25% sol acuoso.	0,6
1) EDETA B Polvo, Origen: BASF 2) Jaguar C14 S, Origen: Rhodia 3) Polímero Ucare JR-400, Origen: Noveon 4) Sulfetal LA B-E, Origen: Zschimmer & Schwarz 5) Zetesol LA, Origen: Zschimmer & Schwarz 6) Tego Betain F 50, Origen: Evonik 7) Xiameter MEM-1691, Origen: Dow Corning 8) Lanette 16, Origen: BASF 9) Comperlan 100, Origen: Cognis 10) Cutina AGS, Origen: Cognis 11) Kathon CG, Origen: Rohm & Haas 12) D-Pantenol, Origen: Roche		

El champú se preparó por medio de la dispersión en agua de EDTA tetrasódico, cloruro de hidroxipropiltrimonio guar y policuaturnio-10. Se añadió una solución de NaOH al 10% (Fase B) una vez que la Fase A era homogénea. A continuación, se añadió la fase C premezclada y se calentó la mezcla a 75 °C. Se añadieron los ingredientes de la fase D y se mezclaron hasta que fueron homogéneos. La mezcla se enfrió. A 45 °C, se añadieron los ingredientes de la fase E mientras se mezclaba. La viscosidad final se ajustó con una solución de NaCl al 25% y el pH de 5,5-6 se ajustó con una solución de NaOH al 10%.

El champú nacarado perfumado se preparó por medio de la adición del 0,4 al 0,8% en peso, en relación con el peso total del champú, de la composición de la invención del ejemplo 7 en la formulación de champú no perfumado de la Tabla 10 bajo agitación suave.

Ejemplo 15

Preparación de un gel de ducha estructurado que comprende la composición perfumante de la invención

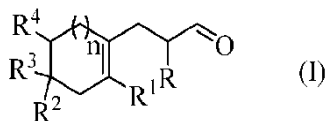
Tabla 11: Composición de la formulación del gel de ducha lechoso

Ingrediente	Cantidad (% de peso)
AGUA desionizada	49,350
EDTA tetrasódico ¹⁾	0,050
Copolímero de acrilatos ²⁾	6,000
Sulfato de sodio C12-C15 Pareth ³⁾	35,000
Solución acuosa de hidróxido de sodio al 20%	1,000
Cocamidopropil Betaína ⁴⁾	8,000
Metilcloroisotiazolinona y metilisotiazolinona ⁵⁾	0,100
Ácido cítrico (40%)	0,500
1) EDETA B POWDER; marca y origen: BASF 2) POLÍMERO CARBOPOL AQUA SF-1; marca y origen: NOVEON 3) ZETESOL AO 328 U; marca y origen: ZSCHIMMER & SCHWARZ 4) TEGO-BETAIN F 50; marca y origen: GOLDSCHMIDT 5) KATHON CG; marca y origen: ROHM Y HASS	

El gel de ducha transparente se preparó al añadir del 0,5 al 1,5% en peso, en relación con el peso total del gel de ducha, de la composición de la invención del ejemplo 7 en la formulación de gel de ducha no perfumada de la Tabla 11 bajo agitación suave.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula

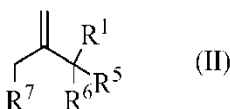


en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos y en el que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₈; R¹, R², R³ y R⁴ representan, cuando se toman por separado, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄; o R² y R³, cuando se toman juntos, representan un grupo alkanediilo lineal, ramificado o cíclico C₄₋₁₀ y n es 1 o 2;

que comprende la etapa de alquilación alfa de un aldehído de fórmula R-CH₂-CHO, en la que R tiene el mismo significado que el anterior, en la que el compuesto olefínico es un compuesto bicíclico o tricíclico fusionado o puenteado con un grupo metileno en alfa de una unión de anillos; dicha etapa se lleva a cabo en presencia de un catalizador fotorreductor, un donante de transferencia de átomos de hidrógeno, una amina secundaria y luz.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aldehído es propanal.

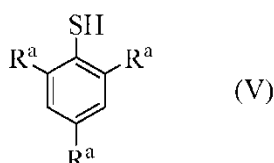
3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** la olefina es un compuesto de fórmula



en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; y en el que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄ y R⁵, R⁶ y R⁷ se toman juntos y representan un alkanetriyl lineal, ramificado o alicíclico C₄₋₁₂.

4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el catalizador fotorreductor es un fotocatalizador orgánico, o un complejo de iridio o de rutenio, preferentemente un complejo de iridio.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el donante de transferencia de átomos de hidrógeno es un tiofenol de fórmula

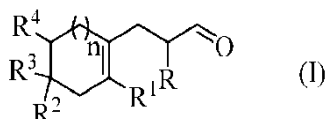


en el que cada R^a representa, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal C₁₋₂, un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄, un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno a cinco átomos de halógeno y/o grupos alquilo o alcoxilo C₁₋₄ o un grupo sililo trisustituido con grupos alquilo C₁₋₄ o grupos arilo; siempre que como máximo dos grupos R^a representen un átomo de hidrógeno.

6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el compuesto de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en 3-(4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal y 3-((S)-4-isopropilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal.

7. Una composición de materia que comprende

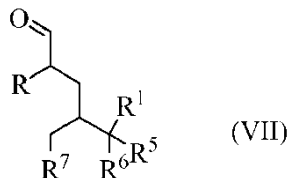
a) un compuesto de fórmula



en forma de uno de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos y en el que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₈; R¹, R², R³ y R⁴ representan, cuando se toman por separado,

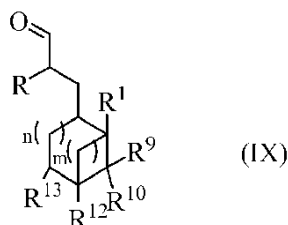
independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄ o R² y R³, cuando se toman juntos, representan un grupo alkanediilo lineal, ramificado o cíclico C₄₋₁₀ y n es 1 o 2; y

b) un compuesto de fórmula



en forma de cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; y en el que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₈; R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un grupo alquilo lineal o ramificado C₃₋₄; y R⁵, R⁶ y R⁷ se toman juntos y representan un alqueno lineal, ramificado o alicíclico C₄₋₁₂.

8. La composición de materia de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** el compuesto de fórmula (VII) es un compuesto de



en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos; y en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₈; n es un número entero entre 0 y 1; m es 1 o 2; R¹, R⁹, R¹⁰, R¹² y R¹³ representan, cuando se toman por separado, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal C₁₋₂ o un alquilo lineal o ramificado C₃₋₅.

9. La composición de materia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, **caracterizada porque** la composición de materia comprende de 0,1% en peso a 50% en peso de compuesto de fórmula (VII), en relación con el peso total de la composición.

10. Un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades olfativas de una composición perfumante o de un artículo perfumado, cuyo procedimiento comprende añadir a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de al menos una composición de materia como se define en las reivindicaciones 1 a 9.

11. Uso como ingrediente perfumante de una composición de materia como se define en las reivindicaciones 1 a 9.

12. Una composición perfumante que comprende

- i) al menos una composición de materia como se define en las reivindicaciones 7 a 9;
- 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.

13. Un producto de consumo perfumado que comprende al menos una composición de materia, como se define en las reivindicaciones 7 a 9 o una composición perfumante como se define en la reivindicación 12.

14. El producto de consumo perfumado de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** el producto es un perfume, un producto para el cuidado de los tejidos, un producto para el cuidado del cuerpo, un preparado cosmético, un producto para el cuidado de la piel, un producto para el cuidado del aire o un producto para el cuidado del hogar.

15. El producto de consumo de perfumería de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** el producto de consumo de perfumería es un perfume fino, un agua de salpicar o *eau de parfum*, una colonia, una loción de afeitado o para después del afeitado, un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un refrescante de tejidos, un agua de planchado, un papel, un blanqueador, un limpiador de alfombras, un producto para el cuidado de las cortinas, un champú, un preparado colorante, un producto para el cuidado del color, un producto para el cuidado del cabello, un producto para el cuidado dental, un desinfectante, un producto para el cuidado íntimo, una laca para el cabello, una crema evanescente, un desodorante o antitranspirante, un depilador, un producto para el bronceado o para el sol, un producto para las uñas, un limpiador de la piel, un maquillaje, un jabón

perfumado, una espuma, un aceite o un gel para la ducha o el baño, o un producto para el cuidado de los pies o de las manos, un producto de higiene, un ambientador, un ambientador en polvo "listo para usar", un eliminador de moho, un producto para el cuidado de los muebles, una toallita, un detergente para vajilla o para superficies duras, un producto para el cuidado del cuero o un producto para el cuidado del automóvil.