

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 993 161**

(51) Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

C07C 47/225 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2019 PCT/EP2019/057529**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2019 WO19185599**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2019 E 19712592 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2024 EP 3707228**

(54) Título: **Odorante aldehídico**

(30) Prioridad:

27.03.2018 EP 18164274

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

23.12.2024

(73) Titular/es:

**FIRMENICH SA (100.00%)
7, Rue de la Bergère
1242 Satigny, CH**

(72) Inventor/es:

**MORETTI, ROBERT;
BIRKBECK, ANTHONY ALEXANDER y
CHAPUIS, CHRISTIAN**

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PESES, Gustavo Adolfo

ES 2 993 161 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

Odorante aldehídico

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más concretamente, se refiere al compuesto de fórmula (I) tal como se define a continuación, y a sus usos como ingrediente perfumante. Por lo tanto, siguiendo lo aquí mencionado, la presente invención comprende el compuesto de la invención como parte de una composición perfumante o de un producto de consumo perfumado.

Estado de la técnica

10 En la industria de la perfumería, existe una necesidad constante de proporcionar compuestos que aporten notas organolépticas novedosas. En particular, existe un interés por las notas aldehídicas, que representan una de las facetas organolépticas clave del olor a lirio de los valles. Así pues, los compuestos que confieren dicha nota son especialmente buscados para reconstituir el delicado olor floral del muguet, que no sobrevive ni a los procedimientos de extracción más suaves para obtener un aceite esencial.

15 La presente invención proporciona un ingrediente de perfumería novedoso de fórmula (I), del que nunca se ha informado anteriormente, que podría utilizarse para aportar una faceta de la nota muguet, impartiendo una nota organoléptica muy interesante que combina características aldehídicas, cremosas y de cilantro.

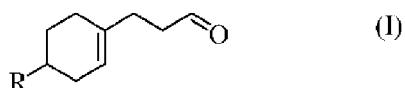
20 Por lo que sabemos, análogos estructurales similares como ingredientes perfumantes se describen en los documentos US 20110217257 y US 20110117046 en los que se informa de compuestos 3-(4-alkil)ciclohexanopropanal que imparten una nota floral, verde muguet, mientras que en el documento EP 1054053 se divulga 3-(4-*tert*-butil-1-*ciclohexen-1-il*)propanal también conocido como Mugoxal® (marca comercial de Firmenich SA, Suiza) que tiene un tipo de olor a lirio de los valles. Dichos compuestos de la técnica anterior poseen propiedades organolépticas diferentes del compuesto de fórmula (I).

Por lo tanto, ninguno de estos documentos de la técnica anterior informa o sugiere propiedades organolépticas de los compuestos de fórmula (I), ni ningún uso de dichos compuestos en el campo de la perfumería.

Sumario de la invención

La invención se refiere al compuesto de fórmula (I) que confiere una nota aldehídica característica de un aspecto del complejo olor a lirio de los valles, al tiempo que posee una nota cremosa y de cilantro.

Así, un primer objeto de la presente invención es el uso de un compuesto de fórmula (I),



30 en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o como mezcla de los mismos, y en el que R representa un grupo *n-butilo* o un grupo (3-metilbutan-2-ilo).

Un segundo objeto de la presente invención es un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades odoríferas de una composición perfumante o de un artículo perfumado, procedimiento que comprende añadir a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de al menos un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente.

Un tercer objeto de la presente invención es un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

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

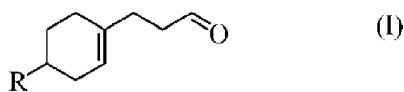
- i) al menos un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un soporte de perfumería y una base de perfumería; y
- iii) opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

Un último objeto de la presente invención es un producto de consumo perfumado que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) o una composición como la definida anteriormente.

Descripción de la invención

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que un compuesto de fórmula (I) posee la faceta aldehídica de la nota de olor a lirio de los valles en combinación con notas cremosas y de cilantro. Dicho compuesto de fórmula (I) podría utilizarse en la composición de perfume reconstituyendo el olor a muguet.

Un primer objeto de la presente invención es un compuesto de fórmula



5

en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o como mezcla de los mismos, y en el que R representa un grupo n-butilo o un grupo (3-metilbutan-2-il). Dicho compuesto puede utilizarse como ingrediente perfumante, por ejemplo para impartir notas de olor de tipo aldehídico, cilantro y cremoso con aspecto de lirio y valle.

En aras de la claridad, por la expresión "cualquiera de sus estereoisómeros", o similar, se entiende el significado normal entendido por un experto en la materia, es decir, que el compuesto de la invención puede ser un enantiómero puro (si es quiral), una mezcla de enantiómeros (mezcla de estereoisómeros), un diastereómero puro, una mezcla de diastereoisómeros; o una mezcla de los mismos.

Según cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dicho compuesto (I) es un compuesto C₁₃-C₁₄.

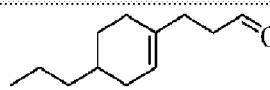
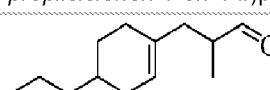
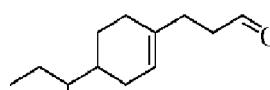
Según cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, R representa un grupo n-butilo o (3-metilbutan-2-il). Preferentemente, R representa un grupo *n-butilo*.

Como ejemplos específicos de los compuestos de la invención, se puede citar, como ejemplo no limitativo, el 3-(4-*n*-butil-1-ciclohexen-1-il)propanal que se caracteriza por tener una nota aldehídica característica de la nota de olor del lirio de los valles junto con una nota cremosa y una nota de cilantro, en particular notas de hojas de cilantro, y que también comprende una faceta de mandarina y un aspecto de frescura. Dicho compuesto posee también un carácter graso y acuoso que recuerda mucho al muy conocido ingrediente Lilial® (2-metil-3-[4-(2-metil-2-propanil)fenil]propanal, marca comercial de Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza). El efecto organoléptico global proporcionado por este compuesto es muy potente con un efecto de floración (difusión).

Como otro ejemplo, se puede citar el 3-[4-(1,2-dimetilpropil)-1-ciclohexen-1-il]propanal, que posee un olor similar al mencionado anteriormente pero ligeramente menos potente.

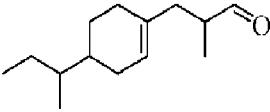
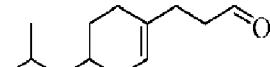
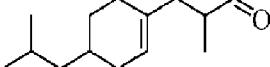
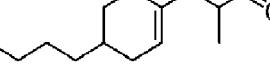
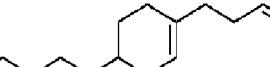
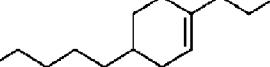
El compuesto de la invención es sorprendentemente muy potente. Todos los compuestos comparativos citados anteriormente, siendo estructuralmente cercanos al compuesto de la invención, imparten una nota de olor menos interesante con notas metálicas y/o grasas y carentes de brillo. Sólo el compuesto de la invención carece de notas metálicas y grasas.

Tabla 1 : Compuestos comparativos y sus propiedades olfativas

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 3-(4- <i>n</i> -propilciclohex-1-en-1-il)propanal	Aldehídico, sello, grasa, aceitoso
 2-metil-3-(4- <i>n</i> -propilciclohex-1-en-1-il)propanal	Graso, frito, aldehídico
 3-(4-(sec-butil)ciclohex-1-en-1-il)propanal	Aldehídico, graso

30

(continuación)

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 3-(4-(sec-butyl)cyclohex-1-en-1-il)-2-methylpropanal	Sucio, grasiendo
 3-(4-isobutylcyclohex-1-en-1-il)propano	Aldehídico, aceitoso, rancio
 3-(4-isobutylcyclohex-1-en-1-il)-2-methylpropanal	Aldehídico, frito, metálico
 3-(4-n-butylcyclohex-1-en-1-il)-2-methylpropanal	Aldehídico, graso, metálico
 3-(4-n-butylcyclohex-1-en-1-il)butanal	Aldehídico, verde, polvoriento
 3-(4-n-pentylcyclohex-1-en-1-il)propanal	Aldehídico, graso, frito
 3-(4-n-hexylcyclohex-1-en-1-il)propanal	Aldehídico, frito, metálico

Según una realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (I) pueden seleccionarse del grupo que consiste en 3-(4-n-butyl-1-ciclohexen-1-il)propanal, y 3-[4-(1,2-dimetilpropil)-1-ciclohexen-1-il]propanal. Preferentemente, los compuestos de fórmula (I) pueden ser 3-(4-n-butyl-1-ciclohexen-1-il)propanal.

Cuando se compara el olor de los compuestos de la invención con el de los compuestos de la técnica anterior Mugoxal® (3-(4-terc-butyl-1-ciclohexen-1-il)propanal; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza) o Starfleur® (3-[4-(2-metilpropil)ciclohexil]propanal; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU.), entonces los compuestos de la invención se distinguen por un aldehído más potente con notas características cremosas y de cilantro y por carecer de la nota floral de Mugoxal® y de la nota de citronela de Starfleur®. El 3-(4-n-butylcyclohexil) propanal, del que se informa en US 20110117046, no posee el típico olor a nota floral del compuesto de la invención, sino que imparte notas de olor graso y metálico no deseadas. El olor de los compuestos de la invención es mucho más fresco que el de los compuestos de la técnica anterior. Además, el compuesto de la invención posee un efecto de floración y difusión/radiancia que no están presentes en los compuestos de la técnica anterior.

Dichas diferencias hacen que los compuestos de la invención y los compuestos de la técnica anterior sean cada uno adecuado para diferentes usos, es decir, para impartir diferentes impresiones organolépticas.

Como se ha mencionado anteriormente, la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) como ingrediente perfumante. En otras palabras, se refiere a un procedimiento o proceso para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades odoríferas de una composición perfumante o de un artículo perfumado o de una superficie, procedimiento que comprende añadir a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de al menos un compuesto de fórmula (I), por ejemplo para impartir su nota típica. Entendiendo que el efecto hedónico final puede depender de

la dosificación precisa y de las propiedades organolépticas del compuesto de la invención, pero de todas formas la adición del compuesto de la invención impartirá al producto final su toque típico en forma de nota, tacto o aspecto dependiendo de la dosificación.

5 Por "uso de un compuesto de fórmula (I)" debe entenderse aquí también el uso de cualquier composición que contenga un compuesto (I) y que pueda emplearse ventajosamente en la industria de la perfumería.

Dichas composiciones, que de hecho pueden emplearse 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:

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

Por "soporte de perfumería" se entiende aquí 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 tensioactivo, o un disolvente utilizado habitualmente 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 limitativos, disolventes tales como butilenglicol o propilenglicol, glicerol, dipropilenglicol y su monoéster, triacetato de 1,2,3-propanetriilo, glutarato de dimetilo, adipato de dimetilo 1,3-diacetiloxipropan-2-il acetato, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencílico, alcohol bencílico, 2-(2etoxietoxi)-1-etano, citrato de trietilo o sus mezclas, que son los más utilizados. Para las composiciones que comprenden a la vez un soporte de perfumería y una base de perfumería, otros soportes de perfumería adecuados además de los especificados anteriormente, pueden ser también etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas como las conocidas bajo la marca Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres de glicol éter como los conocidos bajo la marca Dowanol® (origen: Dow Chemical Company), o aceites de ricino hidrogenados como los conocidos bajo la marca Cremophor® RH 40 (origen: BASF).

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

30 Como otros ejemplos no limitativos de portadores sólidos, se pueden citar los materiales encapsulantes. Ejemplos de tales materiales pueden comprender materiales formadores de pared y plastificantes, tales como mono, di- o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, polivinilalcoholes, proteínas o pectinas, o aún los materiales citados en textos de referencia tales como H. Scherz, Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungs- und Geliermittel in Lebensmitteln, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburgo, 1996. La encapsulación es un proceso bien conocido por un experto en la materia, y puede realizarse, por ejemplo, mediante técnicas como el secado por pulverización, la aglomeración o, sin embargo, la extrusión; o consiste en una encapsulación de recubrimiento, incluida la coacervación y la técnica de coacervación compleja.

45 Como ejemplos no limitativos de portadores sólidos, se pueden citar en particular las cápsulas con núcleo y concha con resinas de tipo aminoplast, poliamida, poliéster, poliurea o poliuretano o una mezcla de las mismas (todas estas resinas son bien conocidas por un experto en la materia) utilizando técnicas como el proceso de separación de fases inducido por polimerización, polimerización interfacial, coacervación o en conjunto (todas estas técnicas se han descrito en la técnica anterior), opcionalmente en presencia de un estabilizador polimérico o de un copolímero catiónico.

50 Las resinas pueden producirse por policondensación de un aldehído (por ejemplo, formaldehído, 2,2-dimetoxietanal, gioxal, ácido gioxílico o glicolaldehído y sus mezclas) con una amina como urea, benzoguanamina, glicolurilo, melamina, metilol melamina, metilol melamina metilada, guanazol y similares, así como sus mezclas. Alternativamente se pueden utilizar resinas preformadas de poliaminas alquiladas como las disponibles comercialmente bajo la marca Urac® (origen: Cytec Technology Corp.), Cymel® (origen: Cytec Technology Corp.), Urecoll® o Luracoll® (origen: BASF).

Otras resinas son las producidas por la policondensación de un poliol, como glicerol, y un poliisocianato, 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 xilileno 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 literatura seminal relacionada con la encapsulación de perfumes por policondensación de amino resinas, concretamente resinas a base de melamina con aldehídos incluye artículos como los publicados por K. Dietrich et al. Acta Polymerica, 1989, vol. 40, páginas 243, 325 y 683, así como 1990, vol. 41, página 91. Tales artículos ya describen los diversos parámetros que afectan a la preparación de tales microcápsulas con núcleo siguiendo procedimientos del estado de la técnica que también se detallan y ejemplifican en la literatura de patentes. US 4'396'670, al Wiggins Teape Group Limited es un ejemplo pertinente de este último. Desde entonces, muchos otros autores han enriquecido la bibliografía en este campo y sería imposible abarcar aquí todos los avances publicados, pero los conocimientos generales en tecnología de encapsulación son muy significativos. Otras publicaciones pertinentes más recientes, que divultan usos adecuados de tales microcápsulas, están representadas, por ejemplo, por el artículo de H.Y.Lee et al. Journal of Microencapsulation, 2002, vol. 19, páginas 559-569, publicación de patente internacional WO 01/41915 o, sin embargo, el artículo de S. Bône et al. Chimia, 2011, vol. 65, páginas 177-181.

Por "base de perfumería" se entiende aquí una composición que comprende al menos un co-ingrediente perfumante.

Dicho co-ingrediente perfumante no es de fórmula (I). Además, por "coingrediente perfumante" se entiende aquí un compuesto que se utiliza en una preparación o composición perfumante para impartir un efecto hedónico. En otras palabras, un coingrediente de este tipo, para ser considerado perfumante, debe ser reconocido por un experto en la materia 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 aquí una descripción más detallada, que en cualquier caso no sería exhaustiva, pudiendo el experto seleccionarlos basándose en sus conocimientos generales y en función del uso o aplicación previstos y del efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenados o sulfurados y aceites esenciales, y dichos co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético.

En particular, se pueden citar co-ingredientes perfumantes conocidos por tener una nota olfativa similar, como:

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

- Ingredientes aldehídicos: decanal, dodecanal, 2-metil-undecanal, 10-undecenal, octanal y/o nonenal;
- Ingredientes aromático-hierbales: 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-menthen-8-ilo y/o 1,4(8)-P-mentadieno;
- Ingredientes florales:Dihidrojasmonato de metilo, linalol, citronelol, feniletanol, 3-(4-terc-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-buteno-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 geranilo, tetrahidro linalol, cis-7-P-menthanol, propil (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato, 2-metoxinaftaleno, 2,2,2-tricloro-1-feniletil acetato, 4/3-(4-hidroxi-4-metilpentilo)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, aldehído amilcinámico, 4-fenil-2-butanona, acetato de isononilo, acetato de 4-(1,1-dimetiletilo)-1-ciclohexilo, isobutirato de verdilo y/o mezcla de isómeros de metilononas;
- 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 de dietilo;
- Ingredientes ecológicos: 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, difenil éter, (Z)-3-hexen-1-ol y/o 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-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, (15,1'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;
- 5 • Ingredientes leñosos: 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona, aceite de pachulí, fracciones terpénicas del aceite de pachulí, (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-octahidronaftalen-2-il)etan-1-ona y/o acetato de isobornilo;
- 10 • Otros ingredientes (p. ej., ámbar, polvo especiado 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 según la invención puede no limitarse a los co-ingredientes perfumantes mencionados, 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, Nueva Jersey, EE.UU., 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. Se entiende asimismo que dichos coingredientes pueden ser también compuestos conocidos por liberar de forma controlada diversos tipos de compuestos perfumantes.

Por "adyuvante de perfumería" entendemos aquí un ingrediente capaz de conferir un beneficio añadido adicional, como un color, una resistencia particular a la luz, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de adyuvante comúnmente utilizado en la composición perfumante no puede ser exhaustiva, pero hay que mencionar que dichos ingredientes son bien conocidos por un experto en la materia. Se pueden citar como ejemplos específicos no limitativos los siguientes: agentes de viscosidad (por ejemplo, tensioactivos, espesantes, gelificantes y/o modificadores reológicos), agentes estabilizadores (por ejemplo, conservantes, antioxidantes, calor/luz y/o tampones o agentes quelantes, como el BHT), agentes colorantes (por ejemplo, tintes y/o pigmentos), conservantes (por ejemplo, agentes antibacterianos, antimicrobianos, antifúngicos o antiirritantes), abrasivos, agentes refrescantes de la piel, fijadores, insecticidas, etc.).p. ej., tintes y/o pigmentos), conservantes (p. ej., 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.

30 Se entiende que un experto en la materia es perfectamente capaz de diseñar formulaciones óptimas para el efecto deseado mezclando los componentes mencionados de una composición perfumante, simplemente aplicando los conocimientos estándar de la materia, así como mediante metodologías de ensayo y error.

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

Según una realización particular, las composiciones mencionadas anteriormente comprenden más de un compuesto de fórmula (I) y permiten al perfumista preparar acuerdos o perfumes que poseen la tonalidad de olor de varios compuestos de la invención, creando así un nuevo bloque de construcción para fines de creación.

40 En aras de la claridad, también se entiende 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 de partida, intermedio o final, no podría considerarse como una composición perfumante según la invención en la medida en que dicha mezcla no proporcione el compuesto inventivo en una forma adecuada para perfumería. Por lo tanto, las mezclas de reacción no purificadas quedan generalmente excluidas de la presente invención a menos que se especifique lo contrario.

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

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

En aras de la claridad, por "producto de consumo perfumado" se entiende un producto de consumo que proporciona al menos un efecto perfumado agradable a la superficie o espacio sobre el que se aplica (por ejemplo, la piel, el cabello, un tejido o una superficie doméstica). En otras palabras, un producto de consumo perfumado según 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 aquí una descripción más detallada, que en cualquier caso no sería exhaustiva, pudiendo el experto seleccionarlos basándose en sus conocimientos generales y según la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

Ejemplos no limitativos de productos de consumo perfumados adecuados incluyen un perfume, como un perfume fino, un agua para salpicar o eau de parfum, una colonia o una loción para afeitar o para después del afeitado; un producto para el cuidado de tejidos, como un detergente líquido o sólido, un suavizante de tela, un potenciador de aroma líquido o sólido, un refrescante de tejidos, un agua para planchar, un papel, un blanqueador, un limpiador de alfombras, un producto para el cuidado de cortinas; un producto para el cuidado corporal, como un producto para el cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación colorante o una laca para el cabello, 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; una preparación cosmética (por ejemplo, una crema o loción para la piel, una crema evanescente o un desodorante o antitranspirante (por ejemplo, un aerosol o bolas de rodamiento), un depilatorio, un bronceador o un producto solar 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 baño, o un producto de higiene o un producto para el cuidado de los pies o las manos); un producto para el cuidado del aire, como un ambientador o un ambientador en polvo "listo para usar" que pueda utilizarse 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, como un eliminador de moho, un producto para el cuidado de muebles, una bayeta, un detergente para vajilla o un detergente para superficies duras (por ejemplo, suelos, baños, sanitarios o limpiacristales); un producto para el cuidado del cuero; un producto para el cuidado del automóvil, como un abrillantador, una cera o un limpiador de plásticos.

Algunos de los productos de consumo perfumados antes mencionados 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 mediante encapsulación o uniéndolos químicamente a otra sustancia química que sea adecuada para liberar el ingrediente de la invención ante un estímulo externo adecuado, como una enzima, luz, calor o un cambio de pH.

Las proporciones en las que los compuestos según la invención pueden incorporarse 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 coingredientes de una base determinada cuando los compuestos según la invención se mezclan con coingredientes perfumantes, disolventes o aditivos utilizados habitualmente en la técnica.

Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden del 0,001 % al 10 % en peso, o incluso más, de los compuestos de la invención sobre la base del peso de la composición a la que se incorporan. En el caso de productos de consumo perfumados, las concentraciones típicas son del orden del 0,001 % al 1 % en peso, o incluso más, de los compuestos de la invención en base al peso del producto de consumo al que se incorporan.

El compuesto de fórmula (I) puede prepararse según un procedimiento descrito a continuación.

40 Ejemplos

La invención se describirá ahora con más detalle mediante 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) utilizando un Bruker Advance II Ultrashield 400 plus que funciona a (400 MHz (¹H) y 100 MHz (¹³C)) o un Bruker Advance III 500 plus que funciona a (500 MHz (¹H) y 125 MHz (¹³C)) o una crisosonda Bruker Advance III 600 que funciona a (600 MHz (¹H) y 150 MHz (¹³C)). Los espectros se referenciaron internamente y los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto a TMS 0,0 ppm y las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

45 Ejemplo 1

Síntesis de 3-(4-n-butilciclohex-1-en-1-il)propanal (compuesto de fórmula (I))

50 a) Preparación de 8-butil-1-oxaespiro[4.5]decan-2-ona

El 4-n-butilciclohexanol (175 g; 1120 mmol) se colocó en un matraz de 1,5 l y 4 bocas equipado con 2 embudos de adición, termómetro y un aparato Dean-Stark. El alcohol se calentó bajo N₂ a 155°C y se añadieron simultáneamente pero por separado a la reacción acrilato de n-butilo (85 g; 660 mmol) y peróxido de di-terc-butilo (39,3 g; 264 mmol). La temperatura interna era inicialmente de 158°C, pero disminuía lentamente a medida que avanzaban las adiciones, por lo que la temperatura del baño se elevó lentamente hasta 165°C para restablecer una temperatura interna de 155°C. Durante el proceso se destiló un líquido (t-butanol) (temp- vapor = 79-81 ° C). La adición duró 6 h y se

recogieron 39 ml de t-butanol. La reacción se enfrió a 50°C. Se añadió MTBE (200 ml), seguido de 30 % aq. NaOH (50 g de NaOH disueltos en 110 ml de H₂O). La mezcla se agitó durante 30 minutos y, a continuación, se añadieron agua (200 ml) y más MTBE (200 ml). La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se transfirió a un embudo de separación de 2 litros. Se añadieron éter dietílico (500 ml) y agua (400 ml) y la mezcla se agitó enérgicamente. Se separaron las fases. La fase acuosa se volvió a extraer con éter dietílico (500 ml). Cada fase orgánica se trató con agua (300 ml). La fase orgánica (que contenía el exceso de 4-n-butilciclohexanol) se secó sobre sulfato sódico, se filtró y se concentró y destiló (bulbo a bulbo; 90°C/1 mbar) para dar 61 g (390 mmol) de 4-n-butilciclohexanol recuperado.

La fase acuosa (que contiene la sal sódica del ácido hidroxicarboxílico) se acidificó con 50 % de H₂SO₄ ac. (400 ml, esto protonó la sal del ácido que luego formó la lactona) y se extrajo con éter dietílico (2 x 750 ml). Cada fase org. se lavó con agua (2 x 1 litro), NaHCO₃, sat. ac. Las fracciones orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato sódico. La GC de la mezcla bruta mostró un 11 % de material de partida y un 84 % de producto. La mayor parte del material de partida se destiló por destilación bulbo a bulbo (80-105°C/0,028 mbar). La 8-butil-1-oxaespiro[4.5]decan-2-ona se destiló a 130°C/0,028 mbar), dando dos fracciones:

Fracción # 1: 49.21 g; 100 % puro por CG; 39:61 mezcla de diastereoisómeros

Fracción # 2: 1.87 g; 89 % de pureza por CG; 15:85 mezcla de diastereoisómeros

Rendimiento global: 242 mmol; 37 %

¹H-RMN: δ 0,89 (t, J 7 Hz, 3 H); 0,98-1,08 (m, 1 H); 1,19-1,39 (m, 8 H); 1,48 (m, 1 H); 1,60-1,91 (m, 5 H); 1,89 (t, J 7 Hz, 0,8 H); 2,057 (t, J 7 Hz, 1,2 H); 2,58 (m, 2 H) ppm.

¹³C-RMN: δ 14,08 (q); 14,11 (q); 22,89 (t); 22,94 (t); 28,63 (t); 28,66 (t); 29,17 (t); 29,37 (t); 29,41 (t); 30,60 (t); 34,14 (t); 35,64 (t); 35,94 (t); 36,10 (d); 36,30 (t); 36,40 (d); 36,87 (t); 85,94 (s); 87,29 (s); 176,71 (s); 176,93 (s) ppm.

b) Preparación de 3-(4-butilciclohex-1-en-1-il)propanoato de butilo

En un matraz de 500 ml equipado con una columna Vigreux corta, una trampa Dean-Stark y un condensador, se mezclaron 8-butil-1-oxaespiro[4.5]decan-2-ona (50,9 g; 242 mmol) y 1-butanol (89,7 g; 1210 mmol). Se añadió ácido sulfúrico concentrado (1,19 g; 12 mmol) y la solución se calentó en un baño de aceite a 150°C durante 9h. se evaporó el 1-butanol y el residuo se diluyó con n-pentano (500 ml). La solución se lavó con solución acuosa saturada de NaHCO₃ y salmuera (300 ml cada una). Las fases acuosas se trajeron con n-pentano (300 ml). Los extractos combinados se secaron sobre sulfato sódico y se filtraron. El producto se purificó por destilación bulbo a bulbo (132-160°C/0,046 mbar).

Fracción # 1: 4.46 g; 95 % por CG

Fracción # 2: 56.42 g; 95 % por CG

Fracción # 3: 1.9 g; 71 % por CG

Rendimiento global: 222 mmol; 92 %

¹H-RMN: δ 0,89 (t, J 7 Hz, 3 H); 0,93 (t, J 7,5 Hz, 3 H); 1,14-1,32 (m, 7 H); 1,34-1,47 (m, 3 H); 1,55-1,64 (m, 3 H); 1,71-1,77 (m, 1 H); 1,88-2,11 (m, 3 H); 2,23-2,28 (m, 2 H); 2,38-2,43 (m, 2 H); 71-1,77 (m, 1 H); 1,88-2,11 (m, 3 H); 2,23-2,28 (m, 2 H); 2,38-2,43 (m, 2 H); 4,07 (d, J 7 Hz, 2 H); 5,38 (m, 1 H) ppm.

¹³C-RMN: δ 13,73 (q); 14,15 (q); 19,17 (t); 22,98 (t); 28,37 (t); 29,27 (t); 29,28 (t); 30,74 (t); 32,05 (t); 32,73 (t); 32,97 (t); 33,39 (d); 36,18 (t); 64,16 (t); 121,15 (d); 135,99 (s); 173,72 (s) ppm.

c) Preparación de 3-(4-butilciclohex-1-en-1-il)propanal

Se añadió gota a gota hidruro de diisobutilaluminio (1M en diclorometano, 241 ml; 241 mmol) a una solución de 8-butil-1-oxaespiro[4.5]decan-2-ona (56,42 g; 95 %; 201 mmol) en diclorometano seco (500 ml) a - 70°C bajo N₂ (durante 1h30). La reacción se agitó a - 70°C durante 2h30 y se apagó añadiendo lentamente una solución acuosa al 10 % de tartrato de Na/K (sal de Rochelle; 700 g). En esta fase se requiere una agitación muy eficaz. La reacción se calentó hasta RT y se agitó durante la noche. Se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con diclorometano. Cada fase orgánica se lavó con salmuera. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato sódico y se filtraron. El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 15:1 a 10:1) seguida de destilación bulbo a bulbo (80°C/0,04 mbar).

Rendimiento: 30 g (154 mmol); 77 %

¹H-RMN: δ 0,89 (t, 77 Hz, 3 H); 1,15-1,33 (m, 7 H); 1,39-1,48 (m, 1 H); 1,56-1,64 (m, 1 H); 1,72-1,78 (m, 1 H); 1,88-2,12 (m, 3 H); 2,28 (m, 2 H); 2,49-2,54 (m, 2 H); 5,39 (m, 1 H); 9,76 (t, J 1,9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-RMN: δ 14,14 (q); 22,96 (t); 23,23 (t); 28,58 (t); 29,25 (t); 29,86 (t); 32,02 (t); 33,38 (d); 36,14 (t); 41,92 (t); 121,54 (d); 135,60 (s); 202,78 (d) ppm.

Ejemplo 2

Síntesis de 3-(4-(sec-butil)ciclohex-1-en-1-il)propanal (compuesto comparativo)

5 a) Preparación de 1-(2-(1,3-dioxolan-2-il)etil)-4-(sec-butil)ciclohexan-1-ol

Una solución de 2-(2-bromoetil-1,3-dioxolano) (18,0 g, 100 mmol) en THF se añadió lentamente gota a gota a una suspensión agitada de Mg (2,7 g, 112 mmol) en THF (100 mL). Mg activado con MgBr₂ (ca. 100 mg) y o algunos cristales de yodo. Una vez exotérmico, se añadió lentamente el bromuro gota a gota y se dejó subir la temperatura hasta 50-60°C, dejándola enfriar hasta 30°C. Se añadió una solución de 4-(sec-butil)ciclohexan-1-ona (100 mmol) en THF (20 mL). A continuación se añadió gota a gota una solución de 4-(sec-butil)ciclohexan-1-ona (100 mmol) en THF (20 mL). Temperatura durante la adición < 35°C. La solución se agitó durante 4 horas más a temperatura ambiente y después se vertió en una mezcla agitada de cloruro amónico saturado y hielo (1:1, 200 mL), se volvió a extraer con EtOAc (2 x 100 mL), se lavó con bicarbonato sódico saturado (100 mL), después con salmuera (100 mL), se secó sobre MgSO₄, se filtró y los disolventes se eliminaron al vacío. El alcohol bruto como mezcla de isómeros *cis* y *trans* se utilizó directamente en el siguiente paso sin purificación adicional.

10 b) Preparación de 2-(2-(4-sec-butil)ciclohex-1-en-1-il)etil)-1,3-dioxolano

20 Se añadió lentamente POCl₃ (4,4 g, 28,5 mmol) gota a gota a una solución agitada del alcohol obtenido en el paso a) (4,8 g, 19 mmol) en piridina (25 mL) enfriada a 0°C. La suspensión se agitó a 0°C durante 30 minutos y después se dejó calentar a temperatura ambiente durante 1 hora más. La suspensión se agitó a 0°C durante 30 minutos, después se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora más. A continuación, la suspensión se vertió en hielo/agua, se extrajo con EtOAc (2 x 100 mL), se lavó con bicarbonato sódico saturado hasta la neutralidad, se lavó con H₂SO₄ al 10%, salmuera, se secó sobre MgSO₄, se filtró y los disolventes se eliminaron al vacío. El dioxolano crudo se purificó de nuevo por destilación bulbo a bulbo (Kügelrohr) para dar el dioxolano puro, 3,5 g.

25 ¹H (400 MHz) : δ 0,78-0,90 (m, 6H), 1,06-1,31 (m, 3H), 1,32-1,49 (m, 2H), 1,64-1,80 (m, 4H), 1,88-2,09 (m, 4H), 3,81-3,90 (m, 2H), 3,91-4,01 (m, 2H), 4,86 (t, J 4,9, 1H), 5,42 (bs, 1H) ppm.

¹³C (100 MHz): δ 11,7, 11,8, 15,4, 15,8 (q), 25,5, 26,4, 26,7, 27,2, 27,6, 29,2, 29,3, 29,6, 32,2, 32,3 (t), 38,0, 38,3, 38,8, 39,0 (d), 64,9 (t), 104,5 (d), 121,0, 121,1 (d), 136,8 (s) ppm.

30 c) Preparación de 3-(4-(sec-butil)ciclohex-1-en-1-il)propanal

35 El dioxolano obtenido en el paso b) (3,4 g, 14,4 mmol) se disolvió en acetona (45 mL) y agua (15 mL) y se añadió HCl concentrado (0,5 mL), después la mezcla se calentó a reflujo durante 15 horas. La mezcla se enfrió, se diluyó en Et₂O(100 mL), la fase acuosa se volvió a extraer con Et₂O(100 mL). El extracto orgánico combinado se lavó con bicarbonato sódico saturado (2 x 50 mL), salmuera (50 mL), se secó sobre MgSO₄, se filtró y los disolventes se eliminaron al vacío para obtener el aldehído bruto. La purificación posterior mediante destilación bulbo a bulbo dio el aldehído deseado, 2,5 g.

40 ¹H (400 MHz): δ 0,83 (t, J 6,4, 3/2H), 0,86 (t, J 7,2, 3/2H), 1,09-1,32 (m, 4H), 1,33-1,47 (m, 3H), 1,66-1,82 (m, 3H), 1,88-2,02 (m, 3H), 2,28 (t, J 7,4, 2H), 2,49-2,54 (m, 2H), 5,41 (bs, 1H), 9,76 (t, J 2,0, 1H) ppm.

¹³C (100 MHz): δ 11,7, 11,8, 15,4, 15,8 (q), 25,4, 26,4, 26,7, 27,0, 27,6, 29,3 29,4, 29,5, 29,8 (t), 37,9, 38,2, 38,7, 38,9 (d), 41,9 (t), 121,9, 122,0 (d), 135,6 (s), 202,8 (d) ppm.

Ejemplo 3

45 Síntesis de 3-[4-(1,2-dimetilpropil)-1-ciclohexen-1-il]propanal (compuesto de fórmula (I))

Se preparó 3-[4-(1,2-dimetilpropil)-1-ciclohexen-1-il]propanal siguiendo la parte experimental comunicada en el Ejemplo 2 sustituyendo, en el primer paso, 4-(sec-butil)ciclohexan-1-ona por 4-(3-metilbutan-2-il)ciclohexan-1-ona.

2-(2-(4-(3-metilbutan-2-il)ciclohex-1-en-1-il)etil)-1,3-dioxolano

45 ¹H (400 MHz) : δ 0,72-0,81 (m, 6H), 0,88 (d, J 2,6, 3/2H), 0,91 (d, J 2,6, 3/2H), 1,00-1,31 (m, 3H) 1,38-1,53 (m, 2H), 1,62-1,83 (m, 5H), 1,90-2,10 (m, 4H), 3,82-3,87 (m, 2H), 3,94-3,99 (m, 2H), 4,86 (t, J 4,9, 1H), 5,41 (bs, 1H) ppm.

¹³C (100 MHz): δ 11,0, 11,3, 17,4, 17,8, 21,8, 21,9 (q), 25,8, 27,9, 28,1 (t), 28,8, 29,0 (d), 29,1, 29,2, 30,7 31,8, 32,2 (t), 36,2 36,4, 43,1, 43,5 (d), 64,9 (t), 104,5, 121,0 (d), 136,7, 136,8 (s) ppm.

50 3-(4-(3-metilbutan-2-il)ciclohex-1-en-1-il)propanal

¹H (400 MHz): δ 0,73-0,81 (m, 6H), 0,88 (d, J 2,2, 3/2H), 0,90 (d, J 2,2, 3/2H), 1,02-1,32 (m, 3H), 1,38-1,53 (m, 1H), 1,62-1,84 (m, 3H), 1,88-2,06 (m, 3H), 2,28 (t, J 7,4, 2H), 2,49-2,55 (m, 2H), 5,41 (bs, 1H), 9,76 (t, J 1,9, 1H) ppm.

¹³C (100 MHz): δ 11,0, 11,3, 17,4, 17,8, 21,7, 21,8 (q), 25,7, 27,8, 28,1 (t), 28,8, 28,9 (d), 29,2, 29,3, 29,7, 30,6 (t), 36,1, 36,3 (d), 41,9 (t), 43,0, 43,4 (d), 121,9 (d), 135,5, 135,6 (s), 202,8 (d) ppm.

Ejemplo 4

Síntesis de 3-(4-n-propilciclohex-1-en-1-il)propanal (compuesto comparativo)

- 5 Se preparó 3-(4-propilciclohex-1-en-1-il)propanal siguiendo la parte experimental informada en el Ejemplo 2 sustituyendo, en el primer paso, 4-(sec-butil)ciclohexan-1-ona por 4-propilciclohexan-1-ona.

2-(2-(4-Propylcyclohex-1-en-1-il)ethyl)-1,3-dioxolano

Se obtuvo 2-(2-(4-Propilciclohex-1-en-1-il)ethyl)-1,3-dioxolano en un 81% de rendimiento.

IR: 2954, 2910, 2872, 1465, 1450, 1407, 1378, 1360, 1130, 1035, 963, 940, 916, 891, 807, 737.

- 10 ¹H-RMN: δ 0,90(t, J = 7,2, 3H); 1,16-1,26 (m, 3H); 1,30-1,36 (m, 2H); 1,44-1,50 (m, 1H); 1,57-1,63 (m, 1H); 1,72-1,77 (m, 3H); 1,90-2,0 (m, 2H); 2,0-2,09 (m, 3H); 3,83-3,87(m, 2H); 3,95-3,99(m, 2H); 4,86(t, J = 4,7, 1H); 5,40 (brs, 1H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz): δ 14,4(q); 20,1(t); 28,5(t); 29,4(t); 31,9(t); 32,0(t); 32,2(t); 33,2(d); 38,8(t); 64,9 (2t); 104,5(d); 120,6(d); 136,8(s) ppm.

- 15 3-(4-propilciclohex-1-en-1-il)propanal

Se obtuvo 3-(4-n-propilciclohex-1-en-1-il)propanal con un rendimiento del 74%.

IR: 2955, 2911, 2872, 2833, 2715, 1725, 1464, 1454, 1437, 1411, 1388, 1378, 1053, 916, 804, 737.

- 10 ¹H (400 MHz): δ 0,89(t, J = 7,3, 3H); 1,15-1-27(m, 3H); 1,33 (brhex, J = 7,3, 2H); 1,42-1-50 (m, 1H); 1,56-1,65 (m, 1H); 1,72-1,77 (m, 1H); 1,91 (brd, J = 17, 1H); 1,95-2,03 (m, 1H); 2,08 (brd, J = 17, 1H); 2,28 (t, J = 7,5, 2H); 2,50-2,54 (m, 2H); 5,39 (brs, 1H); 9,76 (t, J = 1,9, 1H) ppm.

¹³C (100 MHz): δ 14,3(q); 20,1(t); 28,6(t); 29,2(t); 29,8(t); 31,9(t); 33,1(d), 38,7(t); 41,9(t); 121,5(d); 135,6(s), 202,8(d) ppm.

Ejemplo 5

Síntesis de 2-metil-3-(4-propilciclohex-1-en-1-il)propanal (compuesto comparativo)

- 25 Se preparó 2-metil-3-(4-propilciclohex-1-en-1-il)propanal siguiendo la parte experimental comunicada en el Ejemplo 2 sustituyendo, en el primer paso, 4-(sec-butil)ciclohexan-1-ona por 4-propilciclohexan-1-ona y 2-(2-bromoethyl)-1,3-dioxolano por 2-(1-bromopropan-2-il)-1,3-dioxolano (preparado según JP 2016084325).

2-(1-(4-propylcyclohex-1-en-1-il)propan-2-il)-1,3-dioxolano

- 30 Se obtuvo 2-(1-(4-propilciclohex-1-en-1-il)propan-2-il)-1,3-dioxolano en un 76% de rendimiento en forma de mezcla 1:1 de estereoisómeros.

IR: 2956, 2910, 2872, 1456, 1436, 1397, 1376, 1157, 1133, 1108, 1080, 1059, 1039, 997, 966, 940, 915, 800.

¹H-RMN: δ 0,85(d, J = 6,8, 3H); 0,89(t, J = 7,3, 3H); 1,15-1,25(m, 3H); 1,33(hept, J = 7,1, 2H); 1,41-1,52(m, 1H); 1,57-1,65(m, 1H); 1,71-1,80(m, 2H); 1,84-2,00 (m, 3H); 2,08 (brd, J = 16, 1H); 2,15-2,23(m, 1H), 3,84-3,96(m, 4H); 4,69(d, J = 4,1, 0,5H); 4,70 (d, J = 3,9, 0,5H); 5,39 (brs, 1H).

- 35 ¹³C-RMN (100 MHz): δ 13,3, 13,1(q); 14,4, 14,4(q); 20,1, 20,1(t); 28,4, 28,0(t); 29,4, 29,4(t); 32,1, 32,2(t); 33,1, 33,3(d); 34,7, 34,9(d); 40,0, 39,6(t); 38,9, 38,7(t); 65,1 (2t); 107,5, 107,4(d); 122,5, 122,5(d); 135,3, 135,3(s) ppm.

2-metil-3-(4-propilciclohex-1-en-1-il)propanal

Se obtuvo 2-metil-3-(4-propilciclohex-1-en-1-il)propanal dioxolano en un rendimiento del 75% en forma de mezcla 1:1 de diastereoisómeros.

- 40 IR: 2956, 2911, 2872, 2835, 2706, 1726, 1455, 1435, 1394, 1376, 1139, 916, 795.

¹H (400 MHz): δ 0,89(t, J = 7,3, 3H); 1,04 (d, J = 7,1, 3H); 1,15-1,25 (m, 2H); 1,33(hex, J = 7,4, 2H); 1,42-1,51(m, 1H); 1,54-1,65(m, 2H); 1,72-1,77(m, 1H); 1,86-2,01(m, 3H); 2,09 (brd, J = 17, 1H); 2,34-2,40(m, 1H); 2,47-2,54(m, 1H); 5,42 (brs, 1H); 9,60(d, J = 2,6, 1H) ppm.

- 45 ¹³C (100 MHz): δ 13,2, 13,4(q); 14,4(q), 20,1(t); 28,3, 28,4(t); 29,1, 29,2(t); 32,1, 32,0(t), 33,0, 33. (d); 38,6, 38,7(t); 38,9, 39,0(t), 44,3, 44,4(d), 123,5, 123,6(d); 134,0, 134,1(s), 205,4(d) ppm.

Ejemplo 6**Síntesis de 3-(4-(sec-butil)ciclohex-1-en-1-il)-2metilpropanal (compuesto comparativo)**

Se preparó 3-(4-(sec-butil)ciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal siguiendo la parte experimental comunicada en el Ejemplo 2 sustituyendo, en el primer paso, 2-(2-bromoethyl-1,3-dioxolano por 2-(1-bromopropan-2-il)-1,3-dioxolano (preparado según JP 2016084325).

2-(1-(4-sec-butil)cyclohex-1-en-1-il)propan-2-il)-1,3-dioxolano

Se obtuvo 2-(1-(4-sec-butil)cyclohex-1-en-1-il)propan-2-il)-1,3-dioxolano en un rendimiento del 50% en forma de una mezcla 1:1:1:1 de diastereoisómeros.

IR: 2959, 2914, 2874, 2838, 1460, 1436, 1397, 1377, 1218, 1157, 1136, 1108, 1081, 1057, 1039, 998, 941, 911, 847, 801, 722.

¹H(400 MHz): δ 0,81-0,89(*m*, 9H); 1,08-1,30(*m*, 3H); 1,35-1,45(*m*, 2H); 1,65-1,83(*m*, 3H); 1,85-2,00(*m*, 4H); 2,15-2,23 (brt, *J* = 14, 1H); 3,82-3,89(*m*, 2H); 3,91-3,98(*m*, 2H); 4,69(*d*, *J* = 4,0, 0,5H); 4,71(*d*, *J* = 3,9, 0,5H); 5,41 (brs, 1H) ppm.

¹³C(100 MHz): δ 11,8, 11,7(*q*); 13,4, 13,1(*q*); 15,8, 15,8(*q*); 25,6, 25,5(*t*); 26,4, 26,4, 26,7, 26,7(*t*); 27,8, 27,7, 28,9, 28,8(*t*); 29,1, 29,0, 29,6, 29,6(*t*); 34,., 34,9, 34,6(*d*); 38,1, 38,1, 38,4, 38,3 (*d*); 38,8, 38,7, 39,1, 39,0(*t*); 34,6 (*d*); 38,1, 38,1, 38,4, 38,3(*d*); 38,8, 38,7, 39,1, 39,0(*d*); 40,0, 39,5(*t*); 65,1 (2*f*); 107,5, 107,3(*d*); 123,0, 122,9(*d*); 135,4, 135,3,(s) ppm.

3-(4-(sec-butil)ciclohex-1-en-1-il)-2metilpropanal

Se obtuvo 3-(4-(sec-butil)ciclohex-1-en-1-il)-2metilpropanal en un 81% de rendimiento en forma de una mezcla 1:1:1:1 de estereoisómeros.

IR: 2960, 2916, 2874, 2836, 2707, 1726, 1455, 1435, 1393, 1377, 1145, 912, 797.

¹H (400 MHz): δ 0,81-0,89(*m*, 6H); 1,04(*d*, *J* = 6,8, 3H); 1,09-1,32(*m*, 4H); 1,34-1,46(*m*, 2H); 1,66-1,83(*m*, 2H); 1,87-2,02(*m*, 3H); 2,33-2,40(*m*, 1H); 2,46-2,54 (*m*, 1H); 5,44 (brs, 1H); 9,61(*d*, *J* = 2,5, 1H) ppm.

¹³C (100 MHz): δ 11,7, 11,8(*q*); 13,2, 13,4(*q*); 15,4, 15,8(*q*), 25,3, 25,4, 26,4, 26,7(*t*); 27,0, 27,1, 27,6, 27,7(*t*); 29,1, 29,2(*t*); 29,5, 29,6(*t*); 37,9, 38,0, 38,2, 38,2(*d*); 38,7, 38,7, 38,9, 38,9(*d*); 39,8, 38,9(*t*); 44,3, 44,4(*d*); 123,9, 124,0, 124,1, 124,1(*d*), 134,0, 134,0(s); 205,4, 205,4(*d*) ppm.

Ejemplo 7**Síntesis de 3-(4-n-butilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal (compuesto comparativo)**

Formaldehído al 55 % (Formcel, 0,9 g; 16,5 mmol), dimetilamina acuosa al 40 % (0,15 g ; 1,33 mmol) y ácido propiónico (0,4 g; 5,4 mmol) se calentaron a 90°C bajo N₂. se añadió 3-(4-butilciclohex-1-en-1-il)propanal obtenido en el ejemplo 1(2 g; 10,3 mmol). Tras 10 minutos, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con MTBE. La reacción se lavó con NH₄Cl acuoso saturado, ácido cítrico acuoso al 10 %, agua y salmuera. Cada fase acuosa se extrajo con MTBE. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato sódico. El residuo se purificó por destilación bulbo a bulbo (100°C/0,1 mbar) para dar un compuesto que se disolvió en etanol (10 ml) y se hidrogenó a presión y temperatura ambiente en presencia de 5 % de paladio sobre carbón (50 mg). El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 99:1) seguida de destilación bulbo a bulbo (90°C/0,1 mbar).

Rendimiento: 0,44 g (98 % de pureza; 2,1 mmol; 20 %). Es una mezcla 1:1 de diastereoisómeros.

¹H-RMN: δ 0,89 (t ; 3 H, *J* 7 Hz); 1,04 (dd, *J* 11,2 Hz ; *J* 2= 7 Hz, 3 H); 1,15-1,32 (*m*, 8 H); 1,44 (*m*, 1 H); 1,62 (*m*, 1 H); 1,75 (*m*, 1 H); 1,85-2,01 (*m*, 2 H); 2,09 (*m*, 1 H); 2,37 (*m*, 1 H); 2,50 (*m*, 1 H); 5,42 (*m*, 1 H); 9,61 (t, *J* 2,2 Hz, 1 H) ppm.

¹³C-RMN: δ 13,20 (*q*); 13,40 (*q*); 14,14 (*q*); 22,97 (t); 28,29 (t); 28,36 (t); 29,18 (t); 29,23 (t); 29,25 (t); 32,07 (t); 32,12 (t); 33,30 (*d*); 33,37 (*d*); 36,06 (t); 36,11 (t); 38,94 (t); 38,97 (t); 44,34 (*d*); 44,41 (*d*); 123,59 (*d*); 123,64 (*d*); 134,04 (s); 134,06 (s); 205,36 (*d*); 205,37 (*d*) ppm.

Ejemplo 8**Síntesis de 3-(4-n-butilciclohex-1-en-1-il)butanal (compuesto comparativo)****a) Preparación de 8-butil-4-metil-1-oxaespri[4.5]decan-2-ona**

El procedimiento descrito para la preparación de 8-butil-1-oxaespri[4.5]decan-2-ona (véase el Ejemplo 1 a)) se adaptó utilizando los siguientes compuestos y cantidades:

4-n-butilciclohexanol (46,78 g; 300 mmol); E-n-butilcrotonato (24,13 g; 166 mmol); peróxido de di-terc-butilo (9,93 g; 67 mmol). El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 5:1 a 3:1) seguida de destilación bulbo a bulbo (100°C/0,015 mbar).

Rendimiento: 10.92 g (49 mmol; 29 %). Es una mezcla de 4 diastereoisómeros.

5 ^1H -RMN: δ 0,89 (m, 3 H); 1,046 (m, 3 H); 1,19-1,42 (m, 9 H); 1,54-1,89 (m, 6 H); 2,14-2,44 (m, 2 H); 2,85-2,61 (m, 1 H) ppm.

^{13}C -RMN: δ 14,10 (q); 14,11 (q); 14,33 (q); 15,44 (q); 22,89 (t); 22,93 (t); 27,98 (t); 28,24 (t); 28,88 (t); 29,04 (t); 29,16 (t); 29,52 (t); 29,57 (t); 30,48 (t); 34,25 (t); 34,35 (t); 34,83 (d); 35,60 (d); 36,09 (t); 36,46 (t); 36,62 (t); 36,83 (d); 37,36 (t); 39,75 (d); 88,10 (s); 88,54 (s); 176,14 (s); 176,29 (s) ppm.

10 **b) Preparación de 3-(4-butilciclohex-1-en-1-il)butanoato de butilo**

El procedimiento descrito para la preparación de 3-(4-butilciclohex-1-en-1-il)propanoato (ver ejemplo 1 b)) se adaptó utilizando los siguientes compuestos y cantidades:

8-butil-4-metil-1-oxaespiro[4.5]decan-2-ona (10,54 g; 47 mmol); 1-butanol (17,42 g; 235 mmol); ácido sulfúrico concentrado (0,23 g; 2,35 mmol). El producto se purificó por destilación bulbo a bulbo (120-160°C/0,025 mbar).

15 Rendimiento: 12.91 g (46 mmol; 98 %). Es una mezcla de 2 diastereoisómeros.

^1H -RMN: δ 0,89 (m, 3 H); 0,93 (t, J 7,4 Hz, 3 H); 1,029 (dd, J 1Hz; J 2= 6,8 Hz, 3 H); 1,11-1,31 (m, 7 H); 1,33-1,46 (m, 3 H); 1,59 (m, 3 H); 1,72-1,78 (m, 1 H); 1,97 (m, 2 H); 2,07 (m, 1 H); 2,24 (m, 1 H); 2,59 (m, 3 H); 1,72-1,78 (m, 1 H); 1,97 (m, 2 H); 2,07 (m, 1 H); 2,24 (m, 1 H); 2,41 (m, 1 H); 2,56 (m, 1 H); 4,05 (m, 2 H); 5,41 (m, 1 H).

^{13}C -RMN: δ 13,72 (q); 14,15 (q); 19,15 (q); 19,18 (t); 19,20 (t); 19,59 (q); 22,97 (t); 23,01 (t); 25,43 (t); 25,59 (t); 29,25 (t); 29,26 (t); 29,33 (t); 29,37 (t); 30,74 (t); 30,78 (t); 32,03 (t); 32,07 (t); 33,57 (d); 33,58 (d); 36,16 (t); 36,23 (t); 37,87 (d); 37,90 (t); 03 (t); 32,07 (t); 33,57 (d); 33,58 (d); 36,16 (t); 36,23 (t); 37,87 (d); 37,90 (d); 40,53 (t); 40,77 (t); 64,03 (t); 64,04 (t); 120,25 (d); 120,41 (d); 140,39 (s); 140,47 (s); 173,16 (s); 173,20 (s).

20 **c) Preparación de 3-(4-n-butilciclohex-1-en-1-il)butanal**

El procedimiento descrito para la preparación de 3-(4-butilciclohex-1-en-1-il)propanal (ver Ejemplo 1 c)) se adaptó usando los siguientes compuestos y cantidades:

3-(4-butilciclohex-1-en-1-il)butanoato de butilo (12,9 g; 46 mmol); hidruro de diisobutilaluminio (solución 1M en diclorometano, 55,2 ml, 55,2 mmol). El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 15:1 a 10:1) seguida de destilación bulbo a bulbo (80°C/0,035 mbar). Es una mezcla de 2 diastereoisómeros.

30 Rendimiento: 7.72 g (92 % pureza; 34 mmol; 74 %).

^1H -RMN: δ 0,89 (t amplio, J 6,9 Hz, 3 H); 1,06 (d, J 6,9 Hz, 3 H); 1,12-1,33 (m, 8 H); 1,39-1,48 (m, 1 H); 1,56-1,66 (m, 1 H); 1,72-1,85 (m, 1 H); 1,90-2,00 (m, 2 H); 2,09 (m, 1 H); 2,48 (m, 1 H); 2,65 (m, 1 H); 5,44 (m, 1 H); 9,68 (m, 1 H) ppm.

^{13}C -RMN: δ 14,14 (q); 19,48 (q); 19,84 (q); 22,96 (t); 25,72 (t); 25,85 (t); 29,23 (t); 29,26 (t); 31,99 (t); 33,55 (d); 35,67 (d); 35,73 (d); 36,13 (t); 36,15 (t); 48,82 (t); 49,01 (t); 120,86 (d); 120,97 (d); 140,05 (s); 140,09 (s); 202,97 (d); 202,99 (d) ppm.

Ejemplo 9

Síntesis de 3-(4-isobutilciclohex-1-en-1-il)propanal (compuesto comparativo)

a) Preparación de 1-(2-(1,3-dioxolan-2-il)etil)-4-isobutilciclohexan-1-ol

40 Bajo atmósfera de argón, a una suspensión de virutas de magnesio (2,45 g, 102 mmol) en THF (8 ml) se añadió lentamente gota a gota una solución de 2-(2-bromoetil)-1,3-dioxolano (16,8 g, 93 mmol) en THF (75 ml). La exotermia se mantuvo a 40°C con un baño refrigerante. Tras otros 60 minutos de agitación a temperatura ambiente, se añadió lentamente, gota a gota, una solución de la cetona preparada según WO9955811 (9,4 g, 61 mmol) en THF (20 ml). Después de otras 15 horas a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió sobre una mezcla de hielo y 45 solución saturada de cloruro amónico, se extrajo con MTBE 2 veces y la fase orgánica combinada se lavó con solución saturada de bicarbonato sódico y después con salmuera, se secó sobre Na_2SO_4 , se filtró y los disolventes se eliminaron al vacío para obtener el alcohol bruto 16,6 g que se utilizó directamente en el paso siguiente sin purificación adicional. ^1H -RMN: mayor, deducido de la mezcla δ 0,85(d, J = 6,7, 6H); 0,93-2,10 (m, 17H);

3,83-3,88(m, 2H); 3,95-4,00(m, 2H); 4,88(t, J = 4,6, 1H) ppm.

¹³C-RMN: mayor deducido de la mezcla δ 22,9 (2q); 24,8(d); 27,5(t); 28,5 (2t); 34,8(d); 37,0 (2t); 37,8(t); 46,5(t); 64,9 (2t); 70,3(s); 104,9(d) ppm.

b) Preparación de 2-(2-(4-isobutilciclohexano-1-en-1-il)etil-1,3-dioxolano

5 1-(2-(1,3-dioxolan-2-il)etil)-4-isobutilciclohexan-1-ol (15,0 g, 59 mmol) se disolvió en piridina (80 ml) y la solución se enfrió a 0°C. Se añadió lentamente gota a gota POCl₃ (15,0 g, 98 mmol). Se añadió lentamente POCl₃ (15,0 g, 98 mmol) gota a gota. La solución se calentó lentamente hasta temperatura ambiente y se agitó durante 18 horas más. A continuación, la mezcla se enfrió y se vertió con precaución en hielo, después se extrajo con MTBE y la fase orgánica se lavó con precaución con solución saturada de NaHCO₃, después con ácido sulfúrico diluido (5%, 2 x), salmuera, se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y los disolventes se eliminaron al vacío para obtener el acetal, 11,2 g, 80%.

10 ¹H RMN: δ 0,86 (d, J 6,5, 6H), 1,10 (t, J 6,9, 2H), 1,12-1,23 (m, 6H), 1,49-1,79 (m, 5H), 3,82- 3,88 (m, 2H), 3,92-3,98 (m, 2H), 4,86 (t, J 4,8, 1H), 5,36-5,42 (bs, 1H) ppm.

¹³C RMN: δ 22,7 (q), 23,1 (q), 24,9 (d), 28,5 (t), 29,6 (t), 31,0 (d), 31,9 (t), 32,2 (t), 32,2 (t), 46,1 (t), 64,8 (t), 104,5 (d), 120,6 (d), 136,8 (s) ppm;

c) Preparación de 3-(4-isobutilciclohexano-1-en-1-il)propanal

15 El acetal crudo (11,9 g, 50 mmol) se disolvió en una mezcla de acetona (200 ml) y agua (70 ml), después se añadió lentamente HCl (concentrado, 4 ml) y la solución se calentó a reflujo durante 4 horas, después se enfrió. La solución se diluyó con solución saturada de NaHCO₃ y se extrajo con MTBE 2 veces. La fase orgánica combinada se lavó con salmuera, se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y los disolventes se eliminaron al vacío para obtener el aldehído bruto, 13,0 g. La purificación posterior por destilación (Kügelrohr, 0,7 mbar, 110-150°C) dio aldehído 7,5 g. 7 mbar, 110-150°C) dio el aldehído 7,5 g. La purificación posterior por cromatografía (SiO₂) utilizando ciclohexano:EtOAc (99:1) dio el aldehído que se redestildó como antes para dar el 3-(4-isobutilciclohexano-1-en-1-il)propanal puro, 2,75 g, 28%.

¹H RMN: δ 0,86 (d, J 6,5, 6H), 1,10 (t, J 6,9, 2H), 1,13-1,23 (m, 1H), 1,48-1,61 (m, 2H), 1,66(m7, J 6,9, 1H); 1,86- 2,11 (m, 3H), 2,28 (t, J 7,4, 2H), 2,53 (td, J 7,7, 1,8 2H), 5,36-5,42 (bs, 1H) ppm.

¹³C RMN: δ 22,7 (q), 23,1 (q), 24,9 (d), 28,6 (t), 29,4 (t), 29,8 (t), 30,9 (d), 32,1 (t), 41,9 (t), 46,0 (t), 121,5 (d), 135,6 (s), 202,8 (d) ppm.

Ejemplo 10

Síntesis de 3-(4-isobutilciclohex-1-en-1-il)-2-metilproianal (compuesto comparativo)

a) Preparación de 1-(2-(1,3-Dioxolan-2-il)propil)-4-isobutilciclohexan-1-ol

30 2-(2-bromoetil)-1,3-dioxalano (20 g, 93 mmol, D. J. Collins, A. M. James, Aust. J. Chem. 1989, 42, 223) se añadió gota a gota a una suspensión de Mg (2,495 g, 103 mmol) en THF (100 ml) manteniendo la temperatura a 15-20°C. Tras un periodo adicional de 2 h a 20°C, este reactivo stock de Grignard era 1,0 M según valoración. Una solución de 4-isobutilciclohexanona (6170 mg, 40 mmol, A. R. Pinder, J. Chem. Soc. 1956, 1577; M. Julia, C. Descoins, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 1805) en THF (50 ml) se añadió gota a gota a una soln. del reactivo de Grignard anterior (1,0 M, 40 ml, 40 mmol) manteniendo la temperatura por debajo de 30°C. Después de 18 h a 20°C, la mezcla de reacción se vertió sobre NH₄Cl acuoso saturado frío y después se extrajo con Et₂O. La fase orgánica se lavó con salmuera, se secó (Na₂SO₄), se filtró y se concentró, purificándose después por CC/SiO₂ (ciclohexano/AcOEt 9:1) para obtener 1-(2-(1,3-Dioxolan-2-il)propil)-4-isobutilciclohexan-1-ol en un 69% de rendimiento como mezcla 55:45 de estereoisómeros.

IR: 3470, 2951, 2924, 2868, 1462, 1398, 1384, 1366, 1212, 1104, 1054, 1016, 999, 930, 870.

40 ¹H-RMN: mayor δ 0,85(d, J = 6,5, 6H); 1,05(d, J = 7,2, 3H); 1,23-1,27(m, 2H); 1,35-1,53 (m, 4H); 1,55-1,69(m, 6H); 1,73-1,80(m, 2H); 1,96-2,00(m, 1H); 3,09 (brs, 1OH); 3,85-3,90(m, 2H); 3,96-4,00(m, 2H); 4,69(d, J = 5,2, 1H).menor δ 0,85(d, J = 6,5, 6H); 1,03(d, J = 7,2, 3H); 1,23-1,27(m, 2H); 1,35-1,53(m, 4H); 1,55-1,69(m, 6H); 1,73-1,80(m, 2H); 2,04-2,08(m, 1H); 2,71 (brs, 1OH); 3,85-3,90(m, 2H); 3,96-4,00(m, 2H); 4,68(d, J = 5,2, 1H) ppm.

45 ¹³C-RMN: mayor (1r,4r)-1-(2-(1,3-dioxolan-2-il)propil)-4-isobutilciclohexan-1-ol δ 18,0(q); 22,9 (2q); 25,1 (d); 26,9(t); 30,0(t); 31,9(d); 34,1(d); 36,6(t); 39,3(t); 45,6(t); 45,8(t); 64,9(t); 65,0(t); 71,4(s); 108,0(d). menor (1s,4s)-1-(2-(1,3-dioxolan-2-il)propil)-4-isobutilciclohexan-1-ol δ 18,0(q); 22,9 (2q); 24,8(d); 28,5(t); 28,6(t); 31,8(d); 34,8(d); 36,5(t); 38,9(t); 45,8(t); 46,6(t); 64,9(t); 65,0(t); 70,1(s); 108,0(d) ppm.

b) Preparación de 2-(1-(4-isobutilciclohex-1-en-1-il)propan-2-il)-1,3-dioxolano

50 Se añadió gota a gota POCl₃ (6,27 g, 40,9 mmol) en 15 min. a una solución de 1-(2-(1,3-Dioxolan-2-il)propil)-4-isobutilciclohexan-1-ol (7,37 g, 27,3 mmol) en piridina (40 ml) a 0°C. Después de 15 min. a 0°C y otros 60 min. a 20°C, la mezcla de reacción se enfrió a 0°C y se añadió lentamente una mezcla de hielo/H₂O (50 ml), seguida de Et₂O (100 ml). Tras 1 h a 20°C, se particionó la mezcla de reacción. La fase acuosa se lavó con solución acuosa saturada de

NaHCO3, salmuera hasta neutralidad, se secó (Na2SO4), se concentró y se purificó por CC/SiO2 (ciclohexano/AcOEt 98:2) para obtener 2-(1-(4-isobutilciclohex-1-en-1-il)propan-2-il)-1,3-dioxolano en un 79% de rendimiento.

IR: 2953, 2907, 2835, 1464, 1436, 1397, 1384, 1366, 1156, 1135, 1109, 1081, 1057, 1037, 998, 969, 943, 915, 801.

¹H-RMN: δ 0,86 (d, J = 6,9, 3H); 0,87(d, J = 6,2, 6H); 1,11(t, J = 7, 2H); 1,13-1,21 (m, 1H); 1,53-1,79(m, 6H); 1,85-1,99(m, 2H); 2,08 (brd, J = 15, 1H); 2,20 (brt, J = 11, 1H); 3,84-3,87(m, 2H); 3,92-3,97(m, 2H); 4,70(d, J = 3,8, 1H); 5,40(s, 1H) ppm.

¹³C-RMN: δ 13,1(q); 22,7(q); 23,1(q); 24,9(d); 28,4(t); 29,6(t); 31,1(d); 32,2(t); 34,7(d); 40,0(t); 46,2(t); 65,1 (2t); 107,5(d); 122,5(d); 135,3(s) ppm.

c) Preparación de 3-(4-isobutilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal

10 Tras 18 h a 20°C, la mezcla de reacción se diluyó con Et₂O(50 ml) y se extrajo con solución acuosa saturada de NaHCO3, a continuación, con salmuera. La fase orgánica se secó (Na2SO4), se concentró y el aceite resultante se purificó por CC/SiO2 (ciclohexano/AcOEt 97:3) para obtener 3-(4-isobutilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal en un 48% de rendimiento. Alternativamente, se añadió HCl al 5% (121 ml) en 5 min. a una solución de 2-(1-(4-isobutilciclohex-1-en-1-il)propan-2-il)-1,3-dioxolano (21,7 g, 80 mmol) en acetona (150 ml) a 15°C. Tras 2 h a refluxo, la mezcla de reacción fría se lavó con NaHCO3 sat. ac. La fase orgánica se lavó con salmuera, se secó (Na2SO4), se concentró y se purificó por CC/SiO2 (ciclohexano/AcOEt 99:1) para obtener 3-(4-isobutilciclohex-1-en-1-il)-2-metilpropanal en un rendimiento del 75%.

IR: 2954, 2906, 2870, 2834, 2707, 1726, 1691, 1465, 1454, 1435, 1384, 1366, 1142, 915, 867, 795.

¹H-RMN: δ 0,87(d, J = 6,8, 6H); 1,04(d, J = 7, 3H); 1,10(t, J = 7,0, 2H); 1,14-1,22(m, 1H); 1,52-1,61(m, 2H); 1,66(dhept, J = 6,6, 1,8, 1H); 1,70-1,75(m, 1H); 1,87-2,00(m, 3H); 2,08(d, J = 15,8, 1H); 2,37(dt, J = 14, 6,6, 1H); 2,51(dhex, J = 6,8, 1,8, 1H); 5,42(m, 1H); 9,62(d, J = 1,7, 1H) ppm.

¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ 13,4 (q), 22,7 (q), 23,1 (q), 24,9 (d), 28,3 (t), 29,4 (t), 30,0 (t), 30,8 (d), 32,2 (t), 38,9 (t), 44,4 (t), 46,0 (t), 123,6 (d), 134,1 (s), 205,4 (s) ppm.

Ejemplo 11

25 Síntesis de 3-(4-n-pentilciclohex-1-en-1-il)propanal (compuesto comparativo)

a) Preparación de 8-isobutil-1-metilciclohexan4,5-ona

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 a), el 4-n-pentilciclohexanol (50 g; 294 mmol) se convirtió en 8-n-pentil-1-oxaespiro[4.5]decan-2-ona como mezcla 3:2 de diastereoisómeros (5,3 g; 23 mmol; 8 %).

Purificada por destilación bulbo a bulbo (150 ° C/0,1 mbar).

30 ¹H-RMN: δ 0,89 (m, 3 H); 1,03 (m, 1 H); 1,39-1,78 (m, 10 H); 1,48 (m, 1 H); 1,63 (m, 1 H); 1,70-1,91 (m, 4 H); 1,98 (t, J = 7 Hz; 0,8 H); 2,056 (t, J = 7 Hz, 1,2 H); 2,58 (m, 2 H) ppm.

¹³C-RMN: δ 14,07 (q); 14,09 (q); 22,64 (t); 22,67 (t); 26,59 (t); 26,80 (t); 28,62 (t); 28,66 (t); 29,41 (t); 30,60 (t); 32,06 (t); 32,12 (t); 34,12 (t); 34,14 (t); 35,91 (t); 35,95 (t); 36,10 (d); 36,42 (d); 36,56 (t); 12 (t); 34,12 (t); 34,14 (t); 35,91 (t); 35,95 (t); 36,10 (d); 36,42 (d); 36,56 (t); 36,87 (t); 85,94 (s); 87,28 (s); 176,70 (s); 176,92 (s) ppm.

35 b) Preparación de 3-(4-n-pentilciclohex-1-en-1-il)propanoato de butilo

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 b), 8-n-pentil-1-oxaespiro[4.5]decan-2-ona (3,1 g; 13,8 mmol) se convirtió en 3-(4-n-pentilciclohex-1-en-1-il)propanoato (3,32 g; 11,8 mmol; 86%).

Purificado por destilación bulbo a bulbo (150 ° C/0,2 mbar).

40 ¹H-RMN: δ 0,88 (t, J = 7 Hz, 3 H); 0,93 (t, J = 7 Hz, 3 H); 1,13-1,48 (m, 12 H); 1,60 (m, 3 H); 1,74 (m, 1 H); 1,89-2,11 (m, 3 H); 2,26 (m, 2 H); 2,40 (m, 2 H); 4,07 (t, J = 7 Hz, 2 H); 5,39 (m, 1 H) ppm.

¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ 22,72 (q), 26,68 (q), 28,38 (q), 29,28 (d), 30,75 (t), 32,05 (t), 32,17 (t), 32,74 (d), 32,98 (t), 33,40 (t), 36,44 (t), 64,15 (t), 121,16 (d), 135,99 (s), 173,72 (s) ppm.

3-(4-isopropil-2-metilciclohex-1-en-1-il)propanal

45 Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 c), 3-(4-n-pentilciclohex-1-en-1-il)propanoato de butilo (3,32 g; 10,2 mmol) se convirtió en 3-(4-n-pentilciclohex-1-en-1-il)propanal (0,51 g; 2,5 mmol; 25 %).

Purificada por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 99:1) seguida de destilación bulbo a bulbo (125 ° C/1 mbar).

¹H RMN: δ 9,75 (t, J = 2 Hz; 1 H); 5,39 (m, 1 H); 2,51 (m, 2 H); 2,28 (m, 2 H); 2,12-1,88 (m, 3 H); 1,76-1,57 (m, 3 H); 1,34-1,15 (m, 9 H); 0,88 t, J = 7 Hz; 3 H) ppm.

¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ 19,9 (q), 22,71 (t), 26,67 (q), 28,59 (t), 29,23 (t), 29,87 (s), 32,02 (t), 32,15 (t), 33,39 (d), 36,41 (t), 41,92 (d), 121,53 (s), 135,60 (s) ppm.

5 Ejemplo 12

Síntesis de 3-(4-n-hexilciclohex-1-en-1-il)propanal (compuesto comparativo)

a) *Preparación de 8-isobutil-1-metilciclohexan4,5-ona*

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 a), el 4-n-hexilciclohexano (42 g; 228 mmol) se convirtió en 8-n-hexil-1-oxaespiro[4.5]decan-2-ona como mezcla 3:2 de diastereoisómeros (6,8 g; 29 mmol; 13 %).

10 Purificado por destilación bulbo a bulbo (150 ° C/0,1 mbar).

¹H RMN: δ 0,88 (t, J = 7 Hz; 3 H); 1,03 (m, 2 H); 1,18-1,39 (m, 11 H); 1,47 (m, 1 H); 1,63 (m, 1 H); 1,69-1,91 (m, 4 H); 1,98 (t, J = 7 Hz; 0,8 H); 2,05 (t, J = 7 Hz, 1,2 H); 2,59 (m, 2 H) ppm.

¹³C RMN: δ 14,11 (q); 176,67 (s); 22,66 (t); 26,89 (t); 27,11 (t); 28,62 (t); 28,66 (t); 29,42 (t); 29,53 (t); 29,57 (t); 30,61 (t); 31,86 (t); 31,89 (t); 34,15 (t); 35,96 (t); 36,10 (t); 36,44 (d); 36,61 (t); 36,88 (t); 86 (t); 31,89 (t); 34,15 (t); 35,96 (t); 36,10 (t); 36,44 (d); 36,61 (t); 36,88 (t); 85,92 (s); 87,27 (s); 176,67 (s); 176,89 (s) ppm.

b) *Preparación de 3-(4-n-hexilciclohex-1-en-1-il)propanoato de butilo*

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 b), 8-n-hexil-1-oxaespiro[4.5]decan-2-ona (2,47 g; 10,4 mmol) se convirtió en 3-(4-n-hexilciclohex-1-en-1-il)propanoato (1,82 g; 6,2 mmol; 59 %).

Purificada por destilación bulbo a bulbo (130 ° C/0,2 mbar).

20 ¹H RMN: δ 0,88 (t, J = 7 Hz, 3 H); 0,93 (t, J = 7 Hz, 3 H); 1,13-1,47 (m, 12 H); 1,55-1,67 (m, 4 H); 1,74 (m, 1 H); 1,88-2,11 (m, 4 H); 2,25 (m, 2 H); 2,40 (m, 2 H); 4,07 (t, J = 7 Hz, 2 H); 5,38 (m, 1 H) ppm.

¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ 26,99 (q), 28,38 (t), 29,29 (q), 29,62 (t), 30,75 (t), 31,96 (s), 32,05 (t), 32,74 (t), 32,98 (t), 33,41 (d), 36,50 (t), 64,15 (d), 121,16 (d), 135,99 (s) ppm.

c) *Preparación del compuesto 3-(4-n-hexilciclohex-1-en-1-il)propanal*

25 Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 c), 3-(4-n-hexilciclohex-1-en-1-il)propanoato de butilo (1,5 g; 5,1 mmol) se convirtió en 3-(4-n-hexilciclohex-1-en-1-il)propanal (0,6 g; 2,7 mmol; 53 %).

Purificada por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 97:3) seguida de destilación bulbo a bulbo (125 ° C/1 mbar).

30 ¹H RMN: δ 0,88 (t, J = 7 Hz; 3 H); 1,15-1,34 (m, 11 H); 1,38-1,57 (m, 2 H); 1,75 (m, 1 H); 1,87-2,11 (m, 3 H); 2,28 (m, 2 H); 2,52 (m, 2 H); 5,39 (m, 1 H); 9,76 (t, J = 2 Hz; 1 H) ppm.

¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ 14,12 (q), 22,69 (t), 26,95 (q), 28,58 (t), 29,22 (t), 29,59 (s), 29,86 (t), 31,93 (t), 32,01 (t), 33,37 (d), 36,44 (t), 41,91 (d), 121,54 (d), 135,60 (s) ppm.

Ejemplo 13

Preparación de una composición perfumante

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

Ingrediente	Piezas por peso
Acetato de bencilo	200
(2E)-2-bencilideneoctano	600
(+)-2-METILUNDECANAL	200
Cetalox® ¹⁾	40
(+)-3,7-dimetil-6-octen-1-ol	600
4-ciclohexil-2-metil-2-butanol	1000
PROPIONATO DE VERDILÓ ²⁾	800
(+)-2,6-dimetil-7-octen-2-ol	2000

(+)-(1-etoxietoxi)ciclododecano3)	200
(E)-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol	200
Helvetolide ^{®3}	400
ISO E SUPER ³⁾	800
Lilyflore ^{®6)}	200
Hedione ^{®2}	150
Neobutonenone® Alpha ⁸⁾	10
Norlimbanol® dextro ⁹⁾	40
10%* (2RS,4SR)-4-metil-2-(2-metil-1-propen-1-il)tetrahidro-2H-Piran and (2RS,4RS)-4-metil-2-(2-metil-1-propen-1-il)tetrahidro-2H-piran	10
(+)-3-metil-5-phenyl-1-pentanol	200
2-hidroxibenzoato de hexilo	1000
-2-Etil-4,4-dimetilciclohexanona a)	10
Veloutone ^{®10)}	40
Verdox™11)	1200
	9900

- 1) (3ars,5asr,9asr,9brs)-3a,6,6,9a-tetrametildodecahidronafto[2,1-b]furano Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 2) pentadecenolida; origen: Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 3)(1s,1'R)-2-[1-(3',3'-dimetil-1'-ciclohexil)etoxi]-2-metilpropil propanoatio origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 5) 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; origen: International Flavors & Fragrances, USA
 6) 3-metil-2,5-ciclopentadecen-2-ona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 7) metil 2-((1RS,2RS)-3-oxo-2-pentilciclopentil)acetato; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 8) 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza 3) 3-(2,2/6-dimetil-1-indanil)propanal; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza 10) -2,2-metil5-decen-5-ol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 11) 2-terc butil-1-ciclohexil acetato; origen: International Flavors & Fragrances, Estados Unidos

La adición de 100 partes en peso de 3-(4-n-butil-1-ciclohexen-1-il)propanal a la composición anteriormente descrita impartió a esta última una nota cremosa, petálica y de mandarina con también aspecto de cilantro al tiempo que proporcionaba frescura a la composición. La composición adquiere más volumen y se vuelve muy potente. el 3-(4-n-butil-1-ciclohexen-1-il)propanal combina especialmente bien con los elementos limpios-aldehídicos como el (+)-2-metilundecanal y con elementos florales como el (+)-3,7-dimetil-6-octen-1-ol, el (E)-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol y el Lilyflore de la composición

5 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-tert-butil-1-ciclohexen-1-il)propanal; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza), la composición adquirió una connotación más floral/lirio de los valles aliada con la faceta cítrica, pero desprovista de la nota cremosa, petálica, de mandarina y cilantro. Además, dicha composición es menos fuerte.

10 Cuando en lugar del compuesto de la invención, la misma cantidad de Starfleur® (3-[4-(2-metilpropil)ciclohexil]propanal; origen: International Flavors & amp; Fragrances, EE.UU.), el resultado fue totalmente diferente, ya que la composición adquirió una nota aldehídica y de citronela. Dicha composición era más débil y menos limpia, con notas metálicas y polvorrientas. Cuando en lugar del compuesto de la invención, la misma cantidad de 3-(4-isobutilciclohexil)-2-metilpropanal, la composición sólo adquirió nota aldehídica. Dicha composición era la más débil.

15 Cuando en lugar del compuesto de la invención se utilizó la misma cantidad de 3-(4-n-butilciclohexil) propanal, la composición se vuelve más grasa, más metálica y ligeramente animal-fecal.

20 La composición que comprende 3-(4-n-butil-1-ciclohexen-1-il)propanal es la más potente. Después de 24 h, dicha composición sigue siendo la más fuerte, con efectos sobre la nota de cabeza todavía presentes.

Ejemplo 14

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

Tabla 2: Composición de la formulación del detergente líquido

Ingrediente	Concentración [% en peso]
Sulfonato de sodio de C14-17 alquilos ¹⁾	7

Ingrediente	Concentración [% en peso]
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 13 en la formulación de detergente líquido no perfumado de la Tabla 2 bajo agitación suave.

5 Ejemplo 15

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

Tabla 3: Composición de la formulación del suavizante

Ingrediente	Concentración [% en peso]
Bis[etyl (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) Stepantex VL90 A Diester Quat; Origen: Stepan
 2) Proxel GXL; Origen: Arco

10 El suavizante se preparó ponderando bis[etyl (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[etyl (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 13. 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)).

15 Ejemplo 16

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

Tabla 4: 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

B	DMDM Hidantoína ³⁾	0,2
	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

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.

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 13 en la formulación de champú no perfumado de la Tabla 4 bajo agitación suave.

Ejemplo 17

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

Tabla 5: Composición de la formulación del gel de ducha

Ingrediente	Cantidad (% en 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 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 13 en la formulación de gel de ducha no perfumada de la Tabla 5 bajo agitación suave.

Ejemplo 18

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

Tabla 6: Composición de la formulación del gel de ducha transparente

Ingrediente	Concentración (% en peso)
AGUA desionizada	52,4
EDTA tetrasódico ¹⁾	0,10
Benzoato de sodio	0,50
Propilenglicol	2,00
Sulfato de sodio C12-C15 Pareth ²⁾	35,00
Cocamidopropil Betaina 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

10 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 13 en la formulación de gel de ducha no perfumada de la Tabla 6 bajo agitación suave.

Ejemplo 19

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

Tabla 7: 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

Ingrediente	Concentración (% en peso)
7) CREMOPHOR RH 40; marca y origen: BASF).	

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 13 en la formulación de gel de ducha no perfumada de la Tabla 7 bajo agitación suave.

5 Ejemplo 20

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

Tabla 8: 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 betaina 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
	Disteearato de glicol ¹⁰⁾	2

(continuación)

Fases	Ingrediente	Concentración (%) en peso)
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 policuaternio-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 13 en la formulación de champú no perfumado de la Tabla 8 bajo agitación suave.

Ejemplo 21

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

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

Ingredientes	Cantidad (% 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 sódico al 20	1.000
Cocamidopropil betáína ⁴⁾	8.000
Metilcloroisotiazolinona y metilisotiazolinona ⁵⁾	0.100
Ácido cítrico (40%)	0.500

6) EDETA B POLVO; marca y origen: BASF
 7) POLÍMERO CARBOPOL AQUA SF-1; marca y origen: NOVEON
 8) ZETESOL AO 328 U; marca y origen: ZSCHIMMER & SCHWARZ
 9) TEGO-BETAIN F 50; marca y origen: GOLDSCHMIDT
 10) KATHON CG; trademark y origen: ROHM & HASS

15

El gel de ducha transparente se preparó añadiendo de 0,5 a 1,5% en peso, en relación con el peso total del gel de ducha, de la composición de la invención del ejemplo 13 a la formulación de gel de ducha sin perfumar de la Tabla 9, agitando suavemente.

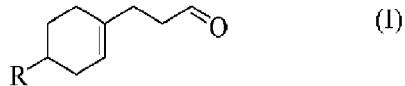
Ejemplo 22

Preparación de un agua de colonia que comprende el compuesto de la invención

El agua de colonia se preparó añadiendo del 5 al 20% en peso, en relación con el peso total del agua de colonia, de la composición de la invención del ejemplo 13 en etanol bajo agitación suave.

REIVINDICACIONES

1. Uso como ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula (I)



5 en forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o como mezcla de los mismos, y en el que R representa un grupo *n-butilo* o un grupo (3-metilbutan-2-ilo).

2. El uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** R representa un grupo *n-butilo*.

3. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** los compuestos de fórmula (I) se seleccionan del grupo que consiste en 3-(4-*n*-butil-1-ciclohexen-1-ilo)propanal y 3-[4-(1,2-dimetilpropil)-1-ciclohexen-1-ilo]propanal.

10 4. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto de fórmula (I) es 3-(4-*n*-butil-1-ciclohexen-1-ilo)propanal.

5. Un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades odoríferas de una composición perfumante o de un artículo perfumado, procedimiento que comprende añadir a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de al menos un compuesto de fórmula (I) como se define en las reivindicaciones 1 a 4.

15 6. Un compuesto de fórmula (I) como se define en las reivindicaciones 1 a 5.

7. Composición perfumante que comprende

i. al menos un compuesto de fórmula (I), tal como se define en la reivindicación 6;

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

20 iii. opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

8. Un producto de consumo perfumado que comprende al menos un compuesto de fórmula (I), tal como se define en la reivindicación 6 o una composición tal como se define en la reivindicación 7.

9. El producto de consumo perfumado según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el producto de consumo perfumado es un perfume, un producto para el cuidado de tejidos, un producto para el cuidado corporal, 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.

25 10. El producto de consumo perfumado según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el producto de consumo perfumado es un perfume fino, un agua de salpicar o eau de perfume, una colonia, una loción para afeitar o para después del afeitado, un detergente líquido o sólido, un suavizante, un refrescante, un agua de planchado, un papel,

30 una lejía, un limpiador de alfombras, productos para el cuidado de cortinas un champú, un preparado colorante, un producto para el cuidado del color, un producto para moldear el 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 depilatorio, un producto para el bronceado o el sol, productos para las uñas, para la limpieza de la piel, un maquillaje, un jabón perfumado, una espuma, aceite o gel de ducha o baño, o un producto para el cuidado

35 de los pies o 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 muebles, un paño, un detergente para vajillas o superficies duras, un producto para el cuidado del cuero, un producto para el cuidado del automóvil.