

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 900 863**

51 Int. Cl.:

C07C 33/14	(2006.01)	C11B 9/00	(2006.01)
C07C 45/29	(2006.01)		
C07C 45/75	(2006.01)		
C07C 47/45	(2006.01)		
C07C 47/445	(2006.01)		
C07C 49/553	(2006.01)		
C07C 49/557	(2006.01)		
C07C 251/44	(2006.01)		
C07C 403/02	(2006.01)		
A23L 27/20	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2008** **E 16181761 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.09.2021** **EP 3112338**

54 Título: **Derivados de ciclohexeno y su uso como odorante**

30 Prioridad:

10.08.2007 GB 0715496

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2022

73 Titular/es:

GIVAUDAN SA (100.0%)
Chemin de la Parfumerie 5
1214 Vernier, CH

72 Inventor/es:

GOEKE, ANDREAS y
ZOU, YUE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 900 863 T3

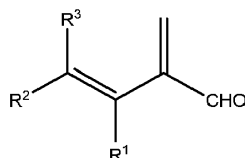
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Derivados de ciclohexeno y su uso como odorante

La presente invención se refiere a un nuevo proceso para la producción de derivados de formil ciclohexeno que son adecuados para su uso como odorantes como tales o como intermediarios para la preparación de otros odorantes. En particular, la presente invención se refiere a una reacción de domino-metilenación-Diels-Alder de aldehídos α , β -insaturados usando formaldehído en presencia de 1,3-butadienos.

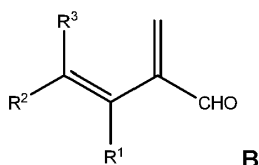
Se sabe desde hace mucho tiempo que los aldehídos α , β -insaturados pueden metilenarse con formaldehído a dienos de fórmula



Sin embargo, estos dienos son inestables y se dimerizan rápidamente. Por ejemplo, R. Pummerer et al. (Liebigs Ann. 1953, 583, 161) describen la dimerización de un formilbutadieno. De manera similar, la reacción de formilbutadieno con diferentes dienófilos pobres en electrones se describió en JP Kokoku 50-16791 de Daiichi Seiyaku Co. Debido a la inestabilidad de los dienos, hasta ahora solo ha sido posible preparar derivados de formilciclohexeno en forma de cangrejo. Por ejemplo, la preparación de 2-acetilbuta-1,3-dieno mediante la reacción de Friedel-Crafts de complejos de carboniliron y la reacción posterior con ciclopentadieno fue descrita por F. Brion (Angew. Chem. 1981, 93, pág. 900).

Sorprendentemente, los inventores han descubierto ahora que los aldehídos α , β -insaturados se someten a una metilenación in situ utilizando formaldehído y que los formilbutadienos resultantes se someten a una reacción de Diels-Alder organocatalizada con 1,3-butadienos, es decir, un proceso basado en una síntesis one-pot, en la que se suprime la dimerización de los formilbutadienos.

Por consiguiente, la presente invención se refiere en uno de sus aspectos a un proceso que comprende hacer reaccionar formilbutadieno de fórmula **B**



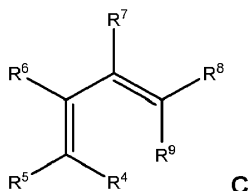
en donde

R^1 es hidrógeno, metilo o etilo;

R^2 es hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 (por ejemplo, etilo, isopropilo) o alquenilo C_2 - C_6 (por ejemplo, 1-but-1-enilo);

R^3 es hidrógeno, metilo o etilo;

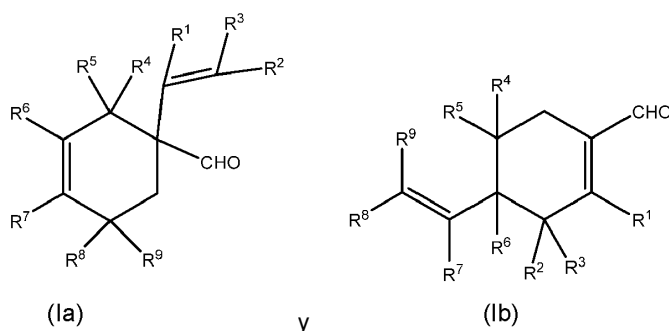
con un dieno de fórmula **C**



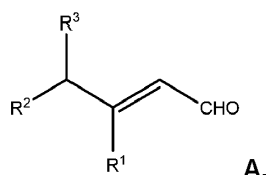
en donde

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 (por ejemplo, metilo, isopropilo, terc-butilo, pentilo) o alquenilo C_2 - C_6 (por ejemplo, 2-metil-pent-2-en-5-il, 2-metil-prop-2-en-3-ilo, 2-metil-pent-2-en-5-ilo);

resultando en compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib)

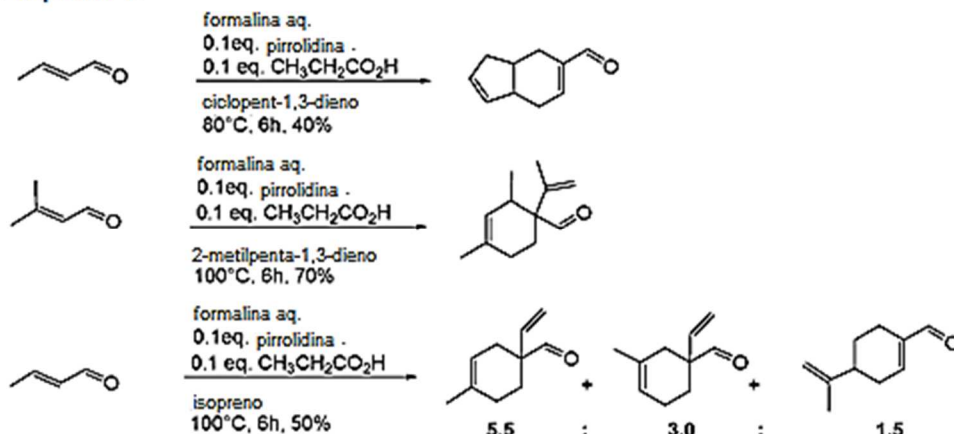


caracterizado por que en presencia de un catalizador de metilación y formalina, el formilbutadieno de fórmula B se prepara in situ a partir de un aldehído α , β -insaturado de fórmula A



- 5 Dependiendo de las propiedades específicas del dieno de fórmula C utilizado, se pueden preparar compuestos de fórmula (la) o (lb) o mezclas de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de fórmula (la) se pueden preparar selectivamente partiendo de dienos ricos en electrones, tal como dimetilbutadieno, mientras que se pueden preparar mezclas de compuestos de fórmulas (la) y (lb) si los dienos pobres en electrones, tal como butadieno, isopreno o mirceno, como se ejemplifica en el Esquema 1 a continuación. En los últimos casos, el contenido de compuestos (lb) en la mezcla de compuestos de fórmulas (la) y (lb) puede variar de 5%-40% en peso basado en la cantidad total de la mezcla.
- 10

Esquema 1:



- 15 Los catalizadores de metilación son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede usar una mezcla de aminas secundarias y ácido carboxílico, como se describe, por ejemplo, por Anniina Erkkilä et al. en el Journal of Organic Chemistry, Vol 71, página 2538 - 2541. También se pueden usar aminoácidos, tales como prolina o derivados de los mismos. El catalizador se puede usar en cantidades de aproximadamente 1% en moles a aproximadamente 100% en moles basado en el aldehído α , β -insaturado (A), preferiblemente de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 50% en moles, p. ej., 20% en moles.

- 20 Además del catalizador de metilación, un cocatalizador tal como trifenilfosfina u otro terc. Opcionalmente se pueden añadir fosfinas, o mezclas de las mismas, que pueden ayudar a incrementar la selectividad de la reacción y reducir el tiempo de reacción.

- 25 Preferiblemente, el nuevo proceso se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 120 °C, p. ej., de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 80 °C, durante aproximadamente 2 a 60 horas. Sin embargo, mediante la adición de un cocatalizador, la temperatura de trabajo puede reducirse en comparación con la temperatura de reacción de un proceso sin un cocatalizador.

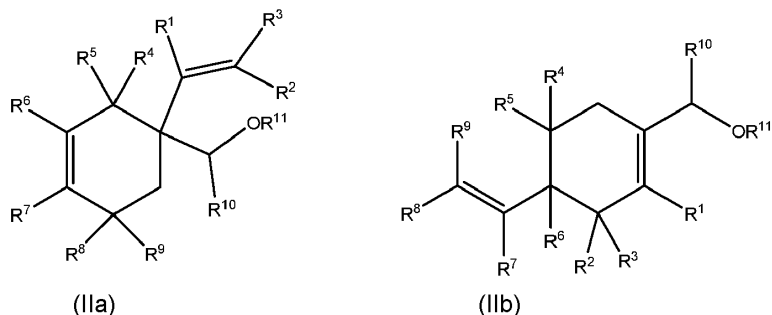
A veces también es práctico añadir un disolvente adicional tal como tolueno, DMSO, DMF u otros disolventes

orgánicos. Por ejemplo, en el caso de que se utilice 1,3-butadieno como dieno (C), la presión que puede surgir durante la reacción se puede reducir añadiendo un disolvente adicional. Sin embargo, desde un punto de vista ecológico, se prefiere un proceso en el que se utiliza agua como disolvente.

El proceso de reacción de la presente invención se puede llevar a cabo en un matraz de reacción o en un autoclave.

Los compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib) pueden purificarse por medios conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, simplemente por separación de la fase orgánica seguida de destilación o por extracción de la mezcla de reacción con disolventes orgánicos, tales como MTBE (metil terc-butil éter), tolueno o acetato de etilo. La fase acuosa restante se puede reutilizar en reacciones posteriores después de que se haya enriquecido con formaldehído. Alternativamente, los compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib) pueden separarse mediante cromatografía, p. ej. sobre gel de sílice.

Los compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib) pueden usarse como aromas o fragancias o pueden usarse como intermedios para la producción de alcoholes de aromas y fragancias adicionales, y derivados de los mismos por reducción de los aldehídos de fórmulas (Ia) y (Ib) en presencia de un reactivo reductor, tal como LiAlH_4 o un reactivo de Grignard, dando como resultado compuestos de fórmulas (IIa) y (IIb) en donde R^{11} es hidrógeno, seguido opcionalmente por esterificación en presencia de haluros de ácido carboxílico y una base, en condiciones conocidas por el experto en la técnica, dando como resultado otros compuestos de fórmulas (IIa) y (IIb)

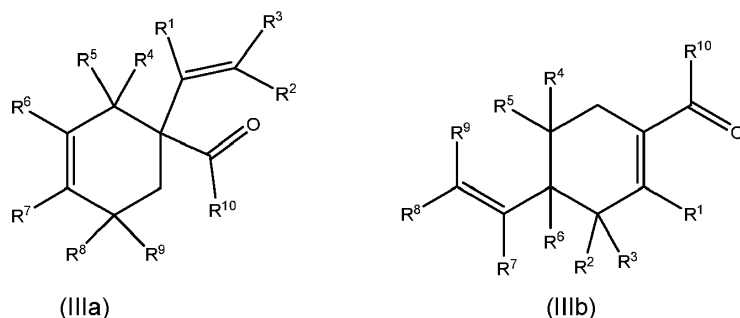


en donde

R^1 a R^9 tienen el mismo significado que el dado para las fórmulas (Ia) y (Ib);

R^{10} es hidrógeno, alquilo C_1 - C_5 lineal o ramificado (p. ej., metilo, etilo, isopropilo) o alqueno C_2 - C_5 lineal o ramificado (p. ej., prop-2-en-3-ilo, prop-1-en-3-ilo); y R^{11} es hidrógeno o COR^{12} , en donde R^{12} es hidrógeno, o alquilo C_1 - C_3 lineal o ramificado (p. ej., etilo, isopropilo).

La oxidación de los compuestos de fórmulas (IIa) y (IIb) en donde R^{11} = hidrógeno en presencia de un agente oxidante tal como el PCC (cloro cromato de piridinio) da como resultado compuestos de sabor y fragancia de fórmulas (IIIa) y (IIIb)



en donde

R^1 a R^9 tienen el mismo significado que se dio anteriormente;

R^{10} es alquilo C_1 - C_5 lineal o ramificado (p. ej., metilo, etilo, isopropilo) o alqueno C_2 - C_5 lineal o ramificado (p. ej., prop-2-en-3-ilo, prop-1-en-3-ilo).

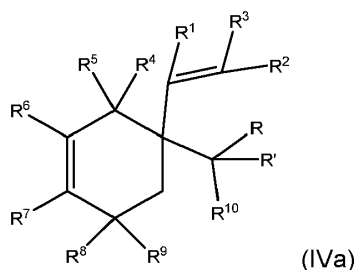
La transformación del grupo carbonilo de los compuestos de fórmulas (Ia), (Ib), (IIIa) y (IIIb) en presencia de a) hidroxilamina en un disolvente alcohólico, tal como metanol, b) metanol o etanol, o c) dioles, tales como etilenglicol o propilenglicol, dan como resultado compuestos de aroma y fragancia adicionales de fórmulas (IVa) y (IVb) que se describen a continuación en el presente documento. La transformación del grupo carbonilo tiene lugar en condiciones conocidas por el experto en la materia. Los compuestos de fórmula (Ib), (IIIb) y (IVb) tomados solos no constituyen

parte de la presente invención.

Usando el método descrito anteriormente, fue posible producir compuestos nuevos y conocidos adecuados para el uso como aromas y/o fragancias. Por ejemplo, fue posible producir aldehído de perilla (4-(prop-1-en-2-il)ciclohex-1-enecarbaldehído) y alcohol de perilla (1-(4-(prop-1-en-2-il)ciclohex-1-enil) etanol) de una manera ecológicamente ventajosa, es decir, por un método organocatalítico utilizando agua como disolvente. Se describen el alcohol de perilla, el aldehído de perilla así como sus acetales, p. ej., en los documentos EP 1 214 879 y JP 63 126839 A. Otro ejemplo es el 4-acetoximeta-1,8-dieno, que fue identificado por P. Schreier et al., Deutsche Lebensmittel-Rundschau 1984, 80, 335, como componente volátil en la licuefacción enzimática de pulpa de mango. Sin embargo, además del hecho de que los compuestos recién encontrados son volátiles, no se dan otras propiedades. Bisabolenol ((4-(6-metilhepta-1,5-dien-2-il)ciclohex-1-enil)metanol) y bisabolenal (4-(6-Metilhepta-1,5-dien-2-il)ciclohex-1-enecarbaldehído) se encontraron por primera vez en el aceite esencial de madera de Neocallitropsis pancheri por Raharivelomanana et al. (Journal of Natural Products, vol. 56 (2), 1993, 272-274). Sin embargo, nada en la literatura indica que los compuestos sean adecuados como principio de aroma o fragancia. Solo se conoce por el estado de la técnica que los alcoholes sesquiterpénicos poseen propiedades antibacterianas, por lo que pueden utilizarse, por ejemplo, para la preparación de desodorantes secos (documento WO 2005/087181).

Mientras que algunos compuestos se conocen como aromas o fragancias, para la mayoría de los compuestos no se dan propiedades organolépticas en la técnica anterior y, por lo tanto, constituyen un aspecto adicional de la presente invención.

Por consiguiente, la presente invención se refiere en una realización adicional al uso como aroma o fragancia de un compuesto seleccionado entre 1-ciclopentenil-2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldehído y un compuesto de fórmula (IVa)



en donde

R¹ es hidrógeno o etilo;

R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ (p. ej., etilo, isopropilo) o alquenilo C₂-C₆ (p. ej., 1-but-1enilo);

R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado (p. ej., metilo, isopropilo, terc-butilo, pentilo) o alquenilo C₂-C₆ lineal o ramificado (p. ej., 2-metil-pent-2-en-5-ilo, 2-metil-prop-2-en-3-ilo);

R¹⁰ es hidrógeno, alquilo C₁-C₅ (p. ej., metilo, isopropilo, pentilo) o alquenilo C₂-C₅ (p. ej., prop-1-en-3-il prop-2-en-3-ilo, 2-metil-prop-1-en-3-ilo); y

R es hidrógeno y R' es hidroxilo,

R y R' se seleccionan de entre metoxi y etoxi, o

R y R' se forman junto con el átomo de carbono al que están unidos dioxolan, dioxano, carbonilo o C=N-OH;

con la condición de que el (los) compuesto (s) de fórmula (IVa) en donde R¹, R⁴ a R⁶, R⁸ y R⁹ son hidrógeno, R⁷ es metilo y las formas R+R' junto con el átomo de carbono al que están unidos se excluyen carbonilo o R es hidrógeno y R' es hidroxilo.

Los ejemplos no limitantes son aquellos compuestos de fórmula (IVa) en donde al menos dos de R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ no son hidrógeno, por ejemplo, compuestos de fórmula (IVa) en donde R⁴ y R⁷ son metilo y R⁵, R⁶, R⁸ y R⁹ son hidrógeno.

Otros ejemplos no limitantes son aquellos compuestos de fórmula (IVa) en donde dos de R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son metilo, preferiblemente R⁴ y R⁷ son metilo y R¹ es hidrógeno.

Otros ejemplos no limitantes son aquellos compuestos de fórmula (IVa) en donde R¹ es hidrógeno y R² es alquilo C₁-C₆ (p. ej., etilo, isopropilo) o alquenilo C₂-C₆ (por ejemplo, 1-but-1 enilo), preferiblemente metilo, y R³ es hidrógeno o

metilo.

Los compuestos de fórmula (IVa) poseen notas olfativas florales y afrutadas.

En realizaciones particulares, los compuestos de fórmula (IVa) pueden seleccionarse de

2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído,

5 (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)metanol,

(2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)etanol,

1-(2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)etanona,

(2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)but-3-en-1-ol,

(2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)but-3-en-1-ona,

10 1-(buta-1,3-dienil)-2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldehído,

3,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído,

2-metil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enocarbaldehído,

2,4-dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enocarbaldehído,

1-(2,4-dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enil)etanol,

15 4,5-dimetil-2-(2-metilprop-1-enil)-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído,

2-metil-4-(4-metilpent-3-enil)-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído,

3-metil-1-vinil-ciclohex-3-eno-carbaldehído,

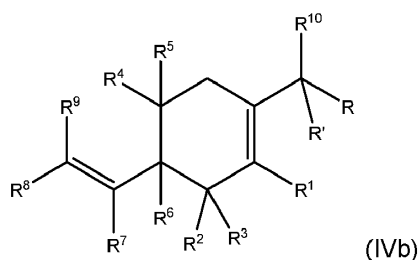
oxima de 4-metil-1-vinil-ciclohex-3-enocarbaldehído,

oxima de 3-metil-1-vinil-ciclohex-3-eno-carbaldehído,

20 1-(but-1-enil)-2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldehído, y

1-vinilciclohex-3-eno carbaldehído, o mezclas de los mismos.

Los compuestos de fórmula (IVb) adecuados como aroma o fragancia (que tomados solos no constituyen parte de la presente invención) son compuestos de fórmula (IVb)



25 en donde

R¹ es hidrógeno, metilo o etilo;

R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ (p. ej., etilo, isopropilo) o alquenilo C₂-C₆ (p. ej., 1-but-1-enilo);

R³ es hidrógeno o metilo;

R⁴, R⁵ y R⁶ son hidrógeno;

30 R⁷ y R⁸ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₆ (p. ej., metilo, terc-butilo, pentilo) o alquenilo C₂-C₆ (p. ej., 2-metil-pent-2-en-5il);

R⁹ es hidrógeno, metilo o etilo; o

R⁴ + R⁹ juntos es un residuo bivalente seleccionado de -(CH₂)_n- en donde n es 1 o 2, -C(=C(CH₃)₂)- y -

$C(=C(CH_2CH_3)_2)-$;

R^{10} es alquilo C_1-C_5 (p. ej., metilo, etilo, isopropilo, pentilo) o alquenilo C_2-C_5 (p. ej., prop-1-en-3-ilo, prop-2-en-3-ilo, 2-metil-prop-1-en-3-ilo); y

R es hidrógeno y R' es hidroxilo;

5 R y R' se seleccionan entre metoxi y etoxi, o

R y R' se forman junto con el átomo de carbono al que están unidos dioxolan, dioxano o $C=N-OH$;

siempre que los compuestos de fórmula (IVb) en donde $R^1 - R^6$, R^8 y R^9 son hidrógeno y R^7 es metilo estén excluidos.

Son ejemplos los compuestos de fórmula (IVb) en donde R^3 , R^4 , R^5 y R^9 son hidrógeno, y R y R' se forman junto con el átomo de carbono al que están unidos carbonilo o R es hidrógeno y R' es hidroxilo.

10 Otros ejemplos son aquellos compuestos de fórmula (IVb) en donde R^3 y R^5 son hidrógeno, R^6 y R^7 se seleccionan independientemente de hidrógeno y metilo, y $R^4 + R^9$ juntos es un residuo bivalente seleccionado de $-(CH_2)_n-$ en donde n es 1 o 2, $-C(=C(CH_3)_2)-$.

Otros ejemplos son aquellos compuestos de fórmula (IVb) en donde R^{10} es hidrógeno o metilo y R y R' forman junto con el átomo de carbono al que están unidos carbonilo o $C=N-OH$.

15 Otros ejemplos son aquellos compuestos de fórmula (IVb) en donde R^{10} y R se seleccionan independientemente de hidrógeno o metilo, y R' es hidroxilo.

Los compuestos de fórmula (IVb) poseen notas de olor verde.

Los compuestos de fórmula (IVa) se pueden seleccionar de

4-vinilciclohex-1-eno carbaldehído,

20 (4-vinilciclohex-1-enil) metanol,

1-(4-vinilciclohex-1-enil) etanol,

2-metil-4-vinilciclohex-1-eno carbaldehído,

(2-metil-4-vinilciclohex-1-enil) metanol,

3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído,

25 oxima de 3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído,

(3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-inden-6-il) metanol,

1-(3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-inden-6-il) etanona,

5-metil-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído,

(5-metil-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-il) metanol,

30 1-(propan-2-ilideno)-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído,

2-metil-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído,

3-metil-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído,

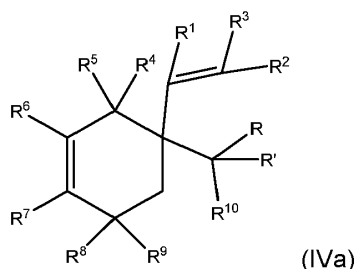
4-etil-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído,

1,4,4a,7,8,8a-hexahidronaftalen-2-carbaldehído, y

35 4-(6-metilhepta-1,5-dien-2-il)ciclohex-1-enocarbaldehído, o mezclas de los mismos.

Mientras que algunos compuestos que pertenecen a la fórmula general (IVa) o (IVb) se han descrito en la bibliografía, la mayoría de ellos no lo han hecho y, por lo tanto, son nuevos. Por ejemplo, la preparación de 1-(3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-inden-6-il)etanona, es decir, un compuesto de fórmula (IVb) en donde R^1 a R^9 y R^{10} son hidrógeno, R y R' se forman junto con el átomo de carbono al que están unidos carbonilo, y $R^4 + R^9$ juntos es metileno, se describe por F. Brion et al. (Angew. Chem, 1981, 93, 900). Sin embargo, la técnica anterior permanece en silencio con respecto a las propiedades organolépticas.

Por tanto, en otro aspecto de la invención, se proporciona un compuesto de fórmula (IVa)



en donde

R¹ es hidrógeno o etilo;

5 R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ (por ejemplo, etilo, isopropilo) o alquénilo C₂-C₆ (por ejemplo, 1-but-1enilo);

R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado (p. ej., metilo, isopropilo, terc-butilo, pentilo) o alquénilo C₂-C₆ lineal o ramificado (p. ej., 2-metil-pent-2-en-5-ilo, 2-metil-prop-2-en-3-ilo);

10 R¹⁰ es hidrógeno, alquilo C₁-C₅ (p. ej., metilo, isopropilo, pentilo) o C₂-C₅ alquénilo (por ejemplo, prop-1-en-3-il prop-2-en-3-ilo, 2-metil-prop-1-en-3-ilo); y

R es hidrógeno y R' es hidroxilo; R y R' se seleccionan entre metoxi y etoxi, o R y R' forman junto con el átomo de carbono al que están unidos dioxolan, dioxano, carbonilo o C=N-OH;

15 con la condición de que 1-formil-3-metil-1-vinilciclohex-3-eno, 4-(dimetoximetil)-1-metil-4-vinilciclohex-1-eno y compuesto (s) de fórmula (IVa) en donde R¹, R⁴ a R⁶, R⁸ y R⁹ son hidrógeno, R⁷ es metilo y R + R' forman junto con el átomo de carbono al que están unidos carbonilo o R es hidrógeno y R' es hidroxilo quedan excluidos.

Como se usa en relación con los compuestos de fórmulas (Ia) a (IVa) y (Ib) a (IVb) a menos que se indique lo contrario, "alquilo" y "alquénilo" se refiere a alquilos y alquénilos lineales y ramificados.

20 Los compuestos de fórmulas (IVa) y (IVb) pueden usarse solos o en combinación con un material base. Como se usa en este documento, el "material base" incluye todas las moléculas aromáticas conocidas seleccionadas de la amplia gama de moléculas naturales y sintéticas actualmente disponibles, tales como aceites esenciales y extractos, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres y acetales, ésteres y lactonas, macrociclos y heterociclos, y/o en mezcla con uno o más principios o excipientes usados convencionalmente junto con odorantes en composiciones de fragancias, por ejemplo, materiales portadores y otros agentes auxiliares comúnmente usados en la técnica, p. ej., solventes tales

25 como dipropilenglicol, miristato de isopropilo y citrato de trietilo.

Como se usa en este documento, "composición de fragancia" significa cualquier composición que comprende al menos un compuesto seleccionado de compuestos de fórmulas (IVa) y (IVb) y un material base, p. ej. un diluyente usado convencionalmente junto con odorantes, tales como dipropilenglicol (DPG), miristato de isopropilo (IMP), citrato de trietilo (REC), ftalato de dietilo (DEP) y alcohol (p. ej., etanol).

30 La siguiente lista comprende ejemplos de moléculas aromáticas conocidas, que pueden combinarse con los compuestos de la presente invención:

- aceites y extractos esenciales, p. ej. absoluto de musgo de roble, aceite de albahaca, aceites de frutas tropicales, tales como aceite de bergamota y aceite de mandarina, absoluto de masilla, aceite de mirto, aceite de palmarosa, aceite de pachulí, aceite de petitgrain, aceite de ajeno, aceite de lavanda, aceite de rosa, aceite de jazmín, aceite
- 35 de ylang-ylang y aceite de sándalo.
- alcoholes, p. ej. cis-3-hexenol, alcohol cinámico, citronelol, Ebanol®, eugenol, farnesol, geraniol, mentol, nerol, rodinol, Super Muguet™, linalol, alcohol fenilético, Sandalore®, terpineol y Timberol® (1-(2,2,6-trimetilciclohexil)hexan-3-ol).
- aldehídos y cetonas, p. ej. citral, hidroxicitronelal, Lilial®, metilnonilacetaldehído, anisaldehído, alilionona, verbenona, nootkatona, geranilacetona, α-aldehído amilcinámico, Georgywood™, hidroxicitronelal, Iso E Super®, Isoraldeine® (metilionona), Hedione®, maltol, metil cedril cetona y vainillina.
- 40 – éteres y acetales, p. ej. Ambrox®, geranil metil éter, óxido de rosa o Spirambrene®.

– ésteres y lactonas, p. ej. acetato de bencilo, acetato de cedrilo, γ -decalactona, Helvetolide®, γ -undecalactona, acetato de vetivenilo, propionato de cinamilo, acetato de citronelilo, acetato de decilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetoacetato de etilo, isobutirato de cis-3-hexenilo, acetato de linalilo y acetato de geranilo.

– macrociclos, p. ej. ambrettolida, brasilato de etileno o Exaltolide®.

5 – heterociclos, *p.ej.* isobutilquinolina.

Los compuestos de fórmulas (IVa) pueden usarse en una amplia gama de aplicaciones de fragancias, p. ej. en cualquier campo de la perfumería fina y funcional, tales como perfumes, productos para el hogar, productos de lavandería, productos para el cuidado corporal y cosméticos. Los compuestos se pueden emplear en cantidades muy variables, dependiendo de la aplicación específica y de la naturaleza y cantidad de otros principios aromáticos. La proporción es típicamente de 0,0001 a 2 por ciento en peso de la aplicación. En una realización, los compuestos de la presente invención pueden emplearse en un suavizante de telas en una cantidad de 0,0001 a 0,005 por ciento en peso. En otra realización, los compuestos se pueden usar en una solución alcohólica en cantidades del 0,01 al 3 por ciento en peso, más preferiblemente entre el 0,5 y el 2 por ciento en peso. Sin embargo, estos valores se dan solo a modo de ejemplo, ya que el perfumista experimentado también puede lograr efectos o puede crear nuevos acuerdos con concentraciones más bajas o más altas, p. ej., hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso basado en la composición de la fragancia.

Los compuestos de fórmulas (IVa) pueden emplearse en una base de producto de consumo mezclando directamente el compuesto, una mezcla de los mismos o una composición de fragancia con la base de producto de consumo, o pueden, en una etapa anterior, quedar atrapado con un material de atrapamiento, tales como polímeros, cápsulas, microcápsulas y nanocápsulas, liposomas, formadores de película, absorbentes tales como carbono o zeolitas, oligosacáridos cíclicos y mezclas de los mismos, o pueden unirse químicamente a sustratos, que están adaptados para liberar la molécula de fragancia tras la aplicación de una sustancia externa, estímulo como luz, enzima o similar, y después se mezcla con la aplicación.

Por lo tanto, la divulgación proporciona adicionalmente un método para fabricar una aplicación de fragancia, que comprende la incorporación de un compuesto de fórmula (IVa), como principio de fragancia, ya sea mezclando directamente el compuesto con la base del producto de consumo o mezclando una composición de fragancia que comprende un compuesto de fórmula (IVa), o precursores del mismo, que después se pueden mezclar con una base de producto de consumo, usando técnicas y métodos convencionales.

Mediante la adición de una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto de fórmula (IVa), se mejorarán, mejorarán o modificarán las notas de olor de una base de producto de consumo. Por "precursores" se entiende, en particular, los productos de reacción de un compuesto de fórmula (IVa) con un compuesto que comprende al menos un grupo funcional seleccionado del grupo de amina primaria, amina secundaria, sulfhidrilo (tiol), hidroxilo y carboxilo, en el que se forma un enlace covalente entre al menos un átomo de carbono del compuesto de fórmulas (IVa) respectivamente y al menos uno de los heteroátomos (N, S y O) de dichos compuestos que comprenden al menos un funcional.

En un aspecto adicional, la divulgación proporciona un método para mejorar, potenciar o modificar una base de producto de consumo mediante la adición a la misma de una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto seleccionado de compuestos de fórmulas (IVa).

La divulgación también proporciona una aplicación de fragancia que comprende:

- a) como odorante un compuesto seleccionado de compuestos de fórmulas (IVa) y mezclas de los mismos; y
- b) una base de productos de consumo.

Como se usa en este documento, "base de producto de consumo" significa una composición para su uso como producto de consumo para realizar acciones específicas, tales como limpiar, suavizar y cuidar o similares. Los ejemplos de tales productos incluyen perfumería fina, p. ej., perfume y eau de toilette; cuidado de telas, productos para el hogar y productos para el cuidado personal tales como detergentes para el cuidado de la ropa, acondicionador de aclarado, composición de limpieza personal, detergente para lavavajillas, limpiador de superficies; productos de lavandería, p. ej. suavizante, lejía, detergente; productos para el cuidado del cuerpo, p. ej. champú, gel de ducha; productos para el cuidado del aire y cosméticos, p. ej. desodorante, crema que desaparece.

La invención se describe ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos. Los ejemplos marcados con * no forman parte de la presente invención. Los compuestos de los ejemplos marcados con ** tomados solos no forman parte de la presente invención.

Ejemplo 1: 2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído

A una mezcla de aldehído crotónico (165,2 g, 2,36 mol), 2-metil-penta-1,3-dieno (361,6 g, 4,41 mol) y formalina (37% en agua (200 g, 2,46 mol) se añadió una mezcla de pirrolidina (16,0 g, 0,22 mol) y ácido propiónico (17,0 g, 0,23 mol).

La mezcla se colocó en un autoclave y se calentó a 60-100°C durante 8 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó con una disolución sat. de NaHCO₃ y se extrajo 3 veces con MTBE (200 ml). Las capas org combinada se lavaron con salmuera (200 ml), se secaron (MgSO₄) y se evaporó al vacío. El residuo se purificó por destilación para dar 2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído (rendimiento del 50%). Punto de ebullición: 50-53 °C/0,15 mbar.

Descripción del olor: verde, fresco, alcanforado.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.52 (s, 1H, CHO), 5.79 (dd, *J* = 10.9, 17.7 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.36 (sa, 1H, 3-H), 5.30 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.11 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H, CH=CH₂), 2.49 (sa, 1H, 2-H), 2.01-1.90 (m, 2H), 1.74-1.59 (m, 2H), 1.66 (sa, 3H, 4-CH₃), 1.02 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H, 2-CH₃) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 202.9 (d, CHO), 138.4 (d, CH=CH₂), 134.0 (s, C-4), 124.7 (d, C-3), 177.6 (t, CH=CH₂), 54.2 (s, C-1), 34.8 (d, C-2), 27.1 (t, C-5), 24.9 (t, C-6), 23.3 (q, 4-CH₃), 17.1 (q, 2-CH₃) ppm. GC/MS (EI), endo-isómero (principal): 164 (M⁺, 11), 149 (10), 135 (22), 107 (51), 93 (38), 82 (100), 67 (86), 55 (24), 41 (26). IR (limpio, v/cm⁻¹): 2965s, 2933s, 2729w, 1722s, 1631w, 1451m, 921m.

Ejemplo 2: (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) metanol

A una suspensión de LiAlH₄ (0,114g, 30 mmol) en dietiléter (20 ml) se añadió una disolución de 2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído (56 mmol) en dietiléter (10 ml) a 5°C. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Se añadieron 0,1 ml de agua, 0,1 ml de solución acuosa de NaOH al 16% y 0,3 ml de agua gota a gota con cuidado. La mezcla se agitó durante 2 h, después se filtró y se concentró a vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía para dar (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) metanol (rendimiento del 76%).

Descripción del olor: floral, similar al iris, amaderado.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.75 (dd, *J* = 10.9, 17.7 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.23 (sa, 1H, 3-H), 5.19 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.13 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H, CH=CH₂), 3.50 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H, CH₂OH), 3.42 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H, CH₂OH), 2.21 (sa, 1H, 2-H), 2.02-1.86 (m, 3H), 1.74-1.55 (m, 1H), 1.62 (s, 3H), 1.42-1.32 (m, 1H), 0.91 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H, 2-CH₃) ppm. GC/MS (EI): 166 (M⁺, 2), 148 (11), 135 (28), 120 (11), 107 (27), 91 (27), 82 (100), 67 (59), 55 (14), 41 (15).

Ejemplo 3: (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) etanol

A una solución de bromuro de metilmagnesio (40 mmol, 1 M en THF) se le añadió gota a gota una disolución de 2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído (34 mmol) a 10°C. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora y después se enfrió a 5°C. Se añadió una disolución sat. de NH₄Cl gota a gota y la mezcla se extrajo con MTBE (3 x 50 ml). Las fases org combinadas se lavaron con agua y salmuera, se secaron (MgSO₄) y se concentraron a vacío. El residuo se purificó por cromatografía para dar (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) etanol (rendimiento del 53%).

Descripción del olor: alcanforado, amaderado.

2 Isómeros en una proporción de 1:1. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.66, 5.61 (2dd, *J* = 17.7, 10.9 Hz, 1H), 5.37-5.35 (m, 1H), 5.22, 5.20 (2d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 5.10, 5.09 (2d, *J* = 17.7 Hz, 1H), 3.66, 3.54 (2dq, *J* = 6.8, 6.8 Hz, 1H), 2.46-1.6 (m, 4H), 1.57 (s, 3H), 1.53-1.17 (m, 2H), 1.12, 1.07, 1.01, 0.90 (4d, *J* = 6.8 Hz) ppm. GC/MS (EI): 180 (M⁺, 2), 162 (18), 147 (15), 136 (40), 121 (70), 107 (100), 93 (61), 82 (72), 67 (43), 55 (22), 41 (20)..

Ejemplo 4: 1-(2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) etanona

A una solución de (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) etanol (20 mmol) en CH₂Cl₂ (40 ml) a temperatura ambiente se añadió PCC (40 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche y después se diluyó con hexano, se filtró a través de un lecho corto de celite y se concentró al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía para dar 1-(2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) etanona (rendimiento del 83%).

Descripción del olor: verde, floral, amaderado.

Isómero principal (endo):

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.74 (dd, *J* = 10.6, 17.7 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.34 (bs, 1H, 3-H), 5.29 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.09 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H, CH=CH₂), 2.54-2.43 (m, 1H, 2-H), 2.05 (s, 3H, CH₃CO), 1.85-1.60 (m, 4H), 1.58 (s, 3H), 0.81 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H) ppm. GC/MS (EI): 178 (M⁺, 9), 163 (6), 145 (26), 135 (98), 120 (40), 107 (100), 93 (91), 82 (55), 67 (42), 55 (46), 43 (86). IR (limpio, v/cm⁻¹): 3082w, 2963s, 1708s, 1633w, 1451m, 1355m, 1217m, 917m.

Ejemplo 5: acetato de (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) metilo *

A una solución de (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) metanol (3,50 g, 21,1 mmol), trietilamina (3,83 g, 38 mmol) y una cantidad catalítica de DMAP en Et₂O (30 ml) se añadió Ac₂O (3,22 g, 31,6 mmol). La mezcla se agitó durante 5 h, se vertió sobre agua y se extrajo con Et₂O. Las capas orgánicas combinadas se lavaron con agua y salmuera, se secaron

y se evaporaron al vacío. El residuo se destiló bulbo a bulbo para producir acetato de (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) metilo (3,81 g, 86%) como un aceite incoloro.

Descripción del olor: floral, jazmín, pomelo

- 5 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.76 (dd, J = 10.9, 17.7 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.18 (bs, 1H, 3-H), 5.07 (d, J= 10.9 Hz, 1H, CH=CHcHt), 5.02 (d, J= 17.7Hz, 1H, CH=CHcHt), 4.01 (d, J= 10.9 Hz, 1H, CHaHbO), 3.96 (d, J= 10.9 Hz, 1H, CHaHbO), 2.22 (bs, 1H, 2-H), 2.01 (s, 3H, CH₃O₂), 1.91-1.79 (m, 2H), 1.76-1.66 (m, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.46-1.37 (m, 1H), 0.88 (d, J= 7.5 Hz, 3H) ppm. GC/MS (EI): 208 (M⁺, 1), 166 (1), 148 (18), 133 (16), 120 (14), 107 (21), 91 (19), 82 (100), 67 (55), 55 (8), 43 (31).

Ejemplo 6: (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) but-3-en-1-ol

- 10 De manera análoga al Ejemplo 3, se preparó (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)but-3-en-1-ol (rendimiento del 78%) partiendo de 2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enecarbaldehído y cloruro de alilmagnesio.

Descripción del olor: verde, floral amaderado.

- 15 2 Isómeros en una proporción de 1: 1. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.00-5.78 (m, 1H), 5.74-5.60 (m, 1H), 5.74- 5.60 (m, 1H), 5.36 (bs, 1H), 5.25-5.00 (m, 4H), 3.47-3.38 (m, 1H), 2.54-1.43 (m, 8H), 1.58 (s, 3H), 1.02, 0.92 (2d, J = 6.8 Hz, 3H) ppm. GC/MS (EI): 206 (M⁺, 1), 188 (3), 165 (40), 147 (41), 136 (39), 121 (91), 107 (100), 93 (57), 82 (63), 67 (46), 55 (36), 42 (41).

Ejemplo 7: (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) but-3-en-1-ona

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 4, se preparó (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) but-3-en-1-ona (rendimiento del 56%) partiendo de (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)but-3-en-1-ol.

- 20 Descripción del olor: verde, floral, amaderado.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.00-5.87 (m, 1H), 5.76 (d, J= 10.9, 17.7 Hz, 1H), 5.39-5.33 (m, 1H), 5.24 (d, J= 10.9 Hz, 1H), 5.13 (d, J= 17.7 Hz, 1H), 5.16-5.03 (m, 2H), 3.32-3.31 (m, 2H), 2.60-2.48 (m, 1H), 1.96-1.65 (m, 4H), 1.61 (s, 3H), 0.83 (d, J = 6.8 Hz, 3H) ppm. GC/MS (EI): (M⁺, 2), 189 (3), 163 (29), 145 (19), 135 (100), 120 (32), 107 (83), 93 (73), 79 (36), 69 (40), 55 (34), 41 (54). IR (neat, v/cm⁻¹): 3081m, 2966s, 1710s, 1631m, 1449m, 1378w, 1141m, 917m.

- 25 Ejemplo 8: 2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldehído *

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, 2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldehído (rendimiento del 52%; punto de ebullición 62-65 °C/0,15 mbar) se preparó a partir de 2-metil-penta-1,3-dieno y prenatal.

Descripción del olor: floral, amaderado, terroso.

- 30 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.40 (s, 1H), 5.34 (bs, 1H), 5.15 (s, 1H), 4.89 (s, 1H), 2.75-2.63 (m, 1H), 2.07-1.70 (m, 4H), 1.70 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.00 (d, J = 7.1 Hz) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 202.8 (d, CHO), 141.8 (s, CH₂=CCH₃), 133.5 (s, 4-C), 124.9 (d, 3-C), 116.0 (t, CH₂=CCH₃), 57.6 (s, 1-C), 32.0 (d, 2-C), 27.2 (t, 5-C), 23.2 (q, 4-CH₃), 22.8 (t, 6-C), 20.0 (CH₂=CCH₃), 17.3 (q, 2-CH₃) ppm. GC/MS (EI): 178 (M⁺, 54), 163 (28), 149 (74), 136 (35), 121 (58), 107 (60), 91 (53), 82 (100), 67 (84), 55 (15), 41 (33).IR (limpio, v/cm⁻¹): 2966s, 2693w, 1721s, 1636w, 1447m, 1378m, 900m.

- 35 Ejemplo 9: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) etanol *

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 3, se preparó 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) etanol con un rendimiento del 92% a partir de 2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldehído.

Descripción del olor: fresco, verde, amaderado.

- 40 Mezcla de 2 isómeros en una proporción de 6: 4. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.45-5.37 (m, 1H), 5.18, 5.12 (2s, 1H), 4.84, 4.77 (2s, 1H), 3.74, 3.57 (2dq, J₁ = 6.4, 6.4 Hz, J₂ = 11.0, 6.4 Hz, 1H), 2.76-2.66, 2.48-2.39 (2m, 1H), 2.07-1.23 (m, 4H), 1.84 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.14, 1.09 (2d, J = 6.4 Hz, 3H), 1.06, 0.95 (2s, J = 6.4 Hz, 3H) ppm. GC/MS (EI): 194 (M⁺, 1), 176 (10), 161 (15), 150 (31), 135 (100), 121 (45), 107 (98), 91 (47), 82 (32), 67 (27), 55 (16), 41 (29).IR (limpio, v/cm⁻¹): 3437br, 3085w, 2964s, 1631w, 1451m, 1373m, 833m.

Ejemplo 10: acetato de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) etilo *

- 45 De manera análoga al Ejemplo 5, se preparó acetato de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) etilo partiendo de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) etanol.

Descripción del olor: floral, especiado, eugenol

Mezcla de 2 isómeros en una proporción de 6: 4. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.41-5.36, 5.32-5.28 (2m, 1H), 5.12,

5.10 (2s, 1H), 4.84, 4.77 (2s, 1H), 5.01, 4.86 (2q, $J_1 = 6.4$ Hz, $J_2 = 6.4$ Hz, 1H), 2.64-2.55, 2.48-2.38 (2m, 1H), 2.06, 2.04 (2s, 3H), 2.00-1.44 (m, 4H), 1.87, 1.84 (2s, 3H), 1.59, 1.58 (2s, 3H), 1.14, 1.10, 0.99, 0.93 (4d, $J = 6.4$ Hz, 6H) ppm. GC/MS (EI): 236 (M^+ , 1), 194 (1), 176 (37), 161 (76), 147 (24), 134 (49), 119 (75), 107 (89), 91 (46), 82 (55). IR (limpio, v/cm^{-1}): 2963s, 1738s, 1633m, 1451m, 1374m, 1247s.

5 Ejemplo 11: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)-2-metilpropan-1-ol *

A una mezcla de Mg (1,2 g, 50 mmol), Li (0,35 g, 50 mmol) y 2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldehído (8,9 g, 50 mmol) se añadió 2-bromopropano (7,5 g, 60 mmol). La mezcla se agitó durante 24 h bajo una atmósfera de argón y después se vertió en una disolución sat. de NH_4Cl en hielo. La mezcla se extrajo con MTBE (3 x 50 ml). Las fases org combinadas se lavaron con agua y salmuera, se secaron (MgSO_4) y se concentró al vacío. El residuo se destiló en un horno Kugelrohr para producir 8,0 g (72%) de un aceite incoloro.

Descripción del olor: afrutado, verde, pomelo, potente.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 5.38 (bs, 1H), 5.11, 4.99 (2s, 1H), 4.93, 4.85 (2s, 1H), 3.30-3.22 (m, 1H), 2.74-2.65, 2.58-2.50 (2m, 1H), 2.23-2.47 (m, 5H), 1.85, 1.83 (2s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.05, 1.01, 0.99, 0.93, 0.86, 0.77 (6d, $J = 6.8$ Hz, 9H) ppm. GC/MS (EI): 222 (M^+ , 1), 204 (1), 189 (1), 179 (3), 161 (6), 150 (29), 135 (100), 122 (53), 107 (66), 93 (26), 82 (18), 67 (15), 55 (12), 41 (24). IR (limpio, v/cm^{-1}): 3501br, 2962s, 1453m, 1374m, 1003m, 888m.

Ejemplo 12: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)-2-metilpropan-1-ona *

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 4, se preparó 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)-2-metilpropan-1-ona (rendimiento del 75%) partiendo de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)-2-metilpropan-1-ol.

Descripción del olor: afrutado, pomelo, amaderado.

Isómero principal (endo):

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 5.34-5.31 (m, 1H), 5.15 (s, 1H), 5.04 (s, 1H), 2.99 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H), 2.87-2.75 (m, 1H), 1.94-1.70 (m, 4H), 1.66 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.04 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.00 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.85 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 217.5 (s), 142.5 (s), 132.3 (s), 125.0 (d), 115.8 (t), 60.3 (s), 35.3 (d), 32.9 (d), 27.4 (t), 23.1 (q), 22.3 (q), 21.5 (t), 20.7 (q), 20.1 (q), 18.7 (q) ppm. GC/MS (EI): 220 (M^+ , 2), 205 (3), 187 (11), 177 (10), 159 (43), 149 (73), 121 (77), 107 (100), 91 (48), 71 (54), 55 (14), 43 (78). IR (limpio, v/cm^{-1}): 2969s, 1705s, 1637m, 1447s, 1379m, 896m.

Ejemplo 13: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) etanona *

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 4, se preparó 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) etanona (rendimiento del 70%) partiendo de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) etanol.

Descripción del olor: verde, afrutado, amaderado.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 5.33-5.28 (m, 1H), 5.10 (s, 1H), 5.00 (s, 1H), 2.71-2.61 (m, 1H), 2.02 (s, 3H), 1.91-1.62 (m, 4H), 1.62 (s, 3H), 1.56 (s, 3H), 0.82 (s, $J = 6.7$ Hz, 3H) ppm. GC/MS (EI): 192 (M^+ , 7), 177 (14), 150 (56), 135 (47), 121 (82), 107 (100), 91 (51), 83 (29), 77 (24), 67 (22), 55 (15), 43 (56). IR (limpio, v/cm^{-1}): 3091w, 2964s, 1708s, 1639m, 1446s, 1378m, 1354m, 1211m, 1155m, 898m.

Ejemplo 14: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) but-3-en-1-ol *

De manera análoga al Ejemplo 3, se preparó 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)but-3-en-1-ol (rendimiento del 91%) a partir de 2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldehído y cloruro de alil magnesio

Descripción del olor: afrutado, fresco, amaderado.

Mezcla de 4 isómeros. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 6,00-5,78 (m, 1H), 5,53-5,36 (m, 1H), 5,17-4,71 (m, 4H), 3,52-3,38 (m, 1H), 2,81-1,50 (m, 7H), 1,85, 1,83 (4 s, 3H), 1,65, 1,64, 1,59, 1,58 (4 s, 3H), 1,06, 0,96, 0,85, 0,80 (4d, $J = 6.8$ Hz, 3H) ppm. GC/MS (EI): isómero principal: 220 (M^+ , 1), 202 (1), 179 (12), 161 (17), 150 (25), 135 (100), 121 (43), 107 (87), 93 (40), 91 (39), 82 (22), 67 (25), 55 (17), 41 (45). IR (limpio, v/cm^{-1}): 3487br, 3079m, 2962s, 1449m, 992m, 910m.

Ejemplo 15: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) but-3-en-1-ona *

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 4, se preparó 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) but-3-en-1-ona partiendo de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) but-3-en-1-ol como una mezcla de 2 isómeros en una proporción de 8:2.

Descripción del olor: afrutado, picante, fresco, amaderado.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.03-5.88 (m, 1H), 5.47-5.31 (m, 1H), 5.15-5.02 (m, 4H), 3.24-3.15 (m, 2H), 2.85-2.65 (m, 1H), 2.13-1.56 (m, 4H), 1.64 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 0.83, 0.73 (2d, J = 6.8 Hz, 3H) ppm. GC/MS (EI): 218 (M⁺, 5), 203 (5), 177 (26), 159 (17), 149 (77), 135 (36), 121 (82), 107 (100), 91 (42), 69 (38), 41 (52). IR (limpio, v/cm⁻¹): 2962s, 1710s, 1631s, 1446m, 1139w, 897m.

5 Ejemplo 16: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) but-2-en-1-ona *

Una disolución de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil) but-3-en-1-ona (2,5 g, 11,5 mmol) y trietilamina (2 g) en CH₂Cl₂ se agitó a temperatura ambiente durante la noche. El disolvente y el exceso de trietilamina se evaporaron y el residuo se destiló bulbo a bulbo para producir el compuesto del título (80%) como un aceite ligeramente amarillo.

Descripción del olor: especiado, pimienta negra, damascona, afrutado.

10 Mezcla de 4 isómeros. Isómero principal: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.94 (dq, J = 15.5, 7.1 Hz, 1H), 6.37 (d, J = 15.5 Hz, 1H), 5.31 (bs, 1H), 5.12 (s, 1H), 5.03 (s, 1H), 2.68-2.55 (m, 1H), 1.85-1.53 (m, 13H), 0.80 (d, J = 7.1 Hz, 3H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 201.2 (s), 143.0 (s), 141.9 (d), 132.6 (s), 127.0 (d), 124.6 (d), 115.1 (t), 58.2 (s), 32.8 (d), 27.3 (t), 23.2 (q), 21.1 (t), 19.9 (q), 18.2 (q), 18.1 (q) ppm. GGC/MS (EI): 218 (M⁺, 5), 203 (8), 176 (24), 133 (57), 121 (59), 107 (72), 91 (37), 69 (100), 41 (49). IR (limpio, v/cm⁻¹): 3089m, 2968s, 1696s, 1631s, 1445s, 1377m, 1142m, 895s.

15 Ejemplo 17: 1-(buta-1,3-dienil)-2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldehído

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 50%) partiendo de 2-metil-penta-1,3-dieno y aldehído sórbico.

Descripción del olor: afrutado, manzana, floral suave

20 4 Isómeros en una proporción de 9:5:2:1. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.62, 9.51, 9.47, 9.39 (4s, 1H), 6.44-6.01 (m, 2H), 5.63-5.05 (m, 4H), 2.62-2.40 (m, 1H), 1.95-1.60 (m, 7H), 0.99, 0.98, 0.92, 0.91 (4d, J = 7.1 Hz, 3H) ppm. Isómero principal: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 202.1 (d), 136.7 (d), 134.1 (s), 134.0 (d), 133.3 (d), 124.6 (d), 117.4 (t), 53.6 (s), 35.2 (d), 27.1 (t), 25.0 (t), 23.3 (q), 17.16 (q) ppm. GC/MS (EI): 190 (M⁺, 37), 175 (5), 161 (16), 147 (12), 133 (12), 119 (27), 105 (40), 91 (45), 82 (100), 67 (65), 55 (13), 41 (20). IR (limpio, v/cm⁻¹): 2963s, 2710m, 1718s, 1449m, 1378m, 1006m, 907m.

25 Ejemplo 18: 3,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título partiendo de 2,3-dimetil-buta-1,3-dieno y aldehído crotónico.

Descripción del olor: fresco, verde, terpenico, afrutado, alcanforado

30 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.33 (s, 1H), 5.67 (dd, J = 17.6, 10.5 Hz, 1H), 5.23 (d, J = 10.5 Hz, 1H), 5.09 (d, J = 17.6 Hz, 1H), 2.36-1.60 (m, 6H), 1.66 (s, 3H), 1.57 (s, 3H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 202.1 (d), 138.1 (d), 125.7 (s), 122.8 (s), 116.7 (t), 52.4 (s), 35.8 (t), 28.4 (t), 27.6 (t), 19.2 (q), 18.8 (q) ppm. GC/MS (EI): 164 (M⁺, 32), 149 (23), 135 (71), 121 (42), 107 (93), 91 (100), 79 (86), 67 (80), 55 (41), 41 (56). IR (limpio, v/cm⁻¹): 2920s, 1729s, 1441m, 997w, 921m.

35 Ejemplo 19: 2-metil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enocarbaldehído

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título partiendo de penta-1,3-dieno y 4-metil-pent-2-enal.

Ejemplo 20: 2,4-dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enocarbaldehído

40 Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título partiendo de 2-metilpenta-1,3-dieno y 4-metil-pent-2-enal. 2 isómeros en una proporción de 9: 1.

Descripción del olor: afrutado, manzana, pétalo de rosa, acuoso

45 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.41 (s, 1H), 5.28 (s, 1H), 4.95 (s, 1H), 2.34-2.24 (m, 1H), 1.90-1.70 (m, 4H), 1.71 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 0.85 (d, J = 7.1 Hz, 3H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 203.3 (d), 137.6 (s), 134.6 (s), 124.8 (d), 124.1 (d), 52.9 (s), 36.9 (d), 27.4 (t), 27.1 (q), 23.3 (q), 21.9 (t), 18.6 (q), 17.3 (q) ppm. GC/MS (EI): 192 (M⁺, 63), 177 (21), 163 (31), 135 (19), 121 (27), 107 (69), 95 (35), 82 (100), 67 (46), 55 (14), 41 (23). IR (limpio, v/cm⁻¹): 2912s, 2712m, 1721s, 1449m, 1378m, 821w.

Ejemplo 21: 1-(2,4-Dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enil)etanol

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 3, se preparó el compuesto del título partiendo de 2,4-dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enocarb-aldehído. 2 isómeros en la proporción de 1:1.

Descripción del olor: terroso, seco leñoso, alcanforado

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.33-5.20 (m, 1H), 4.81, 4.76 (2bs, 1H), 2.80-3.70, 3.61-3.52 (2m, 1H), 2.41-2.31 (m, 1H), 1.84, 1.76, 1.75, 1.73, 1.60, 1.60 (6s, 9H), 2.01-1.39 (m, 5H), 1.18, 1.10 (2d, J = 6.4 Hz, 3H), 1.00, 0.87 (2d, J = 7.2 Hz, 3H) ppm. GC/MS (EI): 208 (M⁺, 5), 190 (4), 175 (5), 163 (61), 135 (20), 121 (42), 107 (100), 93 (52), 83 (34), 69 (30), 55 (23), 41 (22). IR (limpio, v/cm⁻¹): 3422br, 2967s, 1451m, 1374m, 1102m.

Ejemplo 22: 1-ciclopentenil-2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldehído

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título (20%) partiendo de 2-metilpenta-1,3-dieno y 2-ciclopentiliden-acetaldehído. 2 isómeros en una proporción de 8:2.

Descripción del olor: muguet, afrutado

10 Isómero principal: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.40 (s, 1H), 5.58 (s, 1H), 5.33 (s, 1H), 2.67 (bs, 1H), 2.36-1.70 (m, 10H), 1.60 (s, 3H), 0.98 (d, J = 6.9 Hz, 3H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 202.2 (d), 141.5 (s), 133.4 (s), 129.5 (d), 125.0 (d), 54.6 (s), 33.0 (d), 32.8 (t), 32.0 (t), 27.3 (t), 23.3 (q), 23.2 (2t), 17.3 (q) ppm. GC/MS (EI): 204 (M⁺, 30), 189 (4), 175 (10), 147 (19), 133 (10), 119 (14), 105 (20), 91 (31), 82 (100), 67 (49), 55 (10), 41 (23).

Ejemplo 23: 4,5-dimetil-2-(2-metilprop-1-enil)-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído

15 Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título partiendo de aloocimeno y aldehído crotonico. (2 isómeros en una proporción de 85:15).

Descripción del olor: ligeramente afrutado, verde, débil

20 Isómero principal: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.13 (s, 1H), 5.70-5.59 (m, 1H), 5.24-4.76 (m, 4H), 3.32-3.19 (m, 1H), 2.12-1.15 (m, 4H), 1.63, 1.59, 1.59 (3s, 9H), 0.99 (d, J = 6.8 Hz, 3H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 201.4 (d), 138.2 (s), 137.9 (d), 133.6 (s), 123.7 (d), 121.5 (d), 118.0 (t), 55.4 (s), 38.8 (d), 32.7 (t), 30.6 (d), 25.9 (q), 21.1 (q), 19.3 (q), 18.3 (q) ppm. GC/MS (EI): 218 (M⁺, 4), 203 (1), 189 (2), 175 (1), 161 (1), 147 (3), 136 (56), 121 (100), 105 (12), 91 (12), 77 (6), 67 (2), 55 (4), 41 (5). IR (limpio, v/cm⁻¹): 2967s, 1725s, 1445m, 1377m, 921w.

Ejemplo 24: 2-metil-4-(4-metilpent-3-enil)-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído

25 Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título (50% de rendimiento) partiendo de 2-metil-6-metilenonona-2,7-dieno y aldehído crotonico.

Descripción del olor: muguet, afrutado.

30 (Endo: exo-isómeros en una proporción de 8: 2). Endo-isómero: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.49 (s, 1H), 5.76 (dd, J = 17.7, 10.9 Hz, 1H), 5.37-5.33 (m, 2H), 5.27 (d, J = 10.9 Hz, 1H), 5.08 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 2.55-2.43 (m, 1H), 2.09-2.65 (m, 8H), 1.67 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.00 (d, J = 7.1 Hz, 3H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 203.0 (d), 138.3 (d), 137.5 (s), 131.4 (s), 124.4 (d), 124.0 (d), 117.4 (t), 54.3 (s), 37.3 (t), 34.7 (d), 26.4 (t), 25.7 (q), 25.3 (t), 25.0 (t), 17.7 (q), 17.2 (q) ppm. GC/MS (EI): 232 (M⁺, 5), 217 (6), 203 (14), 189 (12), 171 (6), 150 (22), 135 (20), 119 (23), 107 (100), 91 (35), 79 (30), 69 (92), 55 (28), 41 (68).

Ejemplo 25: 4-metil-1-vinil-ciclohex-3-enocarbaldehído. 3-metil-1-vinil-ciclohex-3-eno-carbaldehído y aldehído de Perilla (relación 5,5:3:1,5)

35 Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, una mezcla de 4-metil-1-vinil-ciclohex-3-enocarbaldehído, 3-metil-1-vinil-ciclohex-3-eno-carbaldehído y aldehído de Perilla (relación 5,5:3:1,5) (rendimiento del 31%) a partir de isopreno y aldehído crotonico. Los componentes se separaron por cromatografía (eluyente hexano: MTBE 50:1 a 10:1). Los datos analíticos del aldehído racémico de Perilla obtenidos de esta manera fueron idénticos a los de una muestra auténtica.

40 Descripción del olor de la mezcla: potente, verde fresco, afrutado, especiado.

45 4-Metil-1-vinil-ciclohex-3-enocarbaldehído: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.35 (s, 1H), 5.69 (dd, J = 17.7, 10.7 Hz, 1H), 5.40 (bs, 1H), 5.26 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 5.13 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 2.44 (bs, 1H), 2.41 (bs, 1H), 2.10-1.64 (m, 5H), 1.63 (s, 3H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 202.0 (d), 138 (d), 134.4 (s), 118.0 (d), 116.9 (t), 51.4 (s), 29.8 (t), 27.3 (t), 26.9 (t), 22.0 (q) ppm. GC/MS (EI): 150 (M⁺, 23), 135 (24), 121 (45), 107 (33), 93 (100), 79 (98), 67 (54), 55 (37), 39 (38).

50 3-Metil-1-vinil-ciclohex-3-enocarbaldehído: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.36 (s, 1H), 5.71 (dd, J = 10.7, 17.7 Hz, 1H), 5.37 (bs, 1H), 5.27 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 5.12 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 2.37 (bs, 1H), 2.33 (bs, 1H), 2.10-1.64 (m, 5H), 1.72 (s, 3H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 201.7 (d), 137.9 (d), 131.2 (s), 120.9 (d), 116.8 (t), 52.2 (s), 34.1 (t), 26.7 (t), 23.6 (q), 22.2 (t) ppm. GC/MS (EI): 150 (M⁺, 10), 135 (16), 121 (78), 107 (29), 93 (100), 79 (88), 67 (32), 55 (31), 39 (32). IR (limpio, v/cm⁻¹): 2917s, 2854m, 2707w, 1726s, 1632w, 1439m, 921m.

Ejemplo 26: oxima de 4-metil-1-vinil-ciclohex-3-enocarbaldehído, oxima de 3-metil-1-vinil-ciclohex-3-eno-carbaldehído (relación 6:4)

- Una solución de una mezcla de 4-metil-1-vinil-ciclohex-3-enocarbaldehído y 3-metil-1-vinil-ciclohex-3-enocarbaldehído (6:4, 1,5 g, 10 mmol), hidrocloreto de hidroxilamina (1,04 g, 15 mmol) y NaHCO₃ (1,26 g, 15 mmol) en EtOH/agua (20 ml, 3:1) se agitó a 50 °C durante 4 h. La mezcla se diluyó con agua y se extrajo 3 veces con MTBE. Las capas org combinadas se lavaron con agua y salmuera, se secaron (MgSO₄) y se evaporó al vacío. La oxima de 4-metil-1-vinil-ciclohex-3-enocarbaldehído y la oxima de 3-metil-1-vinil-ciclohex-3-eno-carbaldehído se obtuvieron después de la destilación de bulbo a bulbo (proporción 6:4, rendimiento del 70%) como aceite incoloro.

Descripción del olor de la mezcla: floral, hoja violeta, verde

- ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.43, 8.35 (2bs, 1H), 7.32 (s, 1H), 5.82 (dd, J = 17.7, 10.6 Hz, 1H), 5.38 (bs, 1H), 5.14-5.01 (m, 2H), 2.28-1.64 (m, 6H), 1.70, 1.65 (2s, 3H) ppm. GC/MS (EI): 165 (M⁺, 2), 148 (24), 131 (24), 120 (25), 105 (100), 91 (44), 79 (30), 68 (96), 53 (28), 39 (25). IR (limpio, v/cm⁻¹): 3315 br, 2927 s, 1635 m, 1439 s, 922 s.

Ejemplo 27: 1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enecarbaldehído *

- Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 31%) partiendo de 1,3-butadieno y prenatal.

Descripción del olor: fresco, verde, alcanforado, similar al aldehído de la perilla

- ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.23 (s, 1H), 5.72-5.60 (m, 2H), 5.07 (s, 1H), 4.91 (s, 1H), 2.54-2.44 (m, 1H), 2.18-2.71 (m, 5H), 1.68 (s, 3H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 201.4 (d), 143.0 (s), 126.8 (d), 124.4 (d), 114.4 (t), 54.4 (s), 29.0 (t), 25.5 (t), 22.4 (t), 19.5 (q) ppm. GC/MS (EI): 150 (M⁺, 9), 135 (17), 121 (36), 107 (21), 93 (73), 79 (100), 67 (21), 55 (24), 41 (27). IR (limpio, v/cm⁻¹): 3028w, 2923s, 2698m, 1725s, 1668m, 1634m, 1440m, 1377m, 901m,

Ejemplo 28: 1-(but-1-enil)-2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldehído

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 71%) partiendo de 2-metil-penta-1,3-dieno y 2-hexenal.

Descripción del olor: afrutado, parecido a la manzana, floral.

- 4 isómeros en una proporción de 5:2:7:1. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.62, 9.53, 9.45, 9.36 (4s, 1H), 5.60-5.14 (m, 3H), 2.63-2.33 (m, 1H), 2.13-1.61 (m, 9H), 1.01-0.90 (m, 6H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): Isómero principal: 203.3 (d), 137.3 (d), 134.6 (s), 129.0 (d), 124.1 (d), 53.3 (s), 36.6 (d), 27.3 (t), 27.1 (t), 23.3 (q), 22.7 (t), 17.2 (q), 14.1 (q) ppm. GC/MS (EI): 192 (M⁺, 20), 163 (20), 135 (13), 121 (16), 107 (35), 93 (24), 82 (100), 67 (46), 55 (18), 41 (20). IR (limpio, v/cm⁻¹): 1964, 2874 m, 2711 w, 1721, 1451 m.

- Ejemplo 29: 4-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldehído y 3-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldehído *

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó una mezcla de 4-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldehído y 3-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldehído (rendimiento del 31%) a partir de isopreno y prenatal.

- Descripción del olor: verde, afrutado, mango, damascona, ciruela.

- Mezcla de isómeros en una proporción de 6: 4. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.22, 9.21 (2s, 1H), 5.04-4.83 (m, 3H), 2.51-2.33 (m, 2H), 2.17-1.72 (m, 5H), 1.70, 1.68, 1.67, 1.60 (4s, 6H) ppm. 4-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enecarbaldehído: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 201.7 (d), 143.0 (s), 134.0 (s), 118.4 (d), 114.4 (t), 54.2 (s), 29.3 (t), 27.2 (t), 26.0 (t), 23.2 (q), 19.6 (q) ppm. GC/MS (EI): 164 (M⁺, 20), 149 (31), 135 (68), 121 (35), 107 (71), 93 (100), 79 (64), 67 (40), 55 (28), 41 (38). 3-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enecarbaldehído: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 201.5 (d), 143.0 (s), 131.6 (s), 120.6 (d), 114.3 (t), 55.0 (s), 33.7 (t), 25.4 (t), 23.6 (q), 22.4 (t), 19.6 (q) ppm. GC/MS (EI): 164 (M⁺, 18), 149 (32), 135 (68), 121 (34), 107 (72), 93 (100), 79 (64), 67 (41), 55 (27), 41 (38). IR (limpio, v/cm⁻¹): 2967m, 2921s, 1726s, 1635m, 1441m, 1377m, 899m.

Ejemplo 30: 1-vinilciclohex-3-eno carbaldehído y 4-vinilciclohex-1-eno carbaldehído **

- Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó una mezcla de 1-vinilciclohex-3-eno carbaldehído y 4-vinilciclohex-1-eno carbaldehído (rendimiento del 42%) a partir de 1,3-butadieno y aldehído crotonico.

Descripción del olor de la mezcla: verde, afrutado, manzana, melón, floral, violeta.

- 1-Vinilciclohex-3-eno carbaldehído: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.38 (s, 1H), 5.77-5.63 (m, 3H), 5.29 (d, J= 10.6 Hz, 1H), 5.16 (d, J= 17.7 Hz, 1H), 2.53-1.67 (m, 6H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 201.8 (d), 137.9 (d), 127.1 (d), 123.9 (d), 117.0 (t), 51.7 (s), 29.4 (t), 26.9 (t), 22.0 (t) ppm. GC/MS (EI): 136 (M⁺, 5), 118 (17), 107 (28), 91 (46), 79 (100),

67 (9), 53 (14), 39 (23).

- 5 4-Vinilciclohex-1-eno carbaldehído: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.41 (s, 1H), 6.79 (bs, 1H), 5.81 (ddd, J = 17.0, 10.2, 6.6 Hz, 1H), 5.04 (d, J = 17.0 Hz, 1H), 4.99 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 2.55-2.05 (m, 5H), 1.91-1.83 (m, 1H), 1.44-1.30 (m, 1H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 194.0 (d), 150.1 (d), 142.0 (d), 141.3 (s), 113.5 (t), 37.1 (d), 32.0 (t), 27.2 (t), 20.8 (t) ppm. GC/MS (EI): 136 (M⁺, 21), 121 (14), 107 (60), 91 (41), 79 (88), 67 (27), 54 (100), 39 (49). IR (limpio, v/cm⁻¹): 2928s, 1686s, 1643m, 1420w, 1178w, 916w.

Ejemplo 31: (4-vinilciclohex-1-enil) metanol **

Seguendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 85%) partiendo de 4-vinilciclohex-1-eno carbaldehído.

- 10 Descripción del olor: especiado, canela, rosado, afrutado, verde.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.48 (ddd, J = 17.0, 10.2, 6.4 Hz, 1H), 5.68 (bs, 1H), 5.03 (d, J = 17.0 Hz, 1H), 4.96 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 4.00 (s, 2H), 2.27-1.81 (m, 6H), 1.60 (bs, OH), 1.48-1.35 (m, 1H) ppm. GC/MS (EI): 138 (M⁺, 9), 120 (26), 105 (58), 91 (64), 79 (100), 67 (33), 55 (57), 41 (35). IR (limpio, v/cm⁻¹): 3332br, 3079m, 2914s, 1640m, 1435m, 995s, 912s.

- 15 Ejemplo 32: 1-(4-vinilciclohex-1-enil) etanol **

Seguendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 3, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 66%) partiendo de 4-vinilciclohex-1-eno carbaldehído.

Descripción del olor: cinámico, afrutado, manzana, verde

- 20 Mezcla de 2 isómeros en la proporción de 1:1. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.92-5.80 (m, 1H), 5.66 (sa, 1H), 5.05-4.93 (m, 2H), 4.24-4.12 (m, 1H), 2.32-1.79 (m, 6H), 1.48-1.31 (m, 1H), 1.25 (2d, J = 6.5 Hz, 3H) ppm. GC/MS (EI): isómero principal: 152 (M⁺, 9), 134 (35), 119 (33), 105 (53), 91 (60), 79 (100), 67 (34), 55 (24), 43 (68). IR (limpio, v/cm⁻¹): 3369br, 3080m, 2973m, 2925s, 1436m, 1071m, 912m.

Ejemplo 33: 2-metil-4-vinilciclohex-1-eno carbaldehído **

- 25 Seguendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 12%) partiendo de 1,3-butadieno y prenatal.

Descripción del olor: verde, afrutado, canela.

- 30 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 10.12 (s, 1H), 5.79 (ddd, J = 17.0, 10.2, 6.1 Hz, 1H), 5.06-4.95 (m, 2H), 2.48-1.22 (m, 7H), 2.14 (s, 3H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 191.0 (d), 155.2 (s), 142.2 (d), 133.3 (s), 113.4 (t), 39.2 (t), 37.0 (d), 27.5 (t), 21.9 (t), 18.3 (q) ppm. GC/MS (EI): 150 (M⁺, 42), 135 (45), 121 (47), 107 (55), 93 (87), 79 (100), 67 (94), 54 (57), 41 (54). IR (limpio, v/cm⁻¹): 2921s, 1714s, 1666s, 1440m, 1379m, 1244m, 914m.

Ejemplo 34: (2-metil-4-vinilciclohex-1-enil) metanol **

Seguendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 92%) partiendo de 2-metil-4-vinilciclohex-1-eno carbaldehído.

Descripción del olor: metálico, floral, rosado.

- 35 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.82 (ddd, J = 17.0, 10.2, 6.4 Hz, 1H), 5.01 (d, J = 17.0 Hz, 1H), 4.95 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 4.16 (d, J = 10.9 Hz, 1H), 4.07 (d, J = 10.9 Hz, 1H), 2.26-1.92 (m, 7H), 1.71 (s, 3H) ppm. GC/MS (EI): 152 (M⁺, 7), 134 (43), 119 (77), 93 (100), 91 (98), 79 (94), 69 (43), 55 (36), 41 (54). IR (limpio, v/cm⁻¹): 3349br, 3079w, 2920s, 1640w, 1436s, 995s, 910m.

Ejemplo 35: 3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído **

- 40 Seguendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 40%; punto de ebullición: 65-70°C/0,54 mbar) partiendo de ciclopentadieno y aldehído crotónico.

Descripción del olor: verde, melón, pepino, manzana, marino, floral.

- 45 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.40 (s, 1H), 6.93 (dd, J = 4.9, 4.9 Hz, 1H), 5.65-5.53 (m, 2H), 2.99-2.91 (m, 1H), 2.58-2.35 (m, 4H), 2.23-2.13 (m, 1H), 2.05-1.91 (m, 2H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 192.7 (d), 152.4 (d), 142.7 (s), 134.9 (d), 130.4 (d), 43.0 (d), 39.8 (t), 34.6 (d), 29.3 (t), 24.3 (t) ppm. GC/MS (EI): 148 (M⁺, 26), 133 (6), 120 (10), 105 (6), 91 (18), 77 (13), 66 (100), 55 (6), 39 (12). IR (limpio, v/cm⁻¹): 3050m, 2924s, 2717m, 1678s, 1171m.

Ejemplo 36: 3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído oxima **

De manera análoga al Ejemplo 26, el compuesto del título se preparó partiendo de 3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído con un rendimiento del 65%.

Descripción del olor: especiado, floral, débil.

- 5 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8,85 (ancho, OH), 7,74 (s, 1 H), 6,16 (dd, *J* = 5.1, 5.1 Hz, 1 H), 5,69-5,66 (m, 1 H), 5,59-5,56 (m, 1 H), 2,90 (sa, 1 H), 2,57-2,35 (m, 4 H), 2,15-1,96 (m, 3H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 152.5 (d), 136.3 (s), 135.2 (d), 134.2 (s), 130.2 (d), 42.8 (d), 39.8 (d), 34.7 (t), 28.5 (t), 26.6 (t) ppm. GC/MS (EI): 163 (M⁺, 17), 146 (18), 129 (6), 115 (7), 91 (9), 77 (9), 66 (100), 39 (8). IR (limpio, v/cm⁻¹): 3302br, 3047m, 2924s, 1631m, 1446m, 1311w, 953s.

10 Ejemplo 37: (3a, 4,7,7a-Tetrahdro-1H-inden-6-il) metanol **

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 53%) partiendo de 3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído.

Descripción del olor: pepino, verde, nonadienol.

- 15 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.78-5.73 (m, 1H), 5.65-5.53 (m, 2H), 3.97 (s, 2H), 2.88-2.78 (m, 1H), 2.56-1.79 (m, 8H) ppm. GC/MS (EI): 150 (M⁺, 1), 132 (30), 117 (25), 104 (4), 91 (16), 79 (14), 66 (100), 55 (5), 39 (9).

Ejemplo 38: 1-(3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-inden-6-il) etanona **

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 4, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 30%) partiendo de 1-(3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-inden-6-il) etanol.

Descripción del olor: verde, afrutado, floral, melón.

- 20 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.05 (dd, *J* = 5.3, 5.3 Hz, 1H), 5.67-5.63 (m, 1H), 5.56-5.51 (m, 1H), 2.97-2.88 (m, 1H), 2.70-2.34 (m, 4H), 2.28 (s, 3H), 2.11-1.92 (m, 3H) ppm. GC/MS (EI): 162 (M⁺, 27), 147 (6), 119 (26), 97 (20), 91 (18), 77 (9), 66 (100), 53 (8), 43 (40).

Ejemplo 39: 5-Metil-3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído **

- 25 Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 35%; punto de ebullición: 90°C/0,41 mbar) partiendo de ciclopentadieno y prenatal.

Descripción del olor: verde, afrutado, melón.

- 30 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 10.04 (s, 1H), 5.61-5.58 (m, 1H), 5.46-5.43 (m, 1H), 3.04-2.94 (m, 1H), 2.59-2.46 (m, 2H), 2.40-2.28 (m, 2H), 2.16 (s, 3H), 2.13-2.00 (m, 2H), 1.93-1.81 (m, 1H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 188.8 (d), 159.7 (s), 135.0 (s), 133.3 (d), 130.9 (d), 44.1 (d), 40.0 (t), 37.7 (t), 34.4 (d), 25.6 (t), 18.8 (q) ppm. GC/MS (EI): 162 (M⁺, 46), 147 (22), 131 (10), 115 (6), 105 (9), 91 (20), 77 (14), 66 (100), 51 (6), 39 (12). IR (limpio, v/cm⁻¹): Los 3048m, 2925s, 2848s, 1665s, 1632m, 1434m, 1377m.

Ejemplo 40: (5-Metil-3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-yl) metanol **

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 98%) partiendo de 5-metil-3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído.

- 35 Descripción del olor: especiado, jacinto, afrutado, manzana, verde.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.67-5.63 (m, 1H), 5.53-5.47 (m, 1H), 5.17-4.08 (m, 2H), 2.96-2.85 (m, 1H), 2.61-2.44 (m, 2H), 2.27-2.15 (m, 2H), 2.04-1.82 (m, 4H), 1.75 (s, 3H) ppm. GC/MS (EI): 164 (M⁺, 1), 146 (69), 131 (87), 117 (19), 105 (30), 91 (40), 79 (33), 66 (100), 53 (7), 41 (13). IR (limpio, v/cm⁻¹): 3327br, 3047m, 2925s, 1668w, 1444m, 996s.

Ejemplo 41: rac-1-(propan-2-ilideno)-3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído **

- 40 Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 42%) partiendo de 6,6-dimetil fulveno y aldehído crotonico.

Descripción del olor: afrutado, verde, amaderado.

- 45 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.44 (s, 1H, CHO), 6.95 (ddd, *J* = 5.9, 4.5, 1.5 Hz, 1H, 5-H), 6.34 (dd, *J* = 5.7, 2.3 Hz, 1H, 2-H), 5.70 (bd, *J* = 5.7 Hz, 1H, 3-H), 3.24-3.17 (m, 1H, 3aH), 2.92 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 7.5 Hz, 1H, 7a-H), 2.72-2.62 (m, 2H, 4-Ha, 7-Ha), 2.27-2.17 (dddd, *J* = 16.6, 6.1, 4.5, 1.5 Hz, 1H, 4-Hb), 1.91 (dd, *J* = 15.5 Hz, 8.3 Hz, 1H, 7-Hb), 1.79 (s, 3H, (CH₃)a), 1.74 (s, H, (CH₃)b) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 192.1 (d, CHO), 151.8 (d, C-5), 143.7 (s, C-6), 142.9 (s, C-1), 136.7 (d, C-3), 131.4 (d, C-2), 122.6 (s, C(CH₃)₂), 43.4 (d, C-3a), 39.4 (d, C-7a), 29.3 (t, C-4), 23.8 (t,

C-7), 21.1 (q, (CH₃)_a), 21.0 (q, (CH₃)_b) ppm. GC/MS (EI): 188 (M⁺, 30), 173 (4), 159 (2), 145 (5), 128 (6), 115 (7), 106 (100), 91 (40), 77 (7), 65 (6), 53 (4), 39 (5). IR (limpio, v/cm⁻¹): 2910s, 2716m, 1681s, 1443m, 1374m.

Ejemplo 42: 2-metil-3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído y 3-metil-3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído (mezcla con una proporción de 2:1). **

- 5 Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, una mezcla de 2-metil-3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno-6-carbaldehído y 3-metil-3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H- Se preparó indeno-6-carbaldehído (rendimiento del 35%) partiendo de metil ciclopentadieno y aldehído crotonico.

Descripción del olor: verde, fresco, especiado, afrutado, comínico, anís.

- 10 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.45, 9.44 (2s, 1H), 6.99-6.96 (m, 1H), 5.28-5.27, 5.18-5.17 (2m, 1H), 2.98-2.93, 2.74-2.68 (2m, 1H), 2.59-2.39 (m, 4H), 2.24-2.16 (m, 1H), 2.07-2.02 (m, 1H), 1.94-1.85 (m, 1H), 1.69, 1.67 (2s, 3H) ppm. GC/MS (EI): Isómero principal: 162 (M⁺, 21), 147 (5), 134 (6), 115 (5), 105 (5), 91 (13), 80 (100), 65 (6), 53 (7), 39 (10). IR (limpio, v/cm⁻¹): Los 3037m, 2917s, 2842m, 1679s, 1442m, 1377m, 1176m, 831m.

Ejemplo 43: 4-etil-3a, 4,7,7a-tetrahdro-1H-indeno-6-carbaldehído **

- 15 Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 42%) partiendo de ciclopentadieno y 2-hexenal.

Descripción del olor: verde, afrutado, débil.

- 20 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.42, 9.40 (2s, 1H), 6.84-6.83, 6.74-6.72 (2m, 1H), 5.74-5.53 (m, 2H), 3.26-3.13 (m, 1H), 2.87-2.75 (m, 1H), 2.66-1.46 (m, 7H), 1.06, 1.02 (2t, J = 7.5 Hz, 3H) ppm. Isómero principal: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 192.7 (d), 157.3 (d), 142.4 (s), 132.5 (d), 130.3 (d), 49.1 (d), 41.2 (d), 41.0 (t), 34.4 (d), 25.1 (t), 24.9 (t), 12.44 (q) ppm. GC/MS (EI): 176 (M⁺, 28), 147 (23), 117 (13), 105 (8), 91 (21), 77 (14), 66 (100), 41 (10). Isómero minoritario: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 192.7 (d), 156.3 (d), 142.5 (s), 133.9 (d), 130.2 (d), 49.4 (d), 41.9 (d), 39.4 (t), 35.5 (d), 27.1 (t), 24.7 (t), 11.63 (q) ppm. IR (limpio, v/cm⁻¹): 3054 m, 2961 s, 2929 s, 1683 s, 1447 m.

Ejemplo 44: 1,4,4a, 7,8,8a-hexahidronaftalen-2-carbaldehído **

- 25 Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 19%) partiendo de ciclohexadieno y aldehído crotonico.

Descripción del olor: floral, verde, especiado, amaderado.

- 30 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.39 (s, 1H), 6.70 (s, 1H), 5.59 (s, 2H), 2.60-2.49 (m, 1H), 2.39-1.98 (m, 7H), 1.54 (d, J = 12.8 Hz, 1H), 1.51 (d, J = 12.8 Hz, 1H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 194.4 (d), 149.1 (d), 140.1 (s), 131.0 (d), 127.1 (d), 32.1 (d), 31.5 (t), 29.5 (d), 25.0 (t), 24.6 (t), 24.1 (t) ppm. GGC/MS (EI): 162 (M⁺, 53), 147 (9), 133 (16), 139 (15), 115 (6), 105 (12), 91 (39), 80 (100), 65 (9), 53 (9), 39 (13). IR (limpio, v/cm⁻¹): Los 3018m, 2923s, 2719w, 1684s, 1647m, 1455m, 1175m.

Ejemplo 45: 4-(6-Metilhepta-1,5-dien-2-il)ciclohex-1-enocarbaldehído **

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se preparó el compuesto del título (rendimiento del 10%) partiendo de mirceno y aldehído crotonico.

- 35 Descripción del olor: verde, afrutado, graso.

Los datos analíticos están de acuerdo con los datos de referencia de Raharivelomanana et al., Journal of Natural Products, vol. 56 (2), 1993, 272-274.

Ejemplo 46: Composición de la fragancia

Una composición de fragancia con carácter afrutado, de manzana y especiado.

Agrumex (acetato de 2-terc-butilciclohexilo)	300
1-Vinilciclohex-3-eno carbaldehído	13
4-Vinilciclohex-1-eno carbaldehído	7
Belambre (1,7,7-trimetil-2'-(1-metiletil) espiro [biciclo [2.2.1]	
heptano-2,4' - [1,3] dioxano]) 50% en IPM	10

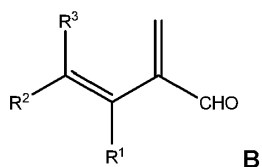
ES 2 900 863 T3

Propionato de alil ciclohexilo	15
Etil vainillina	1
Fraise pure (etil metil fenil glicidato)	3
Galaxolida (ciclopenta [g] -2-benzopirano, 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil) 66% en DEP	200
Galbanona 10 (1-(5,5-dimetilciclohex-1-enil) pent-4-en-1-ona)	50
Jasmaciclono (4,7-metano-1H-inden-6-ol, 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-, acetato)	50
Pêche puro (5-heptildihidrofuran-2 (3H) -ona)	50
Dietilftalato	50
Pomarosa (5,6,7-trimetilocta-2,5-dien-4-ona)	1
Hercolyn DW (dihidroabietato de metilo)	250
	1000

En este perfume, 1-vinilciclohex-3-eno carbaldehído y 4-vinilciclohex-1-eno carbaldehído imparten un sabor afrutado fresco natural con una nota de salida brillante.

REIVINDICACIONES

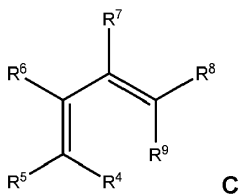
1. Un proceso que comprende hacer reaccionar formilbutadieno de fórmula B



en donde

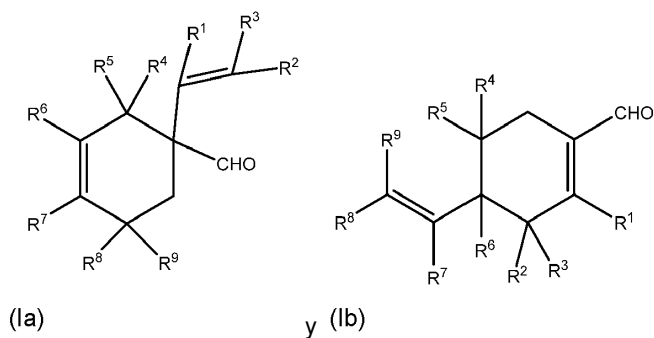
- 5 R¹ es hidrógeno, metilo o etilo;
 R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alquenilo C₂-C₆;
 R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

con un dieno de fórmula C

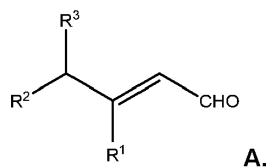


10 en donde

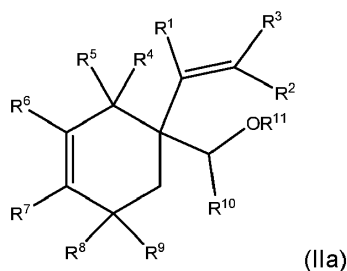
 R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alquenilo C₂-C₆;
 resultando en compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib)



- 15 caracterizado por que en presencia de un catalizador de metilénación y formalina, el formilbutadieno de fórmula B se prepara in situ a partir de un aldehído α, β-insaturado de fórmula A



2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende la posterior reducción de un compuesto de fórmula (Ia) dando como resultado compuestos de fórmula (IIa)



en donde

R¹ es hidrógeno, metilo o etilo;

R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alqueno C₂-C₆;

5 R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

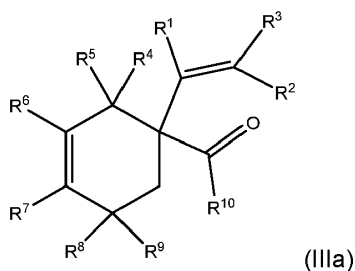
R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alqueno C₂-C₆;

R¹⁰ es hidrógeno, alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, o alqueno C₂-C₅ lineal o ramificado; y

R¹¹ es hidrógeno.

10 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2 que comprende la esterificación posterior de un compuesto de fórmula (IIa) en presencia de un haluro de ácido carboxílico y una base que da como resultado compuestos de fórmula (IIa) en donde R¹¹ es COR¹², en donde R¹² es hidrógeno, o alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2 que comprende la oxidación posterior de un compuesto de fórmula (IIa) en presencia de un agente oxidante que da como resultado compuestos de fórmula (IIIa).



15 en donde

R¹ es hidrógeno, metilo o etilo;

R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alqueno C₂-C₆;

R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alqueno C₂-C₆; y

20 R¹⁰ es alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, o alqueno C₂-C₅ lineal o ramificado.

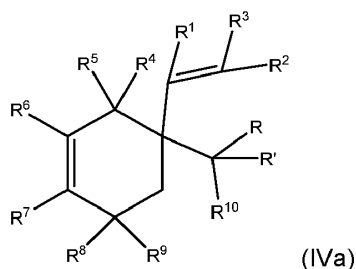
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 4 que comprende la transformación posterior del grupo carbonilo de un compuesto seleccionado entre compuestos de fórmulas (Ia) y (IIIa) en presencia de

a) hidroxilamina;

b) metanol o etanol; o

25 c) un diol;

dando como resultado compuestos de fórmula (IVa)



en donde

R¹ es hidrógeno, metilo o etilo;

R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alquenilo C₂-C₆;

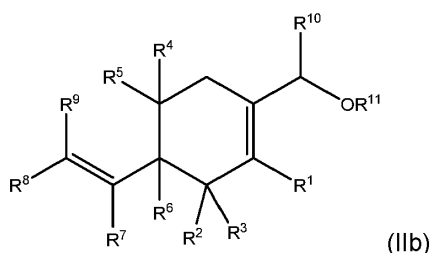
5 R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alquenilo C₂-C₆; y

R¹⁰ es hidrógeno, alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, o alquenilo C₂-C₅ lineal o ramificado; R y R' se seleccionan entre metoxi y etoxi; o

R y R' se forman junto con el átomo de carbono al que están unidos dioxolan, dioxano o C=N-OH.

10 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende la posterior reducción de un compuesto de fórmula (Ib) dando como resultado compuestos de fórmula (IIb)



en donde

R¹ es hidrógeno, metilo o etilo;

15 R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alquenilo C₂-C₆;

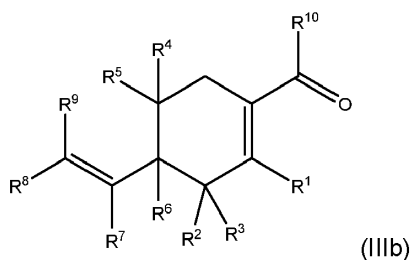
R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alquenilo C₂-C₆;

R¹⁰ es hidrógeno, alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, o alquenilo C₂-C₅ lineal o ramificado; y R¹¹ es hidrógeno.

20 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 que comprende la esterificación posterior de un compuesto de fórmula (IIb) en el que R¹¹ es hidrógeno en presencia de haluros de ácido carboxílico y una base que da como resultado compuestos de fórmula (IIb) en donde R¹¹ es COR¹², en donde R¹² es hidrógeno, o alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 que comprende la oxidación posterior de un compuesto de fórmula (IIb) en presencia de un agente oxidante que da como resultado compuestos de fórmula (IIIb).



25 en donde

R¹ es hidrógeno, metilo o etilo;

R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alquenilo C₂-C₆;

R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alquenilo C₂-C₆; y

5 R¹⁰ es lineal o ramificado alquilo C₁-C₅, o alquenilo C₂-C₅ lineal o ramificado.

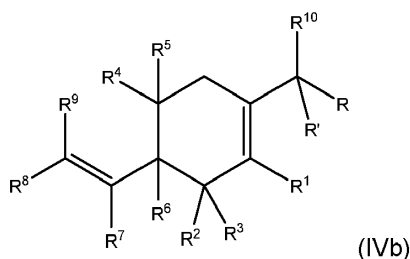
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 8 que comprende la transformación posterior del grupo carbonilo de un compuesto seleccionado entre compuestos de fórmulas (Ib) y (IIb) en presencia de

a) hidroxilamina;

b) metanol o etanol; o

10 c) un diol;

dando como resultado compuestos de fórmula (IVb)



en donde

R¹ es hidrógeno, metilo o etilo;

15 R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alquenilo C₂-C₆;

R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

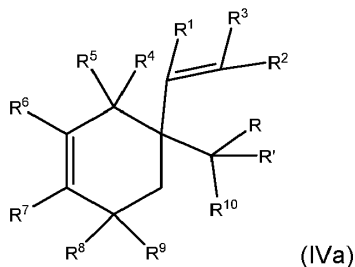
R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alquenilo C₂-C₆; y

R¹⁰ es hidrógeno, alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, o alquenilo C₂-C₅ lineal o ramificado;

R y R' se seleccionan entre metoxi y etoxi; o

20 R y R' se forman junto con el átomo de carbono al que están unidos dioxolan, dioxano o C=N-OH.

10. Compuestos de fórmula (IVa)



en donde

R¹ es hidrógeno o etilo;

25 R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alquenilo C₂-C₆;

R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alquenilo C₂-C₆; y

R¹⁰ es hidrógeno, alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, o alquenilo C₂-C₅ lineal o ramificado;

R es hidrógeno y R' es hidroxilo;

R y R' se seleccionan entre metoxi y etoxi; o

R y R' se forman junto con el átomo de carbono al que están unidos dioxolan, dioxano, carbonilo o C=N-OH;

- 5 con la condición de que 1-formil-3-metil-1-vinilciclohex-3-eno, 4-(dimetoximetil)-1-metil-4-vinilciclohex-1-eno y compuesto (s) de fórmula (IVa) en donde R¹, R⁴ a R⁶, R⁸ y R⁹ son hidrógeno, R⁷ es metilo y las formas R + R' junto con el átomo de carbono al que están unidos se excluyen de un grupo carbonilo o R es hidrógeno y R' es hidroxilo.

11. Compuestos de fórmula (IVa) según la reivindicación 10 seleccionados entre

2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído,

(2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) metanol,

10 (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) etanol,

1-(2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) etanona,

(2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) but-3-en-1-ol,

(2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil) but-3-en-1-ona,

1-(buta-1,3-dienil) -2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldehído,

15 3,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído,

2-metil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enocarbaldehído,

2,4-dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enocarbaldehído,

1-(2,4-dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enil) etanol,

4,5-dimetil-2-(2-metilprop-1-enil) -1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído,

20 2-metil-4-(4-metilpent-3-enil) -1-vinilciclohex-3-enocarbaldehído,

oxima de 4-metil-1-vinil-ciclohex-3-enocarbaldehído,

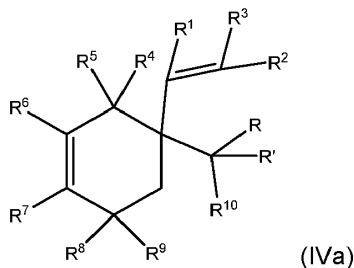
oxima de 3-metil-1-vinil-ciclohex-3-eno-carbaldehído,

1-(but-1-enil) -2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldehído,

y 1-vinilciclohex-3-eno carbaldehído.

25 12. 1-ciclopentenil-2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldehído.

13. El uso como aroma o fragancia de un compuesto seleccionado entre 1-ciclopentenil-2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldehído y un compuesto de fórmula (IVa)



en donde

30 R¹ es hidrógeno o etilo;

R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alqueno C₂-C₆;

R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆, o alqueno C₂-C₆; y

R¹⁰ es hidrógeno, alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, o alqueno C₂-C₅ lineal o ramificado;

R es hidrógeno y R' es hidroxilo;

R y R' se seleccionan entre metoxi y etoxi; o

R y R' se forman junto con el átomo de carbono al que están unidos dioxolan, carbonilo, dioxano o C=N-OH;

- 5 con la condición de que el (los) compuesto (s) de fórmula (IVa) en donde R¹, R⁴ a R⁶, R⁸ y R⁹ son hidrógeno, R⁷ es metilo y las formas R + R' junto con el átomo de carbono al que están unidos se excluyen de un grupo carbonilo o R es hidrógeno y R' es hidroxilo.