(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 656 146**

(51) Int. CI.:

C07C 47/225 (2006.01)
C07C 47/11 (2006.01)
C07C 47/115 (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01)
A61K 8/33 (2006.01)
A61Q 13/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2013 PCT/EP2013/051274**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117433**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2013 E 13700932 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2812303**

(54) Título: **Aldehídos como ingredientes perfumantes**

(30) Prioridad:

09.02.2012 EP 12154700

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.02.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MORETTI, ROBERT

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Aldehídos como ingredientes perfumantes

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se refiere a un aldehído de fórmula (I) tal como se define de manera adicional a continuación y a su uso en perfumería como ingrediente perfumante. Por lo tanto, después de lo que se menciona en el presente documento, la presente invención comprende el compuesto de la invención como parte de una composición perfumante o de un producto de consumo de perfumería.

Técnica anterior

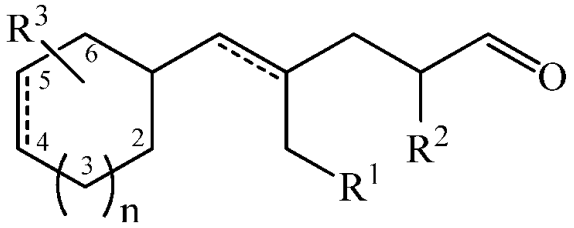
Según se sabe, ninguno de los compuestos de la invención es conocido.

Los análogos estructuralmente más cercanos que son conocidos como ingredientes perfumantes se indican en el documento EP 1067118 y US 6172016. Sin embargo, este documento de la técnica anterior no indica o sugiere ninguna propiedad organoléptica de los compuestos de fórmula (I), ni ningún uso de dichos compuestos en el campo de la perfumería. Además, el documento de la técnica anterior indica compuestos que tienen propiedades organolépticas significativamente diferentes.

El documento WO2012150053 (publicado el 8 de noviembre de 2012) se refiere al campo de la hidrogenación catalítica y desvela la preparación de 5-ciclohexil-4-metilpent-4-enal y 5-ciclopentil-4-metilpent-4-enal.

Descripción de la Invención

A continuación, se ha descubierto sorprendentemente que un compuesto de fórmula



(I)

en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en la que cada línea de puntos, independientemente entre sí, representa un enlace simple o un doble enlace;

n es 0 o 1;
R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y
R^3, que es un sustituyente en cualquiera de las posiciones 2 a 6 del resto cíclico, representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo, o un grupo CH_2 que une por puente las posiciones 3 y 6;

puede usarse como ingrediente perfumante, por ejemplo, para conferir notas de olor del aldehído, del tipo del lirio de los valles.

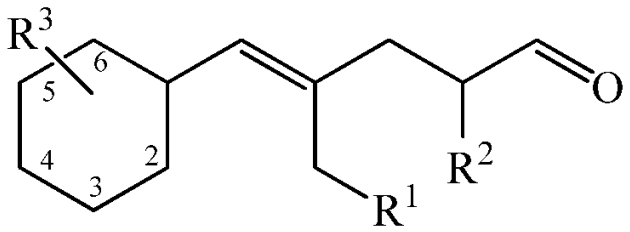
Por razones de claridad, por la expresión “uno cualquiera de sus estereoisómeros”, o semejantes, se entiende que el significado normal entendido por un experto en la materia, es decir, que el compuesto de la invención puede ser un enantiómero puro (si es quiral) o un diastereómero (por ejemplo, el doble enlace está en una conformación E o Z).

Por razones de claridad, por la expresión “en la que una línea de puntos representa un enlace simple de carbono-carbono y la otra un enlace simple o doble de carbono-carbono”, o semejantes, se entiende que el significado normal entendido por un experto en la materia, es decir que la unión completa (líneas continuas y de puntos) entre los átomos de carbono conectados por dicha línea de puntos es un enlace simple o doble de carbono-carbono.

Según una realización particular de la invención, n es 1.

Según una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, o un grupo de CH_2 que une por puente las posiciones 3 y 6 del resto cíclico.

Según una realización particular de la invención, el compuesto (I) es de fórmula



(II)

en la que R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y
R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, o un grupo CH_2 que une por puente las posiciones 3 y 6 del resto cíclico;
a condición de que al menos uno de R^2 y R^3 sea un átomo de hidrógeno.

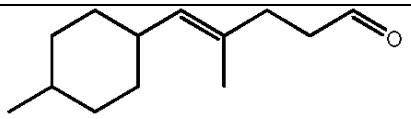
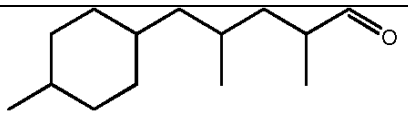
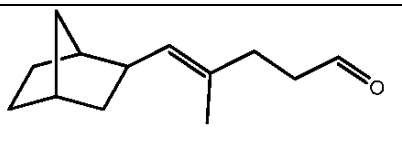
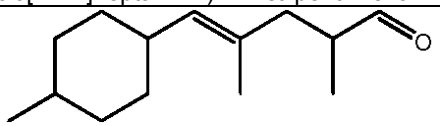
Según una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) son compuestos de C_{12}-C_{13}.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el compuesto de la presente invención puede estar en la forma de una mezcla de isómeros de la configuración E o Z (en particular, que se refiere al doble enlace de carbono-carbono en el resto acíclico). Según una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichos compuestos (I) (cuando tienen un doble enlace en el resto acíclico) o (II) está en la forma de una mezcla de isómeros que tienen una relación E/Z de al menos 60/40, o incluso de al menos 80/20.

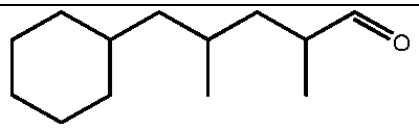
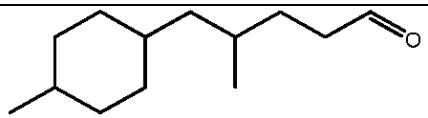
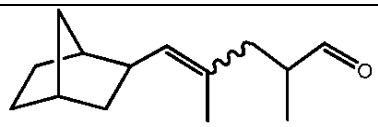
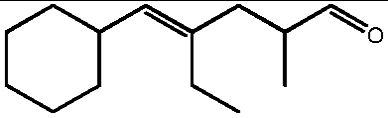
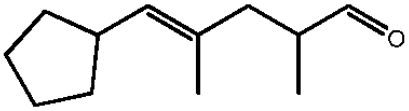
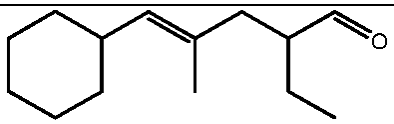
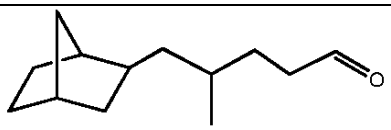
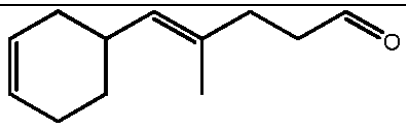
Como ejemplos específicos de los compuestos de la invención, se puede citar, como ejemplo no limitante, el (E)-5-ciclohexil-2,4-dimetilpent-4-enal, que posee un olor del lirio de los valles, floral, de aldehído fuerte, que recuerda el olor del 3-(4-terc-butil-1-ciclohexen-1-il)propanal (véase el documento EP1054053), con notas bases fenólicas.

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

Tabla 1: compuestos de la invención y sus propiedades del olor

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 (E)-4-metil-5-(4-metilciclohexil)pent-4-enal	Aldehídico, de lirio de los valles, seco y floral
 2,4-dimetil-5-(4-metilciclohexil)pentanal	Aldehídico, de lirio de los valles, ligeramente lechoso
 5-(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-4-metilpent-4-enal	Aldehídico, de lirio de los valles, de decenal
 (E)-2,4-dimetil-5-(4-metilciclohexil)pent-4-enal	Aldehídico, de lirio de los valles, que recuerda el 3-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído

(continuación)

Estructura y nombre del compuesto	Notas de olor
 5-ciclohexil-2,4-dimetilpentanal	Aldehídico, de lirio de los valles, con aspecto fresco y acuoso del lirio de los valles
 4-metil-5-(4-metilciclohexil)pentanal	Aldehídico, de lirio de los valles, ligeramente a 2-metilundecanal
 5-((1RS,4SR)-biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-2,4-dimetilpent-4-enal	Aldehídico, de lirio de los valles, agradable
 4-(ciclohexilmetilen)-2-metilhexanal	Aldehídico, de lirio de los valles
 5-ciclopentil-2,4-dimetilpent-4-enal	Aldehídico, de lirio de los valles, que recuerda a ciclamen
 (E)-5-ciclohexil-2-etil-4-metilpent-4-enal	Aldehídico, de lirio de los valles, de mimosa, ligeramente cítrico
 5-((1RS,2RS,4SR)-biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-4-metilpentanal	Aldehídico, de lirio de los valles, seco, agradable
 (E)-5-(ciclohex-3-enil)-4-metilpent-4-enal	Aldehídico, de lirio de los valles, ligeramente a ozono

Según una realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (I) son el (E)-5-ciclohexil-2,4-dimetilpent-4-enal, 5-((1RS,2RS,4SR)-biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-4-metilpentanal, 5-((1RS,4SR)-biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-2,4-dimetilpent-4-enal o 5-ciclohexil-2,4-dimetilpentanal.

Cuando el olor de los compuestos de la invención se compara con aquel de los análogos estructurales de la técnica anterior, entonces los compuestos de la invención se distinguen por sí mismos porque carecen, o no poseen, notas de madera y/o de rosas, de flor de cananga tan características del (de los) compuesto(s) de la técnica anterior. Dichas diferencias conducen a que los compuestos de la invención y los compuestos de la técnica anterior cada uno sea adecuado para diferentes usos, es decir, para conferir diferentes impresiones organolépticas.

Los compuestos según la invención también son novedosos y, por lo tanto, son un objeto de la invención. Tal como se ha mencionado anteriormente, la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en la que cada línea de puntos, independientemente entre sí, representa un enlace único o doble; en la que n es 0 o 1; R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y R^3, que es un sustituyente en cualquiera de las posiciones 2 a 6 del resto cíclico, representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo, o un grupo CH_2 que une por puente la posición 3 y 6 como ingrediente perfumante. En otras palabras, se refiere a un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades del olor 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). Por la expresión “uso de un compuesto de fórmula (I)” debe entenderse en este caso 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, también son un objeto de la presente invención.

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

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

Por el término “portador de perfumería” se entiende en este caso un material que es prácticamente neutro desde un punto de vista de perfumería, es decir, que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes. Dicho portador puede ser un líquido o un sólido.

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

Como portadores sólidos se pueden citar, como ejemplos no limitantes, las gomas o polímeros absorbentes, u otros materiales de encapsulación. Los ejemplos de tales materiales pueden comprender materiales plastificantes y formadores de pared, tales como mono, di o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, proteínas o pectinas, u otros 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 procedimiento bien conocido para un experto en la materia, y puede realizarse, por ejemplo, usando técnicas, tales como secado por pulverización, aglomeración u otra extrusión; o consiste en una encapsulación de recubrimiento, incluyendo la técnica de coacervación y de coacervación compleja.

Por la expresión “base de perfumería” se entiende en este caso una composición que comprende al menos un coingrediente perfumante.

Dicho coingrediente perfumante no es de fórmula (I). Además, por el término “coingrediente perfumante” se entiende en este caso un compuesto, que se usa en una preparación perfumante o una composición para conferir un efecto hedónico. En otras palabras, tal coingrediente, que va a ser considerado como uno perfumante, debe ser reconocido por un experto en la materia como uno que es capaz de conferir o modificar, de una manera positiva o agradable, el olor de una composición, y no solo como uno que tiene un olor.

La naturaleza y el tipo de los coingredientes perfumantes presentes en la base no garantizan una descripción más detallada en este caso que, en cualquier caso, podría no ser exhaustiva, siendo el experto capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y según el uso o aplicación previstos y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos coingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como los alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos

nitrogenosos o sulfurosos y aceites esenciales, y dichos coingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos coingredientes se desglosan, en cualquier caso, en textos de referencia, tales como el libro de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, Nueva Jersey, EE.UU., o sus versiones más recientes o, en otras palabras, de una naturaleza semejantes, así como en la abundante literatura de patentes en el campo de la perfumería. También se entiende que dichos coingredientes también pueden ser compuestos conocidos porque liberan, de una manera controlada, diversos tipos de compuestos perfumantes.

Por la expresión “adyuvante de perfumería” se entiende en este caso un ingrediente capaz de conferir un beneficio añadido adicional, tal como un color, una resistencia a la luz particular, una estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo del adyuvante usado comúnmente en las bases perfumantes no puede ser exhaustiva, pero tiene que mencionarse que dichos ingredientes son bien conocidos por un experto en la materia.

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

Resulta útil mencionar en este caso que la posibilidad de tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de un compuesto de fórmula (I) es importante porque hace posible que el perfumador prepare acordes, perfumes, que poseen la tonalidad del olor de diversos compuestos de la invención, creando de este modo nuevas herramientas para este trabajo.

Por razones de claridad, también se entiende que cualquier mezcla que resulte directamente de una síntesis química, por ejemplo, un medio de reacción sin una purificación adecuada, en la que el compuesto de la invención podría estar implicado como un producto de partida, intermedio o final, podría no ser considerada como una composición perfumante según la invención siempre que la mezcla no proporcione el compuesto de la invención en una forma adecuada para perfumería.

Además, el compuesto de la invención también puede usarse ventajosamente en la totalidad de los campos de la perfumería moderna, es decir, la perfumería fina o funcional, para conferir o modificar positivamente el olor de un producto de consumo en el que se añade dicho Compuesto (I). En consecuencia, un producto de consumo de perfumería que comprende:

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

también es un objeto de la presente invención.

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

Por razones de claridad, se tiene que mencionar que, por la expresión “producto de consumo de perfumería” se entiende un producto de consumo que se espera que suministre al menos un efecto perfumante, en otras palabras, es un producto de consumo perfumado. Por razones de claridad, se tiene que mencionar que, por la expresión “base de consumo de perfumería” se entiende en este caso la formulación funcional, así como opcionalmente agentes benéficos adicionales, que corresponden a un producto de consumo que es compatible con los ingredientes perfumantes y se espera que suministre un olor agradable a la superficie a la que se aplica el mismo (por ejemplo, la piel, el cabello, los textiles, o una superficie doméstica). En otras palabras, un producto de consumo de perfumería según la invención comprende la formulación funcional, así como opcionalmente agentes benéficos adicionales, que corresponden al producto de consumo deseado, por ejemplo, un detergente o un ambientador, y una cantidad eficaz olfativa de al menos un compuesto de la invención.

La naturaleza y el tipo de los constituyentes de la base de consumo de perfumería no garantizan una descripción más detallada en este caso, que, en cualquier caso, podría no ser exhaustiva, siendo el experto capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y según la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

Los ejemplos no limitantes de la base de consumo de perfumería adecuada pueden ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia o una loción para después de afeitar; un producto para el cuidado de tejidos, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un aromatizador de tejidos, agua para las planchas, un papel, o un blanqueador; un producto para el cuidado corporal, tal como un producto para el cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación colorante o una laca capilar), una preparación cosmética (por ejemplo, una crema desvanecedora o un desodorante o un antitranspirante), o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo, un jabón perfumado, una espuma, aceite o gel para la ducha o el baño, o un producto para la higiene); un producto para el cuidado del medio ambiente, tal como un ambientador o un ambientador en polvo “listo para su uso”; o un producto para el cuidado doméstico, tal como una toallita, un detergente para la vajilla o un detergente para superficies duras.

Algunas de las bases del producto de consumo mencionadas anteriormente pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de modo que puede resultar necesario proteger a este último de la descomposición prematura, por ejemplo, mediante encapsulación o unión química a otra substancia química que sea adecuada para liberar el ingrediente de la invención durante un estímulo externo adecuado, tal como una enzima, la luz, el calor o un cambio de pH.

Las proporciones en las que los compuestos según la invención pueden incorporarse en los diversos artículos o composiciones varían dentro de un intervalo amplio de valores. Estos valores son dependientes de la naturaleza del artículo que va a ser perfumado y del efecto organoléptico deseado, así como de la naturaleza de los coingredientes en una base dada cuando los compuestos según la invención se mezclan con coingredientes, disolventes o aditivos perfumantes usados comúnmente en la materia.

Por ejemplo, en el caso de las composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden del 0,1 % al 30 % en peso o, aún más, de los compuestos de la invención basados en el peso de la composición en la que se incorporan los mismos. Las concentraciones inferiores a éstas, tales como del orden del 0,05 % al 15 % en peso, pueden usarse cuando estos compuestos se incorporen en los artículos perfumados, siendo el porcentaje con relación al peso del artículo.

Los compuestos de la invención pueden prepararse según un procedimiento descrito en los Ejemplos.

Ejemplos

A continuación, se describirá la invención con más detalle por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado habitual en la materia, las temperaturas están indicadas en grados centígrados (°C); los datos de los espectros de RMN se indicaron en $CDCl_3$ (si no se establece de otra manera) con una máquina de 360 o 400 MHz para ^1H y ^{13}C, los cambios químicos δ están indicados en ppm con respecto al TMS como el estándar, las constantes de unión J se expresan en Hz.

Ejemplo 1

Síntesis de los compuestos de fórmula (I)

- *1) (E)-4-metil-5-(4-metilciclohexil)pent-4-enal*

a): se añadió gota a gota el 4-metilciclohexano carboxaldehído (18 g, 111 mmol) a una solución 0,5 molar de bromuro de isopropenilmagnesio en THF (334 ml; 167 mmol), a -78 °C en nitrógeno durante un período de 1 hora. A continuación, se calentó la reacción lentamente hasta temperatura ambiente. Después del enfriamiento en un baño de agua enfriada con hielo, se añadió cloruro de amonio saturado acuoso (400 ml) (lentamente hasta que la reacción exotérmica se había disminuido). Después del calentamiento hasta temperatura ambiente, se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con éter dietílico (500 ml). Cada fase orgánica se lavó con salmuera (300 ml). Los extractos combinados se secaron sobre el sulfato de sodio anhidro. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: n-heptano/acetato de etilo 5:1) para dar 15,66 g del producto como una mezcla 2:3 de diastereoisómeros (91 mmol; 82 %). El mismo se purificó adicionalmente por destilación de bulbo a bulbo (80 °C/0,1 KPa).
RMN-^1H: 4,90-4,82 (m, 2 H); 3,95 (d amplio, J = 7 Hz, 0,6 H); 3,71 (d amplio, J = 7 Hz, 0,4 H); 2,00-1,20 (m, 10 H); 1,72 (s, 3 H); 1,08-0,90 (m, 1 H); 0,93 (d, J = 7 Hz, 1,8 H); 087 (d, J = 7 Hz, 1.2, H).

b): el alcohol obtenido en la parte a) (14,18 g; 84 mmol), el 3,6,9,12-tetraoxatetradeca-1,13-dieno (19,8 g; 96 mmol), acetato mercúrico (1,2 g, 3,8 mmol) y BHT (50 mg) se calentaron conjuntamente en un baño de aceite a 140 °C durante una noche. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente, el producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: n-heptano/acetato de etilo 25:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (81 °C/0,0001 KPa).
Se obtuvieron 6,1 g del aldehído deseado (95 % puro; 30 mmol; 36 %) como una mezcla de 4 isómeros.
RMN-^1H: 9,79-9,72 (m, 1 H); 5,32-4,95 (m, 1 H); 2,53-2,25 (m, 4 H); 2,10-1,20 (m, 9 H); 1,62 (s, 3 H); 1,08-0,92 (m, 1 H); 0,90-0,85 (m, 3 H).

- *2) (E)-5-ciclohexil-2,4-dimetilpent-4-enal*

El alcohol obtenido en la parte 2a (1; 38,84 g; 224 mmol); el ortopropionato de trietilo (102 g; 560 mmol), el ácido 2-etilhexanoico (0,97 g; 6,7 mmol) y el BHT (200 g) en tolueno (65 ml) se calentaron en un autoclave (purgado con nitrógeno) colocado en un baño de aceite a 200 °C durante 24 horas. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente, la reacción se diluyó con THF (300 ml) y se vertió sobre una solución acuosa de monohidrato de ácido paratolueno sulfónico (9 g en 500 ml). Después de agitación durante 5 minutos, se añadió con cuidado en porciones el bicarbonato de sodio sólido (6 g). Las fases se separaron. La fase orgánica se lavó con una solución de bicarbonato de sodio acuosa saturada (300 ml), agua (1 l) y salmuera (300 ml). Cada fase acuosa se volvió a extraer con éter dietílico (300 ml). Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio anhidro sólido. El producto se concentró sobre el evaporador rotatorio. El producto se disolvió en THF seco (200 ml) y se añadió durante un período de 2 horas a una suspensión de hidruro de litio y aluminio (95 %, 12,7 g; 318 mmol) en THF seco (800 ml),

en enfriamiento con agua enfriada con hielo.

A continuación, se retiró el baño de enfriamiento y la reacción se agitó durante una noche. Después del enfriamiento en un baño de agua enfriado con hielo, la reacción se sometió a tratamiento sucesivamente con agua (13 ml), hidróxido de sodio acuoso al 5 % (39 ml) y agua (13 ml). Después del calentamiento hasta temperatura ambiente, la reacción se agitó hasta que se obtuvo una suspensión (15 minutos). Se añadió sulfato de sodio anhidro sólido (50 g) a la reacción, que se agitó durante unos 15 minutos adicionales A continuación, el sólido se retiró por filtración, y se enjuagó abundantemente con éter dietílico. El filtrado se concentró sobre un evaporador rotatorio. El producto se purificó por destilación de bulbo a bulbo (100-120 °C/0,0006 KPa).

El alcohol que corresponde al aldehído deseado se obtuvo como un líquido incoloro, con un rendimiento total del 79 %.

Sin una purificación adicional de este alcohol (87 mmol), el acetato de sodio anhidro (25 g) y BHT (200 mg) se suspendieron en nitrógeno en diclorometano seco (400 ml). La suspensión se enfrió en un baño de agua enfriada con hielo y se añadió PCC (28,7 g; 130 mmol) en una porción. La reacción se calentó hasta temperatura ambiente durante una noche por agitación y se mantuvo el matraz en el baño y se dejó que se fundiera el hielo. Después, se añadió éter dietílico (1 l). Después de la agitación durante 10 minutos, la reacción se hizo pasar a través de una almohadilla corta de gel de sílice (enjuague con éter dietílico). El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: n heptano/acetato de etilo 25:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (61 °C/0,0009 KPa).

El aldehído deseado se obtuvo como un aceite incoloro con un rendimiento del 39 %.
RMN-^{13}C: 205,23 (d); 134,23 (d); 129,35 (s); 44,37 (d); 40,88 (t); 37,07 (d); 33,27 (t); 33,18 (t); 26,11 (t); 26,03 (t); 26,01 (t); 15,97 (c); 13,02 (c).
RMN-^{1}H: 9,60 (d, J = 2 Hz, 1 H); 5,02 (m, 1 H); 2,54-2,43 (m, 1 H); 2,39 (m, 1 H); 2,21-2,09 (m, 1 H); 1,95 (m, 1 H); 1,72-1,53 (m, 5 H); 1,61 (s, 3 H); 1,32-1,10 (m, 3 H); 1,07-0,97 (m, 2 H); 1,02 (d, J = 7 Hz, 3 H).

- *3) 2,4-dimetil-5-(4-metilciclohexil)pentanal*

(E)-2,4-dimetil-5-(4-metilciclohexil)pent-4-enoato de etilo

El alcohol obtenido en la parte 1a (32 g, 190 mmol), el ortopropionato de trietilo (76,7 g, 426 mmol), el ácido 2-etilhexanoico (0,73 g, 5,1 mmol) y BHT (200 mg) en tolueno (50 ml) se calentaron en un autoclave (purgado con nitrógeno) colocado en un baño de aceite a 200 °C durante 24 horas. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente, la reacción se diluyó con THF (300 ml) y se vertió sobre una solución acuosa de monohidrato de ácido para-tolueno sulfónico (9 g en 500 ml). Después de la agitación durante 5 minutos, se añadió en porciones y con cuidado el bicarbonato de sodio sólido (6 g). Las fases se separaron. La fase orgánica se lavó con una solución de bicarbonato de sodio acuosa saturada (300 ml), agua (1 l) y salmuera (300 ml). Cada fase acuosa se volvió a extraer con éter dietílico (300 ml). Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio anhidro.

El producto se purificó por destilación de bulbo a bulbo (107 °C/0,01 KPa) y el producto se obtuvo como un líquido incoloro y una mezcla 56:44 de diastereoisómeros (42,9 g, rendimiento del 93 %).
RMN-^{1}H: 5,27 (m, 0,5 H); 4,95 (m, 0,5 H); 4,10 (m, 2 H); 2,58 (m, 1 H); 2,40-2,30 (m, 1,5 H); 2,10-1,96 (m, 1,5 H); 1,70-1,37 (m, 5 H); 1,61 (s, 3 H); 1,25 (m, 5 H); 1,12-0,85 (m, 8H).

(E)-2,4-dimetil-5-(4-metilciclohexil)pent-4-en-1-ol

El éster obtenido en la etapa anterior (43,4 g, 96 % puro, 165 mmol) se disolvió en THF seco (50 ml) y se añadió durante 1 hora a una suspensión de hidruro de litio y aluminio (6,6 g; 165 mmol) en THF seco (950 ml), en enfriamiento con agua enfriada con hielo. Se retiró el baño de enfriamiento, la reacción se agitó durante 5 horas antes de volverse a enfriar en el baño de agua enfriada con hielo. Se añadieron sucesivamente gota a gota el agua (11 ml), hidróxido de sodio acuoso al 5 % (33 ml) y nuevamente agua (11 ml) a la reacción. El baño de enfriamiento se retiró y la mezcla de la reacción se agitó hasta que se obtuvo una suspensión (15 minutos). Se añadió el sulfato de sodio anhidro sólido (100 g). Después de la agitación durante 15 minutos, el sólido se retiró por filtración y se enjuagó abundantemente con éter dietílico. El filtrado se concentró sobre el evaporador rotatorio y el producto se purificó por destilación de bulbo a bulbo (100 °C/0,0057 KPa). El producto se obtuvo con el 94 % de rendimiento y como una mezcla 1:1 de diastereoisómeros (isómeros E).
RMN-^{1}H: 5,28 (m, 0,5H); 4,97 (m, 0,5H); 3,52-3,37 (m, 2H); 2,40 (m, 0,5H); 2,10-2,00 (m, 1,5H); 1,90-1,40 (m, 8H); 1,61 (s, 3H); 1,32-1,20 (m, 2H); 1,10-0,82 (m, 8H).

(E)-2,4-dimetil-5-(4-metilciclohexil)pent-4-enal

El alcohol obtenido en la parte 2 (33,29 g, 158 mmol), y el acetato de sodio anhidro (45 g) se suspendieron en diclorometano seco (450 ml) y la reacción se enfrió en un baño de agua enfriada con hielo. Se añadió en porciones el PCC (50 g, 227 mmol) a la reacción, que se agitó y se calentó lentamente hasta temperatura ambiente durante una noche. Se añadió éter dietílico (1 l) a la reacción. Después de 30 minutos, la reacción se filtró a través de gel de sílice, enjuagando con éter dietílico. El filtrado se concentró sobre el evaporador rotatorio. El producto se purificó por

cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: n-heptano/acetato de etilo 22:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (70 °C/0,0009 KPa). El producto se obtuvo con un rendimiento del 52 % y como una mezcla 1:1 de los diastereoisómeros (isómeros E).
RMN-^{1}H: 9,62 (m, 1 H); 5,30 (m, 0,5 H); 4,98 (m, 0,5 H); 2,52-1,90 (m, 4 H); 1,70-1,20 (m, 7 H); 1,61 (s, 3 H); 1,10-0,85 (m, 8H).

2,4-dimetil-5-(4-metilciclohexil)pentanal

El aldehído obtenido en la parte 3 (7,34 g, 35 mmol) se hidrogenó en presencia del 5 % de paladio sobre carbono (0,15 g) en ciclohexano (30 ml) a temperatura ambiente y H_2 a 2.000 KPa hasta que no se pudo observar más absorción. El producto se purificó por destilación de bulbo a bulbo (61 °C/0,0074 KPa). El producto se obtuvo con el 93 % de rendimiento y como una mezcla de 4-diastereoisómeros.
RMN-^{1}H: 9,61 (m, 1 H); 2,45 (m, 1 H); 1,72-1,40 (m, 7 H); 1,33-1,20 (m, 4 H); 1,18-0,94 (m, 5 H); 0,94-0,78 (m, 8H).

- *4) 5-(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-4-metilpent-4-enal*

1-(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-2-metilprop-2-en-1-ol

Se añadió gota a gota el biciclo[2.2.1]heptano-2-carbaldehído (47 g, 378 mmol) en THF (25 ml) al bromuro de isopropenilmagnesio (0,5 molar en THF, 860 ml, 430 mmol) a -78 °C (suspensión a esta temperatura) en nitrógeno durante 2 horas. La reacción se calentó lentamente hasta temperatura ambiente y se agitó durante el fin de semana. Después del enfriamiento en un baño de agua enfriada con hielo, se añadió una solución de cloruro de amonio acuosa saturada (500 ml) (lentamente al principio) a la reacción. Las fases se agitaron vigorosamente y se separaron. La fase orgánica se lavó con más solución de cloruro de amonio (300 ml) y salmuera (300 ml). Cada fase acuosa se volvió a extraer con éter dietílico (300 ml). Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por destilación fraccionada a través de una columna Widmer de 20 cm.

El producto se obtuvo con un rendimiento del 91 % y como un líquido incoloro y una mezcla de diastereoisómeros 68:32. P. e. = 59 °C/0,0007 KPa.
RMN-^{1}H: 4,85 (m, 2 H); 3,72-3,57 (m, 1 H); 2,40-1,90 (m, 2 H); 1,72-0,95 (m, 13 H).

5-(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-4-metilpent-4-enal

El alcohol obtenido en la parte 1 (25 g, 143 mmol), el 3,6,9,12-tetraoxatetradeca-1,13-dieno (35,4 g, 171 mmol), el acetato mercúrico (2,76 g, 8.6 mmol) y BHT (0,14 g) se calentaron conjuntamente en un baño de aceite a 100-105 °C durante una noche. Se añadieron 40 ml de una mezcla que consiste en el 63,64 % de ácido acético, 18,18 % de agua y 18,18 % de acetato de sodio a la reacción, que se calentó en nitrógeno en un baño de aceite a 115-120 °C durante 2 horas. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente, la reacción se vertió sobre agua (500 ml) y se extrajo con éter dietílico (2 x 300 ml). Cada fase orgánica se lavó sucesivamente con agua (dos veces), bicarbonato saturado acuoso (dos veces), agua y salmuera (500 ml cada uno). Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 25:1 hasta 15:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (70°C/0,0002 KPa). El producto se obtuvo con un rendimiento del 65 % y una relación de mezcla E/Z de 86:14.
RMN-^{13}C (isómero E): 202,62 (d); 132,97 (d); 130,73 (s); 43,07 (d); 42,22 (t); 40,50 (d); 39,50 (t); 36,46 (d); 35,95 (t); 31,83 (t); 29,73 (t); 28,94 (t); 16,44 (c).
RMN-^{1}H: 9,72 (m, 1 H); 5,05 (m, 1 H); 2,50 (m, 2 H); 2,38-2,16 (m, 4H); 1,92 (m, 1 H); 1,61 (s, 3 H); 1,58-1,08 (m, 8 H).

- *5) 5-ciclohexil-2,4-dimetilpentanal*

El (E)-5-ciclohexil-2,4-dimetilpent-4-enal (2,18 g; 11 mmol) se hidrogenó a 2.000 KPa a temperatura ambiente en ciclohexano (20 ml) en presencia de paladio al 5 % en p/p sobre carbón vegetal (0,18 g). El producto en bruto obtenido de este modo se disolvió en diclorometano seco (20 ml) y se añadió gota a gota a una mezcla de acetato de sodio anhidro (5 g) y clorocromato de piridinio molido finamente (PCC; 4,84 g; 22 mmol) en diclorometano seco (50 ml) a 0 °C en nitrógeno. La reacción se agitó después durante 2 horas a temperatura ambiente. Se añadió éter dietílico (400 ml) a la reacción. Después de la agitación durante 30 minutos, la reacción se filtró a través de una almohadilla corta de gel de sílice y se enjuagó con éter dietílico. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptanos/acetato de etilo 20:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (60 °C/0,01 KPa). El producto se obtuvo con un rendimiento del 51 % y una mezcla de diastereoisómeros.
RMN-^{1}H: 9,60 (m, 1 H); 2,50-2,38 (m, 1 H); 1,73-1,55 (m, 6 H); 1,40-1,00 (m, 11 H); 1,00-0,75 (m, 5 H).

- *6) 4-metil-5-(4-metilciclohexil)pentanal*

El (E)-4-metil-5-(4-ciclohexil)pent-4-enal (2,94 g; 15,13 mmol) se hidrogenó en ciclohexano a 2.000 KPa y temperatura ambiente en presencia de paladio al 5 % en p/p sobre carbón vegetal (0.15 g). El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptanos/acetato de etilo 15:1) seguido de destilación bulbo a bulbo (60 °C/0,001 KPa).

El producto se obtuvo como un líquido incoloro y una mezcla 2:3 de diastereoisómeros (1,75 g; 8,8 mmol, 58 %).
RMN-^{1}H: 9,76 (m, 1 H); 2,50-2,35 (m, 2H); 2,70-2,60 (m, 3H); 1,60-1,35 (m, 6 H); 1,32-1,20 (m, 4 H); 1,15-1,00 (m, 2 H); 0,92-0,80 (m, 6 H).

- *7) 5-((1RS,4SR)-biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-2,4-dimetilpent-4-enal*

El 1-(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-2-metilprop-2-en-1-ol (14,51 g; 83 mmol); el 1-etoxiprop-1-eno (mezcla E/Z; 18,41 g; 207 mmol) y ácido fosfórico al 85 % (90 mg, 0,78 mmol) se calentaron conjuntamente en un autoclave (purgado con nitrógeno) colocado en un baño de aceite a 120-125 °C durante 6 horas (agitación magnética). Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente, se añadió trietilamina (1 ml) y la mezcla se purificó directamente por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptanos/acetato de etilo 25:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (70 °C/0,0001 KPa).

El producto se obtuvo como un líquido incoloro y una mezcla 88:12 de los isómeros E y Z (5,3 g; 26 mmol, 31 %).
RMN-^{1}H: 9,60 (m, 1 H); 5,10 (m, 1 H); 2,50 (m, 1 H); 2,38 (m, 1 H); 2,20 (m, 2 H); 2,00-1,90 (m, 2 H); 1,62 (s, 3 H); 1,60-1,10 (m, 8 H); 1,05 (m, 3 H).

- *8) 4-(ciclohexilmetilen)-2-metilhexanal*

a): 1-ciclohexil-2-metilenobutan-1-ol

Se añadió gota a gota la 2-etilacroleína (25 g, 267 mmol) a una solución 2 molar de cloruro de ciclohexilmagnesio en éter dietílico (167 ml, 334 mmol), a 0 °C en nitrógeno. A continuación, la reacción se calentó lentamente hasta temperatura ambiente durante una noche. Después del enfriamiento a 0 °C, se añadió lentamente NH_4Cl acuoso saturado (500 ml). La reacción se calentó hasta temperatura ambiente y se separaron las fases. La fase acuosa se volvió a extraer con éter dietílico. Cada fase orgánica se lavó con salmuera. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptanos/acetato de etilo 5:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (90-100 °C/0,1 KPa). El producto se obtuvo como un líquido incoloro (rendimiento: 60 %).
RMN-^{13}C: 152,39 (s); 109,61 (t); 80,85 (d); 40,99 (d); 29,88 (t); 28,34 (t); 26,52 (t); 26,31 (t); 26,10 (t); 23,64 (t); 12,10 (c).
RMN-^{1}H: 5,05 (m, 1 H); 4,96 (m, 1 H); 3,78 (d, J = 7 Hz, 1 H); 2,18-2,07 (m, 1 H); 2,02-1,88 (m, 2 H); 1,80-1,62 (m, 4 H); 1,52-1,40 (m, 2 H); 1,28-1,10 (m, 3 H); 1,07 (t, J = 7 Hz, 3 H); 1,02-0,92 (m, 2 H).

b): (E)-4-(ciclohexilmetilen)-2-metilhexanoato de etilo

Los siguientes reactivos se mezclaron y se transfirieron a un autoclave de acero inoxidable: el alcohol obtenido anteriormente (15,96 g; 94 mmol); el ortopropionato de trietilo (42,2 g; 235 mmol); el ácido 2-etilhexanoico (0,68 g; 4,7 mmol) y tolueno (50 ml). El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó en un baño de aceite a 195-200 °C durante una noche. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el producto se diluyó con éter dietílico (200 ml). La solución se vertió sobre agua (300 ml), se añadió HCl acuoso al 5 % (5 ml) y la mezcla se agitó durante 10 minutos. Las fases se separaron. La fase acuosa se extrajo con éter dietílico. Cada fase orgánica se lavó con $NaHCO_3$ acuoso saturado y salmuera. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por destilación de bulbo a bulbo (90-100 °C/0,0004 KPa). El producto se obtuvo con el 92 % de rendimiento (relación 96:4 de los isómeros E y Z).
RMN-^{13}C: 176,7 (s); 136,07 (s); 133,2 (d); 60,04 (t); 40,40 (t); 38,29 (d); 36,78 (d); 33,72 (t); 33,65 (t); 26,12 (t); 26,07 (t); 22,95 (t); 16,82 (c); 14,29 (c); 13,66 (c).
RMN-^{1}H: 4,95 (m, 1 H); 4,10 (m, 2 H); 2,57 (m, 1 H); 2,35 (m, 1 H); 2,20-2,10 (m, 1 H); 2,08-1,92 (m, 3 H); 1,72-1,52 (m, 5 H); 1,30-0,95 (m, 5 H); 1,22 (t, J = 7 Hz, 3 H); 1,10 (d, J = 7 Hz, 3 H); 0,96 (t, J = 7 Hz, 3 H).

c): (E)-4-(ciclohexilmetilen)-2-metilhexan-1-ol

El éster obtenido previamente (22,15 g; 86 mmol) se disolvió en THF anhidro (100 ml) y la solución obtenida de este modo se añadió gota a gota, a 0 °C en nitrógeno, a una suspensión de hidruro de litio y aluminio (5,2 g; 130 mmol) en THF seco (200 ml). A continuación, se calentó la reacción hasta temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora. Después del enfriamiento nuevamente a 0 °C, se añadieron sucesivamente con cuidado el agua (5 ml), NaOH acuoso al 5% (15 ml) y agua (5 ml). La mezcla se calentó hasta TA y se agitó durante 10 minutos. Se añadió sulfato de sodio (60 g) y la mezcla se agitó durante 10 minutos. El sólido se retiró por filtración, y se enjuagó abundantemente con éter dietílico. El filtrado se concentró al vacío. El producto se purificó por destilación de bulbo a bulbo (90 °C/0,0004 KPa). Se obtuvo una relación 97:3 de los isómeros E y Z. El producto se obtuvo con un rendimiento del 93 %.
RMN-^{13}C: 137,58 (s); 132,80 (d); 68,62 (t); 41,02 (t); 36,77 (d); 33,82 (d); 33,77 (t); 33,74 (t); 26,13 (t); 26,09 (t); 23,00 (t); 16,82 (c); 13,71 (c).
RMN-^{1}H: 4,95 (d, J = 9 Hz, 1 H); 3,44 (m, 2 H); 2,22-2,10 (m, 1 H); 2,10-1,97 (m, 3 H); 1,85-1,75 (m, 3 H); 1,70-1,54 (m, 5 H); 1,32-1,00 (m, 5 H); 0,97 (t, J = 7 Hz, 3 H); 0,87 (d, J = 7 Hz, 3 H).

d): 4-(ciclohexilmetilen)-2-metilhexanal

Se añadió el PCC finamente molido (21,3 g; 97 mmol) a una mezcla del alcohol obtenido anteriormente (16,3 g; 77 mmol) y celite (20 g) en diclorometano seco (200 ml), en nitrógeno, enfriamiento con agua enfriada con hielo y agitación mecánica, en porciones pequeñas. La reacción se calentó lentamente hasta temperatura ambiente durante una noche. Después, se añadió el éter dietílico (750 ml) y la mezcla se agitó durante 30 minutos, antes de filtrarse a través de gel de sílice (enjuagando con éter dietílico). El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptanos/acetato de etilo 25:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (80 °C/0,0005 KPa) con una relación de 96:4 de los isómeros de E y Z. El producto se obtuvo como un líquido incoloro (rendimiento: 43 %).
RMN-^{13}C: 205,29 (d); 135,26 (s); 133,87 (d); 44,51 (d); 37,54 (t); 36,85 (d); 33,68 (t), 33,62 (t); 26,08 (t); 26,04 (t); 26,03 (t); 23,03 (t); 13,61 (c); 13,27 (c).
RMN-^{1}H: 9,60 (m, 1 H); 4,97 (d, J = 9 Hz, 1 H); 2,52-2,40 (m, 2 H); 2,22-2,12 (m, 1 H); 2,10-1,90 (m, 3 H); 1,72-1,53 (m, 5 H); 1,32-0,95 (m, 5 H); 1,04 (d, J = 7 Hz, 3 H); 1,00 (t, J = 7 Hz, 3 H).

- *9) 5-ciclopentil-2,4-dimetilpent-4-enal*

a): 1-ciclopentil-2-metilprop-2-en-1-ol

El ciclopentilcarbaldehído puro (50,1 g; 0,5 mol) se añadió gota a gota a una solución comercial de bromuro de isopropenilmagnesio 0,5 M en THF (800 ml; 0,4 mol), en nitrógeno y enfriamiento con agua enfriada con hielo. Durante la adición (3 horas), la temperatura interna nunca excedió 8 °C. Después, se calentó la reacción hasta temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora antes de volver a enfriarse en un baño de agua enfriada con hielo. Se añadió NH_4Cl saturado acuoso (500 ml). La reacción se calentó hasta la temperatura ambiente y se transfirió hacia un embudo de separación. Después de agitar vigorosamente, se separaron las fases. La fase orgánica se lavó con $NaHCO_3$ saturado acuoso (500 ml) y salmuera (500 ml). Cada fase acuosa se volvió a extraer con éter dietílico (300 ml). Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptanos/acetato de etilo 5:1) seguido de alta destilación al vacío a través de una columna Widmer de 20 cm (33 °C/0,0005 KPa). El producto se obtuvo con el 71 % de rendimiento.
RMN-^{13}C: 147,34 (s); 112,01 (t); 80,89 (d); 43,24 (d); 29,23 (t); 29,19 (t); 25,72 (t); 25,62 (t); 17,21 (c).
RMN-^{1}H: 4,90 (s amplio, 1 H); 4,82 (s amplio, 1 H); 3,78 (d, J = 9, 1 H); 2,03 (m, 1 H); 1,76-1,85 (m, 2 H); 1,72 (s, 3 H); 1,68-1,48 (m, 5 H); 1,45-1,36 (m, 1 H); 1,22-1,11 (m, 1 H).

b): (E)-5-ciclopentil-2,4-dimetilpent-4-enoato de etilo

Los siguientes reactivos: el ortopropionato de trietilo (82 g, 458 mmol); el alcohol obtenido anteriormente (27 g; 193 mmol) y el ácido 2-etilhexanoico; (1,03 g, 7,1 mmol) (+ 50 mg de BHT) se agitaron en tolueno (30 g) en un autoclave de acero inoxidable (purgado con nitrógeno; agitación magnética) colocado en un baño de aceite a 195-200 °C durante 24 horas. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente, la reacción se vertió sobre agua (300 ml) a la que se había añadido HCl acuoso al 5 % (5 ml). Después de 30 minutos de agitación, la mezcla se extrajo con éter dietílico (2 x 300 ml). Cada fase orgánica se lavó con $NaHCO_3$ saturado acuoso, agua y salmuera (500 ml cada uno). Se secaron los extractos combinados sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por destilación de bulbo a bulbo (80-90 °C/0,0001 KPa). El producto se obtuvo con un rendimiento del 99 %.
RMN-^{13}C: 176,65 (s); 132,97 (d); 130,70 (s); 60,06 (t); 44,10 (t); 38,93 (d); 38,09 (d); 33,65 (t); 33,58 (t); 25,32 (t); 16,63 (c); 15,94 (c); 14,30 (c).
RMN-^{1}H: 5,09 (m, 1 H); 4,10 (c, J = 7 Hz; 2 H); 2,63-2,52 (m, 2 H); 2,32 (m, 1 H); 2,01 (m, 1 H); 1,80-1,70 (m, 2 H); 1,70-1,50 (m, 4 H); 1,62 (s, 3 H); 1,24 (t, J = 7 Hz, 3 H); 1,20-1,12 (m, 2 H); 1,10 (d, J = 7 Hz; 3 H).

c): (E)-5-ciclopentil-2,4-dimetilpent-4-en-1-ol

El éster obtenido anteriormente (42,5 g; 186 mmol) en THF seco (250 ml) se añadió durante 1 hora a una suspensión de hidruro de litio y aluminio (12 g; 300 mmol) en THF seco (500 ml), en nitrógeno y enfriamiento con agua enfriada con hielo (la temperatura interna se mantuvo por debajo de 10 °C todo el tiempo). A continuación, se retiró el baño de enfriamiento y la reacción se agitó durante 2 horas. Después del enfriamiento de la reacción en un baño de agua enfriada con hielo, se añadió agua (12 ml) gota a gota, seguido de NaOH acuoso al 5 % (36 ml) y nuevamente agua (12 ml). Después del calentamiento hasta temperatura ambiente, se añadió sulfato de sodio sólido (100 g) para secar el medio. Después de la agitación durante 10 minutos, se retiró por filtración el sólido y se enjuagó abundantemente con éter dietílico. El filtrado se concentró sobre un evaporador rotatorio. El producto se purificó por destilación de bulbo a bulbo (80-90 °C/0,0001 KP). El producto se obtuvo con un rendimiento del 98 %.
RMN-^{13}C: 132,35 (d); 132,32 (s); 68,56 (t); 44,41 (t); 38,95 (d); 33,68 (t); 33,65 (d); 25,32 (t); 25,31 (t); 16,71 (c); 16,18 (c).
RMN-^{1}H: 5,10 (m, 1 H); 3,45 (m, 2 H); 2,61 (m, 1 H); 2,05 (m, 1 H); 1,90-1,72 (m, 5 H); 1,70-1,48 (m, 4 H); 1,62 (s, 3 H); 1,22-1,11 (m, 2 H); 0,87 (d, J = 7 Hz, 3 H).

d): 5-ciclopentil-2,4-dimetilpent-4-enal

Se añadió el PCC (24 g; 111 mmol) y acetato de sodio (6,29 g; 77 mmol) en diclorometano seco (300 ml), en nitrógeno y enfriamiento con agua enfriada con hielo. La reacción se calentó lentamente hasta temperatura ambiente durante una noche. Después, se añadió el éter dietílico (600 ml) y la mezcla se agitó durante 30 minutos, antes de

filtrarse a través de una almohadilla corta de gel de sílice (enjuagando con éter dietílico). El filtrado se concentró sobre el evaporador rotatorio y el residuo se sometió a cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: heptanos/acetato de etilo 25:1). El mismo se purificó adicionalmente por destilación de bulbo a bulbo (80 °C/0,1 KPa). El producto se obtuvo con un rendimiento del 60 %.
RMN-^{13}C: 205,22 (d); 133,59 (d); 129,88 (s); 44,40 (d); 40,87 (t); 38,96 (d); 33,65 (t); 33,57 (t); 25,32 (t); 16,11 (c); 13,08 (c).
RMN-^{1}H: 9,61 (m, 1 H); 5,11 (m, 1 H); 2,60 (m, 1 H); 2,52 (m, 1 H); 2,40 (m, 1 H); 1,97 (m, 1 H); 1,82-1,72 (m, 2 H); 1,70-1,48 (m, 4 H); 1,62 (s, 3 H); 1,22-1,12 (m, 2 H); 1,03 (d, J = 7 Hz, 3 H).

- *10) (E)-5-ciclohexil-2-etil-4-metilpent-4-enal*

a): los siguientes reactivos se calentaron en tolueno (30 ml) en un autoclave de acero inoxidable (purgado con nitrógeno) en un baño de aceite a 195-200 °C durante 24 horas: 1 ciclohexil-2-metilprop-2-en-1-ol (31,47 g; 201 mmol); ortobutirato de trietilo (44 g; 208 mmol); ácido 2 etilhexanoico (1,5 g; 10,5 mmol). La reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, se diluyó con éter dietílico, se agitó durante 5 minutos con HCl acuoso al 1 %. Las fases se separaron. La fase acuosa se volvió a extraer con éter dietílico. Cada fase orgánica se lavó con $NaHCO_3$ acuoso saturado y salmuera. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El producto fue suficientemente puro y se usó directamente como tal en la siguiente etapa. El éster en bruto obtenido anteriormente se añadió gota a gota (durante 2 horas) a una suspensión de hidruro de litio y aluminio (11 g; 275 mmol) en THF (800 ml), en nitrógeno y enfriamiento con agua enfriada con hielo. El baño de enfriamiento se retiró y la reacción se agitó hasta que se alcanzó la temperatura ambiente (2 horas). La reacción se enfrió en un baño de agua enfriada con hielo, y se añadieron con cuidado el agua (11 ml); el NaOH acuoso al 5 % (33 ml) y el agua (11 ml). La reacción se calentó hasta temperatura ambiente y se agitó hasta que se obtuvo una suspensión de color blanco (30 min). Se añadió el sulfato de sodio anhidro, sólido (50 g) y la mezcla se agitó durante 15 minutos. El sólido se retiró por filtración y se enjuagó con éter dietílico. El filtrado se concentró sobre el evaporador rotatorio. El éster obtenido de este modo se purificó por destilación de bulbo a bulbo (90 °C/0,0004 KPa) y se recuperó con un rendimiento del 95 % durante las 2 etapas.
RMN-^{13}C: 133,02 (d); 132,35 (s); 65,80 (t); 42,40 (t); 39,88 (d); 37,00 (d); 33,34 (t); 33,27 (t); 26,14 (t); 26,07 (t); 23,83 (t); 16,10 (c); 11,30 (c).
RMN-^{1}H: 5,03 (m, 1 H); 3,52 (m, 2 H); 2,16 (m, 1 H); 1,97 (m, 2 H); 1,72-1,55 (m, 7 H); 1,62 (s, 3 H); 1,40-0,98 (m, 7 H); 0,91 (t, J = 7, 3 H).

b): se añadió el PCC finamente molido (16,64 g; 77 mmol) en una porción a una suspensión del alcohol preparado anteriormente (8,12 g; 38,6 mmol) y celite (20 g) en diclorometano seco (300 ml), en nitrógeno y enfriamiento con agua enfriada con hielo. A continuación, la reacción se calentó lentamente hasta temperatura ambiente durante una noche. Después, se añadió el éter dietílico (700 ml) y la mezcla se agitó durante 30 minutos, antes de filtrarse a través de una almohadilla corta de gel de sílice (enjuagando con éter dietílico). El filtrado se concentró sobre el evaporador rotatorio El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptanos/acetato de etilo 25:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (80 °C/0,03 KPa) y se recuperó con un rendimiento del 65 %.
RMN-^{13}C: 205,42 (d); 134,00 (d); 129,59 (s); 51,38 (d); 39,13 (t); 37,03 (d); 33,23 (t); 33,19 (t); 26,11; t); 26,02 (t); 26,01 (t); 21,75 (t); 16,12 (c); 11,49 (c).
RMN-^{1}H: 9,53 (d, J = 3, 1 H); 5,02 (m, 1 H); 2,38-2,26 (m, 2 H); 2,20-2,03 (m, 2H); 1,70-1,43 (m, 7 H); 1,62 (s, 3 H); 1,32-0,94 (m, 5 H); 0,90 (t, J = 7, 3 H).

- *11) 5-((1RS,2RS,4SR)-biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-4-metilpentanal*

El 5-(biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-4-metilpent-4-enal (20,6 g; 107 mmol) se hidrogenó en acetato de etilo (70 ml) en presencia del 5 % de paladio sobre carbón vegetal (1,4 g) a temperatura ambiente y 3.000 KPa. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptanos/acetato de etilo 9:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (100 °C/0,025 KPa). El producto se obtuvo como una mezcla 1:1 de diastereoisómeros con un rendimiento del 65 %.
RMN-^{1}H: 9,75 (m, 1H); 2,50-2,34 (m, 2 H); 2,15 (m, 1 H); 1,89 (m, 1 H); 1,72-1,58 (m, 1 H); 1,52-1,33 (m, 6 H); 1,32-0,92 (m, 7 H); 0,88 (d, J = 7 Hz, 3 H).

- *12) (E)-5-ciclohex-2-enil)-4-metilpent-4-enal 1-(ciclohex-3-enil)-2-metilprop-2-en-1-ol*

El litio (2,87 g; 413 mmol) se recubrió con éter dietílico seco (30 ml) en argón. La reacción se enfrió a -30 °C y se añadió gota a gota una solución de 2-bromopropeno (25 g; 207 mmol) en éter dietílico seco (30 ml) en 45 minutos. La reacción se calentó lentamente hasta temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora. A continuación, después del enfriamiento de nuevo hasta -30 °C, se añadió el ciclohex-3-enocarbaldehído (18,77 g; 165 mmol) en éter dietílico seco (90 ml) durante 45 minutos. La reacción se calentó hasta temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora. Después, se vertió la misma sobre NH_4Cl saturado acuoso/hielo y se extrajo dos veces con éter. Los extractos se lavaron con salmuera. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptanos/acetato de etilo 4:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (75 °C/0,05 KPa). El producto (rendimiento del 96 %) se obtuvo como una mezcla 45:55 de diastereoisómeros.

RMN-^{1}H: 5,72-5,60 (m, 2 H); 4,95-4,85 (m, 2 H); 3,88-3,78 (m, 1 H); 2,22-2,00 (m, 3 H); 1,92-1,53 (m, 4 H); 1,75 (s, 3 H); 1,32-1,22 (m, 1 H).

(E)-5-(ciclohex-3-enil)-4-metilpent-4-enoato de etilo

Los siguientes reactivos se cargaron en un autoclave de acero inoxidable: el alcohol obtenido anteriormente (9,5 g; 62,4 mmol); el ortoacetato de trietilo (23,14 g; 140 mmol); el ácido 2-etilhexanoico (0,24 g; 1,7 mmol) y tolueno (18 ml). El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó en un baño de aceite a 200 °C durante una noche. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente, la reacción se vertió sobre agua. Se añadieron unas cuantas gotas de HCl acuoso al 5 %. La mezcla se extrajo dos veces con éter dietílico. Cada fase orgánica se lavó con agua, $NaHCO_3$ acuoso saturado y salmuera (3 x). Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptanos/acetato de etilo 9:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (120 °C/0,001 KPa). El producto se obtuvo (rendimiento: 79 %) como una mezcla 98:2 de los isómeros E y Z.
RMN-^{13}C: 173,42 (s); 132,26 (s); 130,87 (d); 126,90 (d); 126,38 (d); 60,21 (t); 34,73 (t); 33,35 (t); 32,66 (d); 31,69 (t); 28,92 (t); 24,82 (t); 16,01 (c); 14,29 (c).
RMN-^{1}H: 5,66 (s amplio; 2 H); 5,06 (m, 1 H); 4,12 (c, J = 7, 2 H); 2,48-2,40 (m, 1 H); 2,40 (m, 2 H); 2,30 (m, 2 H); 2,08-1,98 (m, 3 H); 1,78-1,60 (m, 2 H); 1,65 (s, 3 H); 1,40-1,30 (m, 1 H); 1.25 (t, J = 7, 3 H).

(E)-5-(ciclohex-3-enil)-4-metilpent-4-en-1-ol

El éster obtenido previamente (10,4 g; 46,8 mmol) se disolvió en THF anhidro (55 ml) y la solución obtenida de este modo se añadió gota a gota, a 0 °C en nitrógeno, a una suspensión de hidruro de litio y aluminio (1,12 g; 28,1 mmol) en THF seco (200 ml). A continuación, se calentó la reacción hasta temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora. Después del enfriamiento nuevamente a 0 °C, se añadieron sucesivamente con cuidado el agua (1 ml), el NaOH acuoso al 5 % (3 ml) y agua (1 ml). La mezcla se calentó hasta TA y se agitó durante 10 minutos. Se añadió sulfato de sodio (20 g) y la mezcla se agitó durante 10 minutos. El sólido se retiró por filtración y se enjuagó abundantemente con éter dietílico. El filtrado se concentró al vacío. El producto se purificó por destilación de bulbo a bulbo (130 °C/0,001 KPa) y se recuperó (rendimiento: 95 %) como una mezcla 98:2 de los isómeros E y Z.
RMN-^{13}C: 133,61 (s); 130,61 (d); 126,91 (d); 126,44 (d); 62,79 (t); 36,02 (t); 32,68 (d); 31,77 (t); 30,78 (t); 29,00 (t); 24,86 (t); 15,99 (c).
RMN-^{1}H: 5,66 (m, 2 H); 5,08 (m, 1 H); 3,62 (t, J = 7, 2 H); 2,50-2,40 (m, 1 H); 2,10-2,00 (m, 5 H); 1,80-1,60 (m, 5 H); 1,65 (s, 3 H); 1,42-1,30 (m, 1 H).

(E)-5-(ciclohex-3-enil)-4-metilpent-4-enal

Se añadieron en porciones el PCC (12,81 g; 58,2 mmol), a 0 °C en nitrógeno, a una mezcla del alcohol obtenido anteriormente (7 g; 38,8 mmol) y celite (14 g) en diclorometano seco (100 ml). La reacción se calentó hasta temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora. La mezcla se filtró a través de una almohadilla corta de gel de sílice, enjuagando abundantemente con éter dietílico. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: heptanos/acetato de etilo 50:1) seguido de destilación de bulbo a bulbo (65 °C/0,1 KPa). El producto se obtuvo (rendimiento: 63 %) como una mezcla 97:3 de los isómeros E y Z.
RMN-^{13}C: 202,51 (d); 131,91 (s); 131,15 (d); 126,89 (d); 126,30 (d); 42,18 (t); 32,68 (d); 31,86 (t); 31,65 (t); 28,89 (t); 24,78 (t); 16,18 (c).
RMN-^{1}H: 9,73 (m, 1 H); 5,66 (s, 2 H); 5,07 (m, 1 H); 2,52 (m, 2 H); 2,50-2,40 (m, 1 H); 2,32 (m, 2 H); 2,08-2,00 (m, 3 H); 1,80-1,60 (m, 2 H); 1,65 (s, 3 H); 1,38-1,30 (m, 1 H).

Ejemplo 2

Preparación de una composición perfumante

Una composición perfumante para agua de colonia para caballero, del tipo de olor a madera y almizcle, se preparó mediante la mezcla de los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
10	Acetato de bencilo
15	Acetato de estiralilo
25	Acetoacetato de etilo
5	10 %* Aldehído de C 10
10	10 %* Aldehído de C 12

(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
35	10 %* Aldehído cinámico
80	Ambrox®[1)]
5	Antranilato de metilo
10	10 %* 2-metil-pentanoato de etilo
100	Aceite esencial de bergamota
100	Éter etoximetil-ciclododecílico
5	10 %* Butirato de etilo
5	Aceite esencial de cardamomo
35	10 %* Cis-3-hexenol
100	Coranol™ [2)]
30	10 %* Acetato de 1,3-dimetil-3-fenilbutilo
180	Cumarina
15	(Ciclohexiloxi)-acetato de alilo
5	Damascenona
20	10 %* Damascona Alfa
50	(1'R,E)-2-etil-4-(2',2',3'-trimetil-3'-ciclopenten-1'-il)-2-buten-1-ol
250	Dihidromercenol
30	Butanoato de 1,1-dimetil-2-feniletilo
5	Firascone® [3)]
10	3-(4/2-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal
100	Florol® [4)]
450	Habanolide® [5)]
200	Hedione® [6)] HC
75	3-(1,3-benzodioxol-5-il)-2-metilpropanal
20	10 %* Heptanoato de alilo
100	Iralia® [7)]
550	Iso E® [8)] Super
20	Isobutirato de fenoxi
70	10 %* Carbonato de hexenil-metilo
140	Aceite esencial de mandarina
25	10 %* Aceite esencial de menta
70	6,6-dimetoxi-2,5,5-trimetil-2-hexeno

(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
20	Aceite esencial de nuez moscada
350	Muscenone® [9] Delta
20	Trans-1-(2,2,6-trimetil-1-ciclohexil)-3-hexanol
20	Aceite esencial de pimienta rosa
40	Salicilato de cis-3-hexenilo
5	2,4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído
20	10 %* Gamma undecalactona
90	Vainilla
30	Verdox® 10)
450	10 %** 8,13:13,20-Diepoxi-15,16-dinorlabdano
4.000	

* en dipropilenglicol

** en miristato de isopropilo

1) (-)-(8R)-8,12-epoxi-13,14,15,16-tetranorlabdano; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

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

3) trans-2,6,6-trimetil-3-ciclohexeno-1-carboxilato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

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

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

6) cis-dihidrojasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

7) mezcla de isómeros de metilionona: origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

8) 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; origen: International Flavors & Fragances, EE.UU.

9) 3-metil-5-ciclopentadecen-1-ona; origen: International Flavors & Fragances, EE.UU.

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

La adición de 200 partes en peso del (E)-5-ciclohexil-2,4-dimetilpent-4-enal a la composición descrita anteriormente confirió a esta última una connotación floral del tipo de los lirios de los valles, que fue muy diferente de una conferida cuando se usan los otros ingredientes conocidos (de la misma familia olfativa, tal como el hidroxicitronelal o el 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal). La nota conferida por los compuestos de la invención fue mucho más fuerte, de más flores blancas, menos herbal y más suave.

Ejemplo 3

Preparación de una composición perfumante

Una composición perfumante para un detergente se preparó mediante la mezcla de los siguientes ingredientes:

Partes en peso	Ingrediente
20	Acetato de citronelilo
100	Acetato de geranilo
100	Acetato de nerilo
10	Acetato de prenilo
10	Acetato de estiralilo
50	Acetato de hexilo
10	Aladinate® [1)]
20	10 %* Aldehído de C 10
200	Aldehído hexilcinámico
40	10 %* 9-Undecenal
10	Formiato de 1-(3,3-dimetil-1-ciclohexil)etilo
10	2-metil-pentanoato de etilo
150	Bencilacetona
20	Cashmeran® [2)]
40	Cetalox® [3)]
30	10 %* Cis-3-Hexenol
40	10 %* Cis-Jasmona
50	Aceite esencial de limón
180	Coranol™ [4)]
30	(Ciclohexiloxi)-acetato de alilo
20	Damascona Alfa
40	10 %* 2-Metilbutirato de etilo
60	Gamma decalactona
150	Habanolide® [5)]
300	Hedione® [6)]
150	Iso E® [7)] Super
400	Linalool
50	Lyral® [8)]
10	Espuma cristalina
10	Myroxyde® [9)]
10	10 %* Neobutenone® [10)] Alfa
20	Nirvanol® [11)]
50	Peonile® [12)]
50	Fenetilol

(continuación)

Partes en peso	Ingrediente
50	Fenilhexanol
300	Romandolide® [13)]
170	Salicilato de bencilo
100	Salicilato de cis-3-hexenilo
100	Salicynile® [14)]
120	Terpineol
100	Terpinoleno
20	2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carbaldehído
20	Gamma undecalactona
80	Verdox® [15)]
3.500	

* en dipropilenglicol

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

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

3) dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametil-nafto[2,1-b]furano; origen: International Flavors & Fragances, EE.UU.

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

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

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

7) 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; origen: International Flavors & Fragances, EE.UU.

8) 4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carbaldehído: origen: International Flavors & Fragances, EE.UU.

9) 6,7-epoxi-3,7-dimetil-1,3-octadieno; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

10) 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

11) 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-4-penten-2-ol; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

12) ciclohexiliden(fenil)acetonitrilo; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza

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

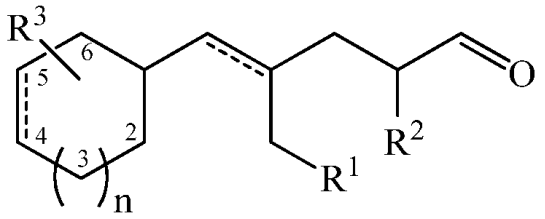
14) (2Z)-2-fenil-2-hexenonitrilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza

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

La adición de 500 partes en peso del (E)-5-ciclohexil-2,4-dimetilpent-4-enal a la composición descrita anteriormente confirió a esta última una connotación de flores blancas, de los lirios de los valles, limpia y muy potente, clara, desprovista del aspecto típico de plástico, herbal, de otro ingrediente conocido (de la misma familia olfativa, tal como el 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal, 3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal, 3-(4-terc-butilfenil)propanal o 3-(3-isopropil-1-fenil)butanal).

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula

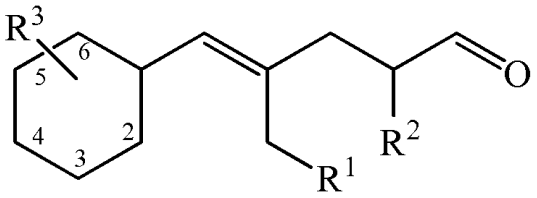


(I)

en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en la que cada línea de puntos, independientemente entre sí, representa un enlace simple o doble;

n es 0 o 1;
R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y
R^3, que es un sustituyente en cualquiera de las posiciones 2 a 6 del resto cíclico, representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo, o un grupo CH_2 que une por puente las posiciones 3 y 6; a condición de que el compuesto de fórmula (I) no sea 5-ciclohexil-4-metilepent-4-enal o 5-ciclopentil-4-metilpent-4-enal.

2. Un compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto es de fórmula



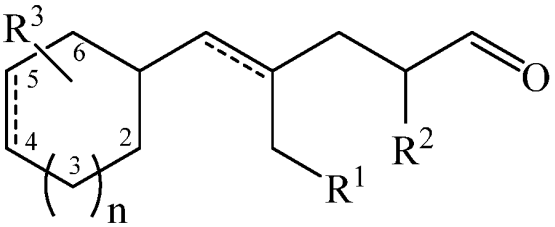
(II)

en la que R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y
R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, o un grupo CH_2 que une por puente las posiciones 3 y 6 del resto cíclico;
a condición de que al menos uno de R^2 y R^3 sea un átomo de hidrógeno.

3. Un compuesto según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** está en la forma de una mezcla de isómeros que tiene una relación de E/Z de al menos 80/20.

4. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se selecciona entre el (E)-5-ciclohexil-2,4-dimetilpent-4-enal, 5-((1RS,2RS,4SR)-biciclo[2.2.1]heptan-2-il)-4-metilpentanal, 5-((1RS,4SR)-biciclo[2.2.1]heptan-2-il-2,4-dimetilpent-4-enal o 5-ciclohexil-2,4-dimetilpentanal.

5. El uso como ingrediente perfumante de un compuesto de fórmula (I)



(I)

en la forma de uno cualquiera de sus estereoisómeros o una mezcla de los mismos, y en la que cada línea de puntos, independientemente entre sí, representa un enlace simple o doble;

n es 0 o 1;
R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo; y
R^3, que es un sustituyente en cualquiera de las posiciones 2 a 6 del resto cíclico, representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo, o un grupo CH_2 que une por puente las posiciones 3 y 6.

6. Una composición perfumante que comprende:

i) al menos un compuesto de fórmula (I), tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;

ii) al menos un ingrediente seleccionado entre el grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y
iii) opcionalmente, al menos un adyuvante de perfumería.

7. Un producto de consumo de perfumería que comprende:

i) al menos un compuesto de fórmula (I), tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y
ii) una base de consumo de perfumería.

8. Un producto de consumo de perfumería según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la base de consumo de perfumería es un perfume, un producto para el cuidado de tejidos, un producto para el cuidado corporal, un producto para el cuidado del medio ambiente o un producto para el cuidado doméstico.

9. Un producto de consumo de perfumería según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la base de consumo de perfumería es un perfume fino, una colonia, una loción para después de afeitar, un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un aromatizante de tejidos, agua para planchar, un papel, un blanqueador, un champú, una preparación colorante, una laca capilar, una crema de día,, un desodorante o un antitranspirante, un jabón perfumado, una espuma, aceite o gel para la ducha o el baño, un producto para la higiene, un ambientador, un ambientador en polvo “listo para su uso”; una toallita, un detergente para la vajilla o un detergente para superficies duras.