

**DERIVADOS DE DIMETILBICICLOHEPTENILO Y
DIMETILBICICLOHEPTANILO Y SU USO COMO ODORANTES**

Campo de la Invención

5 La presente invención se relaciona con ingredientes de
sabor y fragancia, y a composiciones que los contienen que son
útiles en aplicaciones de sabor y fragancia. Además, se
relaciona con un método para prepararlos. En particular, la
presente invención se relaciona con derivados de
10 dimetilbicicloheptenilo y dimetilbicicloheptanilo de la
fórmula (I) que poseen notas de olor a gálbano verde y a piña
afrutada.

Antecedentes de la Invención

En la industria de los sabores y fragancias, los
15 perfumistas y saboristas buscan continuamente nuevos
compuestos que posean propiedades olfativas únicas. Por
ejemplo, existe la necesidad de ingredientes que sean adecuados
para la industria de los sabores y fragancias que posean notas
de olor a piña afrutada verde que recuerden al gálbano.

20 El aceite de gálbano es un ingrediente perfumador natural
muy apreciado por los perfumistas por su carácter fresco. Sin
embargo, su uso está limitado por su alto costo. Se describen
sustitutos sintéticos que tienen un olor que recuerda al aceite
de gálbano, por ejemplo, en US 4147672, que describe derivados
25 de 3,3-dimetil-ciclohexilo y 3,3-dimetil-ciclohexenilo.

También se describen ingredientes de fragancias que recuerdan al aceite de gálbano en EP 913383, que describe compuestos espirocíclicos, o en WO2012110281, que describe 1-(5-etil-5-metil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona, que imparte notas de
5 olor del tipo gálbano.

El gálbano es valorado por su capacidad de impartir un aroma verde intenso y picante. La familia de olores del gálbano verde es bastante importante para la creación de acordes de fragancias. Algunas fragancias famosas obtienen su carácter de
10 esta familia de olores.

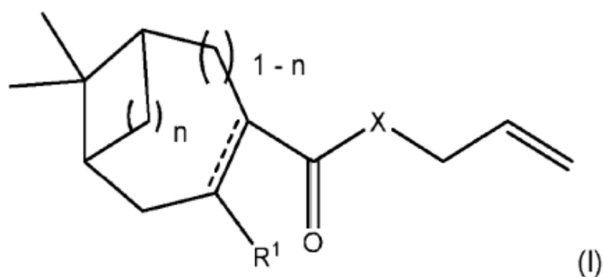
Sigue existiendo una necesidad de nuevos ingredientes de fragancias que recuerden al gálbano. Además de la principal objeción de proporcionar nuevos ingredientes de fragancia de la familia de olores del gálbano, los ingredientes deberían
15 ser preferentemente derivables de recursos renovables. El uso de material de partida renovable es cada vez más significativo debido a la creciente demanda del mercado de nuevas fragancias basadas en materias primas renovables y, por lo tanto, constituyendo por lo menos un reemplazo parcial de los
20 ingredientes obtenidos a partir de materias primas petroquímicas.

Sorprendentemente, los inventores encontraron una nueva clase de ingredientes de la fórmula (I) como se define a continuación en la presente, que poseen las notas de olor muy
25 buscadas de gálbano verde y piña afrutada, todas las cuales

son derivables de materiales de partida renovables.

Breve Descripción de la Invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporcionan compuestos de la fórmula (I) en forma de
5 cualquiera de sus estereoisómeros o mezcla de los mismos:



10 en donde:

la línea punteada junto con el enlace carbono-carbono forma un enlace simple o un enlace doble,

n es 1 o 0;

X se selecciona de -O- y -CH₂-, y

15 R¹ es hidrógeno o metilo.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo perfumado que comprende como odorante un compuesto de la fórmula (I) del primer aspecto.

20 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para mejorar, exacerbar y/o modificar una base de producto de consumo o una base de producto consumible mediante la adición a la misma de una cantidad olfativa aceptable de un compuesto de la fórmula (I) del primer
25 aspecto.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un producto aromatizado que comprende un compuesto de la fórmula (I) del primer aspecto.

De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención,
5 se proporciona una composición de fragancia o sabor que comprende un compuesto de la fórmula (I) del primer aspecto.

De acuerdo con un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso como sabor o fragancia de un compuesto de la fórmula (I) del primer aspecto.

10 Ciertas modalidades de cualquier aspecto de la presente invención pueden proporcionar una o más de las siguientes ventajas:

- perfiles de olor a gálbano verde y piña afrutada,
- compuestos potentes,
- 15 • elaborados a partir de recursos naturales y/o renovables, y
- biodegradables.

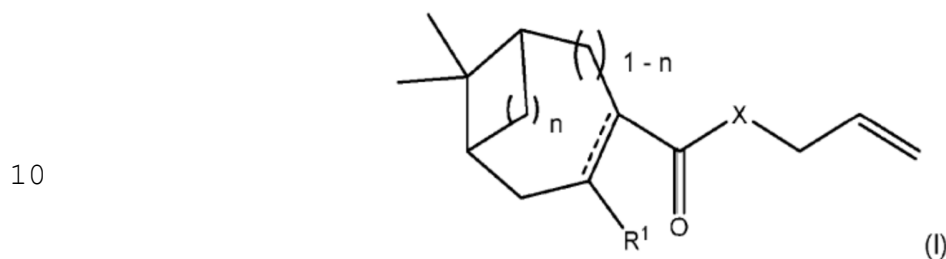
Los detalles, ejemplos y preferencias proporcionados en relación con uno o más aspectos particulares de la presente
20 invención se describirán con más detalle en la presente y se aplican por igual a todos los aspectos de la presente invención. Cualquier combinación de las modalidades, ejemplos y preferencias descritas en la presente en todas las variaciones posibles de las mismas está abarcada por la
25 presente invención, a menos que se indique lo contrario en la

presente o se contradiga claramente por el contexto.

Descripción Detallada de la Invención

La presente invención se basa en el sorprendente hallazgo de que los derivados de dimetilbicicloheptenilo poseen notas de olor a gálbano verde y piña afrutada.

En un primer aspecto de la invención, se proporciona un compuesto de la fórmula (I):



en donde:

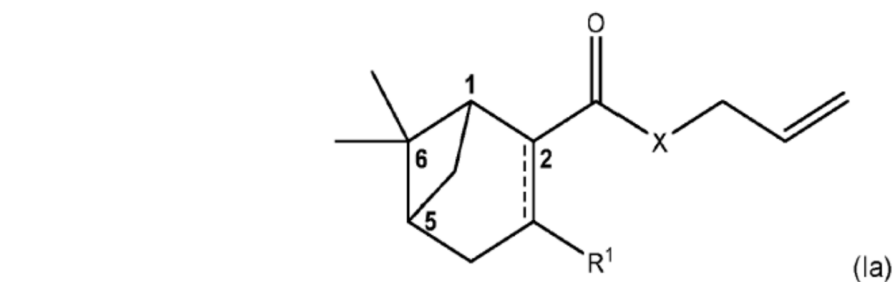
la línea punteada junto con el enlace carbono-carbono forma un enlace simple o un enlace doble;

15 n es 1 o 0;

X se selecciona de -O- y -CH₂-; y

R¹ es hidrógeno o metilo.

En una modalidad particular, se proporciona un compuesto de la fórmula (I) en donde n es 1, es decir, un compuesto de la fórmula (Ia):



25 en donde:

la línea punteada junto con el enlace carbono-carbono forma un enlace simple o un enlace doble;

X se selecciona de -O- y -CH₂-; y

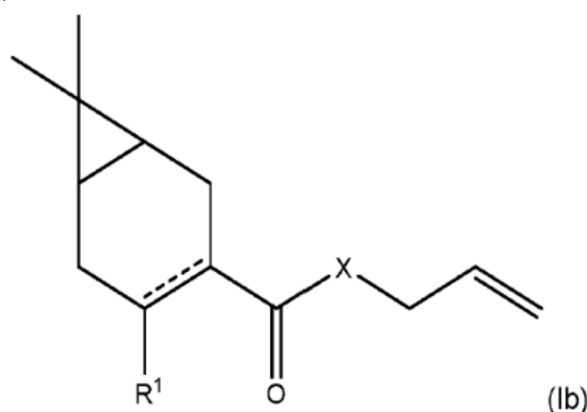
R¹ es hidrógeno o metilo.

5 En otra modalidad particular se proporciona un compuesto de la fórmula (Ia) en donde R¹ es hidrógeno.

En otra modalidad particular se proporciona un compuesto de la fórmula (I) en donde n es 0, es decir, un compuesto de la fórmula (Ib):

10

15



la línea punteada junto con el enlace carbono-carbono forma un enlace simple o un enlace doble;

X se selecciona de -O- y -CH₂-; y

R¹ es hidrógeno o metilo.

20 En otra modalidad particular se proporciona un compuesto de la fórmula (Ib) en donde X es -CH₂-.

En otra modalidad particular el compuesto de la fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste de 1-(6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ona,

25 1-(6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-il)pent-4-en-1-ona,

6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxilato de alilo,
 1-(7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)pent-4-en-1-ona,
 1-(4,7,7-trimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)pent-4-en-1-ona
 y 7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carboxilato de alilo.

5 Los compuestos de la fórmula (I) comprenden dos o más
 centros quirales y, como tales, pueden existir como una mezcla
 de estereoisómeros o pueden resolverse como formas
 isoméricamente puras. Si se desea preparar estereoisómeros
 individuales, esto se puede lograr de acuerdo con la
 10 metodología conocida en la técnica, por ejemplo, HPLC y GC
 preparativas o mediante síntesis estereoselectivas, o
 simplemente usando como material de partida la forma
 isoméricamente pura deseada, que se encuentra disponible a
 partir de recursos naturales.

15 En una modalidad particular, los compuestos de la fórmula
 (Ia) en los que la línea punteada junto con el enlace carbono-
 carbono forman un enlace sencillo son compuestos en los que la
 configuración relativa del sistema de anillo es (1S,5R), por
 ejemplo, 1-((1S,5R)-(6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-
 20 il)pent-4-en-1-ona.

En otra modalidad particular, los compuestos de la fórmula
 (Ia) en los que la línea punteada junto con el enlace carbono-
 carbono forman un enlace sencillo, son compuestos en los que
 la configuración relativa del sistema de anillo es (1R,5S),
 25 por ejemplo, (1R,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-

carboxilato de alilo.

En otra modalidad particular, los compuestos de la fórmula (Ia) en los que la línea punteada junto con el enlace carbono-carbono forman un doble enlace, son compuestos en los que la configuración relativa del sistema de anillo es (1S,5S), por ejemplo, 1-((1S,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]heptan-2-il)pent-4-en-1-ona.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden usarse solos, como mezcla isomérica de los mismos, o en combinación con moléculas odorantes conocidas seleccionadas de la amplia gama de productos naturales y moléculas sintéticas actualmente disponibles, tales como aceites esenciales, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres y acetales, ésteres y lactonas, macrociclos y heterociclos, y/o en una mezcla con uno o más ingredientes o excipientes usados convencionalmente junto con odorantes en composiciones de fragancias, por ejemplo, materiales portadores y otros agentes auxiliares usados comúnmente en la técnica.

Como se usa en la presente, "material portador" significa un material que es prácticamente neutro desde el punto de vista odorante, es decir, un material que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los odorantes.

El término "agente auxiliar" se refiere a ingredientes que podrían emplearse en una composición de fragancia por

razones no relacionadas específicamente con el rendimiento olfativo de la composición. Por ejemplo, un agente auxiliar puede ser un ingrediente que actúa como un auxiliar para procesar un ingrediente o ingredientes de fragancia, o una
5 composición que contiene el(los) ingrediente(s), o puede mejorar la manipulación o el almacenamiento de un ingrediente de fragancia o una composición que los contiene. También puede ser un ingrediente que proporciona beneficios adicionales, como impartir color o textura. También puede ser un ingrediente que
10 imparte resistencia a la luz o estabilidad química a uno o más ingredientes contenidos en una composición de fragancia. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de adyuvantes comúnmente usados en composiciones de fragancia que los contienen no puede ser exhaustiva, pero debe mencionarse que
15 los ingredientes son bien conocidos por una persona experimentada en la técnica.

Como se usa en la presente, "composición de fragancia" significa cualquier composición que comprenda un compuesto de la fórmula (I), o una mezcla del mismo y un material base, por
20 ejemplo, un diluyente usado convencionalmente junto con odorantes, tales como ftalato de dietilo (DEP), dipropilenglicol (DPG), miristato de isopropilo (IPM), pentan-1,2-diol, citrato de trietilo (TEC) y alcohol (por ejemplo, etanol). Opcionalmente, la composición puede comprender un
25 adyuvante antioxidante. El antioxidante puede seleccionarse de

Tinogard® TT (BASF), Tinogard® Q (BASF), tocoferol (incluidos sus isómeros, CAS 59-02-9; 364-49-8; 18920-62-2; 121854-78-2), 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (BHT, CAS 128-37-0) y fenoles relacionados, hidroquinonas (CAS 121-31-9).

5 La siguiente lista comprende ejemplos de moléculas odorantes conocidas que pueden combinarse con un compuesto de la fórmula (I) o una mezcla de los mismos:

 - aceites esenciales y extractos, por ejemplo, castóreo, aceite de raíz de costus, absoluto de musgo de roble, aceite
10 de geranio, absoluto de musgo de árbol, aceite de albahaca, aceites de frutas, tal como aceite de bergamota y aceite de mandarina, aceite de mirto, aceite de palmarrosa, aceite de pachulí, aceite de pepitas, aceite de jazmín, aceite de rosa, aceite de sándalo, aceite de ajenjo, aceite de lavanda y/o
15 aceite de ylang-ylang;

 - alcoholes, por ejemplo, alcohol cinámico ((E)-3-fenilprop-2-en-1-ol); cis-3-hexenol ((Z)-hex-3-en-1-ol); citranelol (3,7-dimetiloct-6-en-1-ol); dihidromircenol (2,6-dimetiloct-7-en-2-ol); Ebanol™ ((E)-3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)pent-4-en-2-ol); eugenol (4-alil-2-metoxifenol); etil linalool ((E)-3,7-dimetilnona-1,6-dien-3-ol); farnesol ((2E,6Z)-3,7,11-trimetildodeca-2,6,10-trien-1-ol); geraniol ((E)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ol); Super Muguet™ ((E)-6-etil-3-metiloct-6-en-1-ol); linalool (3,7-dimetilocta-1,6-dien-3-ol); mentol (2-isopropil-5-

20

25

metilciclohexanol); Nerol (3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol); alcohol fenil etílico (2-feniletanol); Rhodinol™ (3,7-dimetiloct-6-en-1-ol); Sandalore™ (3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)pentan-2-ol); terpeneol (2-(4-metilciclohex-3-en-1-il)propan-2-ol); o Timberol™ (1-(2,2,6-trimetilciclohexil)hexan-3-ol); 2,4,7-trimetilocta-2,6-dien-1-ol, y/o [1-metil-2(5-metilhex-4-en-2-il)ciclopropil]-metanol;

- aldehídos y cetonas, por ejemplo, anisaldehído (4-metoxibenzaldehído); aldehído alfa amil cinámico (2-bencilidenheptanal); Georgywood™ (1-(1,2,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidronaftalen-2-il)etanona); hidroxicitronelal (7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal); Iso E Super® (1-(2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidronaftalen-2-il)etanona); Isoraldeine® ((E)-3-metil-4-(2,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-il)but-3-en-2-ona); Hedione™ (metil 3-oxo-2-pentilciclopentanacetato); 3-(4-isobutil-2-metilfenil)propanal; maltol; metil cedril cetona; metilionona; verbenona; y/o vainillina;

- éter y acetales, por ejemplo, Ambrox® (3a,6,6,9a-tetrametil-2,4,5,5a,7,8,9,9b-octahidro-1H-benzo[e][1]benzofurano); éter metílico de geranilo ((2E)-1-metoxi-3,7-dimetilocta-2,6-dieno); y/o Spirambrene® (2',2',3,7,7-pentametilespiro[biciclo[4.1.0]heptano-2,5'-[1,3]dioxano]);

- ésteres y lactonas, por ejemplo, acetato de bencilo; acetato de cedrilo (acetato de (1S,6R,8aR)-1,4,4,6-tetrametiloctahidro-1H-5,8a-metanoazulen-6-ilo); delta-decalactona (6-pentiltetrahydro-2H-piran-2-ona); Helvetolide® (propionato de 2-(1-(3,3-dimetilciclohexil)etoxi)-2-metilpropilo); delta-undecalactona (5-heptiloxolan-2-ona); y/o acetato de vetiverilo (acetato de (4,8-dimetil-2-propan-2-iliden-3,3a,4,5,6,8a-hexahidro-1H-azulen-6-ilo);
- macrociclos, por ejemplo, Ambrettolide ((Z)-oxacicloheptadec-10-en-2-ona); brasilato de etileno (1,4-dioxacicloheptadecan-5,17-diona); y/o Exaltolide® (16-oxaciclohexadecan-1-ona); y
- heterociclos, por ejemplo, isobutilquinolina (2-isobutilquinolina).

Por lo tanto, en un aspecto adicional de la invención se proporciona una composición de fragancia que comprende un compuesto de la fórmula (I).

Los compuestos de la fórmula (I) se pueden usar en una amplia gama de artículos perfumados, por ejemplo, en cualquier campo de la perfumería fina y funcional, tal como perfumes, productos para el cuidado del ambiente, productos para el hogar, productos para el lavado de ropa, productos para el cuidado corporal y cosméticos. El compuesto se puede emplear en cantidades muy variables, dependiendo del artículo específico y de la naturaleza y cantidad de otros ingredientes

odorantes. La proporción es típicamente de 0.00001 a 3 por ciento en peso del artículo. En una modalidad, el compuesto se puede emplear en un suavizante de telas en una cantidad de 0.0001 a 3 por ciento en peso (por ejemplo, 0.001 a 1 incluyendo 0.5, 0.3 y 0.05 por ciento en peso). En otra modalidad, el compuesto puede usarse en perfumería fina en cantidades de 0.01 a 30 por ciento en peso (por ejemplo, hasta aproximadamente 10 o hasta 20 por ciento en peso), más preferentemente entre 0.01 y 5 por ciento en peso (por ejemplo, 0.01 a 0.1 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 acordes con concentraciones más bajas o más altas.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden emplearse en una base de producto de consumo simplemente mezclando directamente el compuesto, o una composición de fragancia que comprende un compuesto de la fórmula (I), o una mezcla de los mismos, con la base de producto de consumo, o puede, en una etapa anterior, atraparse con un material de atrapamiento, por ejemplo, polímeros, cápsulas, microcápsulas y nanocápsulas, liposomas, formadores de película, absorbentes, tales como carbono o zeolitas, oligosacáridos cíclicos y mezclas de los mismos, y luego mezclarse con la base de producto de consumo.

Por lo tanto, la invención proporciona adicionalmente un método de fabricación de un artículo perfumado, que comprende

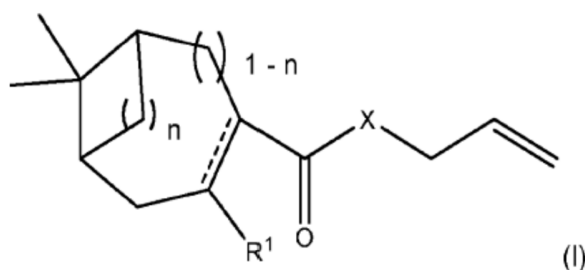
la incorporación de un compuesto de la fórmula (I), o una mezcla de los mismos como ingrediente de fragancia, ya sea mezclándolo directamente con la base del producto de consumo o mezclándolo con una composición de fragancia que comprende un compuesto de la fórmula (I), o una mezcla de los mismos, que puede luego mezclarse con una base de producto de consumo, usando técnicas y métodos convencionales. Mediante la adición de una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto de la fórmula (I), o una mezcla de los mismos, las notas de olor de una base de producto de consumo se mejorarán, potenciarán o modificarán.

Por lo tanto, la invención proporciona además 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 de la fórmula (I), o una mezcla de los mismos.

Se proporciona en un aspecto adicional de la presente invención un artículo perfumado que comprende:

a) un compuesto de la fórmula (I):

20



en donde:

25

la línea punteada junto con el enlace carbono-carbono

forma un enlace simple o un enlace doble,

n es 1 o 0;

X se selecciona de -O- y -CH₂-, y

R¹ es hidrógeno o metilo;

5 y

b) una base de producto de consumo.

Como se usa en la presente, el término "base de producto de consumo" se refiere a una composición destinada a usarse como producto de consumo para llevar a cabo acciones
10 específicas, tal como limpiar, suavizar, cuidar o similares. Entre los ejemplos de los productos se incluyen productos de perfumería fina, tal como, por ejemplo, perfumes y aguas de colonia; productos para el cuidado de tejidos, productos para el hogar y productos para el cuidado personal, tal como
15 cosméticos, detergentes para el cuidado de la ropa, acondicionadores de enjuague, composiciones de limpieza personal, detergentes para lavavajillas, limpiadores de superficies; productos para el lavado de ropa, tal como, por ejemplo, suavizantes, blanqueadores, detergentes; productos
20 para el cuidado corporal, tal como, por ejemplo, champús, geles de ducha; productos para el cuidado del ambiente (incluye productos que contienen compuestos preferentemente volátiles y normalmente de olor agradable que ventajosamente pueden enmascarar olores desagradables incluso en cantidades muy
25 pequeñas). Los ambientadores para zonas de estar contienen, en

particular, aceites esenciales naturales y sintéticos, tal como, por ejemplo, aceites de agujas de pino, aceite de cítricos, aceite de eucalipto, aceite de lavanda y similares, en cantidades de hasta 50% en peso, por ejemplo. Como
5 aerosoles, tienden a contener cantidades más pequeñas de los aceites esenciales, a modo de ejemplo, menos de 5% o menos de 2% en peso, pero además incluyen compuestos, tal como acetaldehído (en particular, <0.5% en peso), alcohol isopropílico (en particular, <5% en peso), aceite mineral (en
10 particular, <5% en peso) y propulsores.

Los productos cosméticos incluyen:

(a) productos cosméticos para el cuidado de la piel, especialmente productos para el baño, productos para el lavado y la limpieza de la piel, productos para el cuidado de la piel,
15 maquillaje de ojos, productos para el cuidado de los labios, productos para el cuidado de las uñas, productos para el cuidado íntimo, productos para el cuidado de los pies;

(b) productos cosméticos con efectos específicos, especialmente protectores solares, productos bronceadores,
20 productos despigmentantes, desodorantes, antitranspirantes, depiladores y productos para el afeitado;

(c) productos cosméticos para el cuidado dental, especialmente productos para el cuidado dental y bucal, productos para el cuidado dental, limpiadores para prótesis
25 dentales, adhesivos para prótesis dentales; y

(d) productos cosméticos para el cuidado del cabello, especialmente champús para el cabello, productos para el cuidado del cabello, productos para fijar el cabello, productos para dar forma al cabello y productos para teñir el cabello.

5 Esta lista de productos se proporciona a modo de ilustración y no debe considerarse de ninguna manera limitante.

En una modalidad particular, la base del producto de consumo se selecciona de los productos de perfumería fina y productos para el cuidado personal, incluidos desodorantes, productos para el cuidado del cabello, jabones y similares. En una modalidad particular, la base del producto de consumo es un producto para el cuidado del cabello.

En otra modalidad particular, la base del producto de consumo se selecciona de productos para el cuidado de tejidos, incluidos suavizantes de tejidos, y productos para el cuidado del hogar, incluidos ambientadores, lavavajillas y similares.

Los compuestos de la fórmula (I) en la que n es 1 y X es $-CH_2-$ pueden, por ejemplo, sintetizarse por oxidación de α -pineno a su correspondiente aldehído mirtenal seguido de una reacción de Grignard y luego oxidación para obtener la cetona correspondiente. Alternativamente, los compuestos pueden, por ejemplo, sintetizarse por oxidación de α -pineno a su correspondiente aldehído mirtenal, seguida de hidrogenación, reacción de Grignard y luego oxidación para obtener la cetona correspondiente.

Los compuestos de la fórmula (I) en donde n es 1 y X es oxígeno pueden, por ejemplo, sintetizarse adicionalmente por oxidación de α -pineno a su ácido correspondiente de manera gradual, seguida de esterificación al éster correspondiente.

5 El α -pineno se encuentra, por ejemplo, en los aceites de muchas especies de árboles coníferos, en particular en el pino. Existe en dos enantiómeros, (1S,5S)- o (-)- α -pineno y (1R,5R)- o (+)- α -pineno, ambos de los cuales existen en la naturaleza. Mientras que (-)- α -pineno es más común en los pinos europeos,
10 el (+)- α -pineno es más común en América del Norte. La mezcla racémica también está presente en algunos aceites, como el aceite de eucalipto y el aceite de cáscara de naranja.

Los compuestos de la fórmula (I) en la que n es 0 pueden, por ejemplo, sintetizarse por isomerización de epóxido de 3-
15 careno a 3(10)-caren-4-ol seguida de oxidación, reacción de Grignard y luego oxidación para obtener la cetona correspondiente. Alternativamente, los compuestos de la fórmula (I) en la que n es 0 pueden, por ejemplo, sintetizarse por isomerización de acetil careno seguido de la α -alilación
20 para formar la cetona correspondiente.

Los compuestos de la fórmula (I) en la que n es 0 y X es oxígeno pueden, por ejemplo, sintetizarse por isomerización de epóxido de 3-careno a 3(10)-caren-4-ol seguida de oxidación a su ácido correspondiente, seguida de reacción de Grignard y
25 oxidación para formar el éster correspondiente.

El epóxido de 3-careno se obtiene por epoxidación a partir de 3-careno (3,7,7-trimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-eno), que se encuentra típicamente, por ejemplo, en aceites esenciales, tal como el aceite de trementina, el aceite de enebro y el aceite de agujas de pino. Existe en dos enantiómeros, (+)-3-careno o (1S,6R)-3-careno y (-)-3-careno o (1R,6S)-3-careno, ambos de los cuales existen en la naturaleza.

La invención se describe ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Estos ejemplos son solo para fines ilustrativos y se entiende que un experimentado en la técnica puede realizar variaciones y modificaciones.

Ejemplos

Todas las reacciones se realizaron bajo argón usando solventes y reactivos de proveedores comerciales sin purificación adicional. Los solventes para la extracción y la cromatografía fueron de grado técnico y se usaron sin purificación adicional. La cromatografía instantánea se realizó usando gel de sílice Tsingdao Haiyang Chemical (malla 200-300) y columnas instantáneas de sílice Santai Technologies. A menos que se indique lo contrario, se usó una mezcla de heptano: MTBE como eluyente. Los espectros de RMN se registraron con un espectrómetro Bruker AW 400 MHz. Los desplazamientos químicos para los espectros de RMN ^1H se reportaron en δ (ppm) con referencia a la señal de protones

residuales del solvente deuterado; las constantes de acoplamiento se expresaron en Hertz (Hz). Los espectros de RMN ^{13}C se referenciaron a las señales de carbono del solvente deuterado. Se usan las siguientes abreviaturas: s = singlete, d = doblete, t = triplete, q = cuarteto, m = multiplete, dd = doblete, bs = singlete ancho. Los datos espectrales de GC/MS se obtuvieron de un Agilent 6890 N y MSD 5975 usando una columna HP-5 MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μm .

Ejemplo 1: 1-(6,6-Dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ona

a. A una solución de α -pineno (20.0 g, 147 mmol) y dióxido de selenio (16.3 g, 147 mmol) en 1,4-dioxano (100 mL) se adicionó lentamente ácido acético (13.2 g, 220 mmol) a 0° y luego se agitó a 80° durante 16 h. La reacción se apagó adicionando una solución saturada de NH_4Cl y la mezcla se extrajo con acetato de etilo (150 mL*3). La capa orgánica se lavó con una solución saturada de NaHCO_3 , salmuera y se secó sobre MgSO_4 . Se eliminó el solvente y el residuo se destiló y se obtuvo mirtenal (6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carbaldehído) (14.6 g, 97 mmol, rendimiento de 66%) como un líquido incoloro.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 9.44 (s, 1H), 6.75–6.69 (m, 1H), 2.87 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H), 2.64–2.45 (m, 3H), 2.22–2.16 (m, 1H), 1.34 (s, 3H), 1.06 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 0.75 (s, 3H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 191.2, 151.5, 147.8, 40.7, 38.1, 37.6,

33.0, 31.1, 25.7, 20.9 ppm. GC/MS (EI): m/z (%): 150 (1) [M^+], 135 (14), 107 (74), 91 (40), 79 (100).

b. A una solución de cloruro de but-3-en-1-il magnesio (121 mL, 61 mmol, 0.5 M) en tetrahidrofurano (100 mL) se adicionó
5 mirtenal (6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carbaldehído, 7.0 g, 47 mmol) en tetrahidrofurano (50 mL) a 10°C y se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. La reacción se extinguió con una solución saturada de NH_4Cl y se extrajo con acetato de etilo (150 mL*3). La capa orgánica combinada se lavó con una
10 solución saturada de NaHCO_3 y salmuera y se secó sobre MgSO_4 . Se eliminó el solvente y el residuo se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (PE:MTBE=4:1) y se obtuvo 1-(6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ol (5.9 g, 29 mmol, rendimiento: 61%) en forma de un líquido de color
15 amarillo claro.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , mezcla de isómeros) δ 5.96-5.67 (m, 1H), 5.48 - 5.39 (m, 1H), 5.10-4.89 (m, 2H), 4.07-3.97 (m, 1H), 2.48-2.00 (m, 7H), 1.61-1.30 (m, 6H), 1.17-1.12 (m, 1H), 0.90-0.77 (m, 3H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3 , mezcla de
20 isómeros) δ 150.5, 150.0, 138.6, 138.5, 118.1, 117.6, 114.7, 114.7, 74.4, 74.3, 42.1, 41.8, 41.0, 41.0, 37.8, 37.8, 33.9, 33.6, 31.8, 31.8, 31.2, 31.1, 30.2, 30.0, 26.2, 26.1, 21.4, 21.4 ppm. GC/MS (EI): m/z (%): 206 (1) [M^+], 188 (2), 173 (4), 163 (24), 145 (55), 107 (99), 91 (100), 79 (77), 67 (88).

25 c. Una mezcla de 1-(6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-

il)pent-4-en-1-ol (4.0 g, 19.4 mmol), tri-sec-butóxido de aluminio (1.4 g, 5.8 mmol) y ácido acético (0.1 g, 1.9 mmol) en MTBE (100 mL) se agitó a temperatura ambiente durante 20 minutos, luego se adicionó benzaldehído (8.2 g, 78 mmol) a
 5 temperatura ambiente y se agitó durante otras 3 h. La reacción se apagó con agua y luego se extrajo con MTBE (100 mL*3). La capa orgánica se secó sobre MgSO₄. El solvente se eliminó y el residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (PE:MTBE=4:1) para dar 1-(6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-
 10 2-il)pent-4-en-1-ona (3.6 g, 18 mmol, rendimiento: 91%) como un líquido incoloro.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81-6.69 (m, 1H), 5.94-5.70 (m, 1H), 5.10-4.92 (m, 2H), 3.00-2.91 (m, 1H), 2.85-2.64 (m, 2H), 2.56-2.28 (m, 5H), 2.17-2.07 (m, 1H), 1.33 (s, 3H), 1.02 (d, *J*
 15 = 9.1 Hz, 1H), 0.74 (s, 3H) ppm. RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 198.4, 149.1, 137.6, 136.5, 115.0, 40.3, 39.6, 37.3, 36.1, 32.5, 31.1, 28.9, 25.9, 20.9 ppm. GC/MS (EI): *m/z* (%): 204 (1) [*M*⁺], 189 (3), 161 (27), 105 (100), 91 (25), 77 (22), 55 (48).

Descripción del olor: gálbano verde, piña afrutada,
 20 metálico, graso.

Ejemplo 2: 1-((1R,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ona

a. (1R)-(-)-Mirtenal (50.0 g, 333 mmol) reaccionó con cloruro de but-3-en-1-ilmagnesio (433 mL, 433 mmol) de acuerdo
 25 con el procedimiento del ejemplo 1 (etapa b) y se obtuvo 1-

((1R,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ol como un líquido incoloro (248 mmol, 51.1 g, rendimiento de 74%).

GC/MS (EI): m/z (%): 206 (1) [M⁺], 188 (1), 173 (4), 163 (23), 145 (54), 107 (94), 91 (100), 79 (85), 67 (73), 55 (65).

b. 1-((1R,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ol (40.0 g, 194 mmol) y benzaldehído (82.0 g, 775 mmol) reaccionaron de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1 (etapa c) y dieron 1-((1R,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ona como un líquido incoloro (142 mmol, 29.1 g, rendimiento de 74%).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 6.71-6.63 (m, 1H), 5.88-5.64 (m, 1H), 5.03-4.83 (m, 2H), 2.94-2.81 (m, 1H), 2.77-2.54 (m, 2H), 2.52-2.22 (m, 5H), 2.09-2.01 (m, 1H), 1.25 (s, 3H), 0.95 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 0.67 (s, 3H) ppm. RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 198.5, 149.1, 137.6, 136.5, 115.0, 40.3, 39.6, 37.3, 36.1, 32.5, 31.1, 28.9, 25.9, 20.9 ppm. GC/MS (EI): m/z (%): 204 (1) [M⁺], 189 (3), 161 (26), 105 (100), 55 (55).

Descripción del olor: verde, gálbano, afrutado, graso, metálico, piña.

Ejemplo 3: 1-((1S,5R)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ona

a. (1S)-(+)-Mirtenal ((1S,5R)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carbaldehído, 8.1 g, 54 mmol) reaccionó con cloruro de but-3-en-1-il magnesio (140 mL, 70

mmol) de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1 (etapa b) y se obtuvo 1-((1S,5R)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ol como un líquido incoloro (28 mmol, 5.7 g, rendimiento de 51%).

5 RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , mezcla de isómeros) δ 5.93-5.72 (m, 1H), 5.52-5.33 (m, 1H), 5.09-4.87 (m, 2H), 4.03-3.97 (m, 1H), 2.48-2.01 (m, 7H), 1.62-1.41 (m, 3H), 1.32-1.28 (m, 3H), 1.18-1.12 (m, 1H), 0.87-0.80 (m, 3H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3 , mezcla de isómeros) δ 150.5, 150.0, 138.6, 138.5, 118.0, 10
117.6, 114.7, 114.6, 74.4, 74.3, 42.1, 41.9, 41.0, 40.9, 37.8, 37.7, 33.9, 33.6, 31.9, 31.8, 31.2, 31.1, 30.2, 30.0, 26.2, 26.1, 21.5, 21.4 ppm. GC/MS (EI): m/z (%): 206 (1) [M^+], 188 (3), 173 (3), 145 (44), 107 (68), 91 (100), 79 (68), 67 (83), 55 (59).

15 b. 1-((1S,5R)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ol (4.1 g, 20 mmol) y benzaldehído (8.4 g, 82 mmol) de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1 (etapa c) y resultó 1-((1S,5R)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ona como un líquido incoloro (16 mmol, 3.3 g, 20
rendimiento de 81%).

 RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 6.75-6.61 (m, 1H), 5.80-5.71 (m, 1H), 5.03-4.84 (m, 2H), 2.88 (dt, $J = 1.0$, 5.6 Hz, 1H), 2.77-2.59 (m, 2H), 2.50-2.21 (m, 5H), 2.12-1.99 (m, 1H), 1.25 (s, 3H), 0.95 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 0.66 (s, 3H) ppm. RMN ^{13}C (101
25 MHz, CDCl_3) 198.5, 149.1, 137.5, 136.5, 115.0, 40.2, 39.5,

37.3, 36.1, 32.5, 31.1, 28.9, 25.8, 20.8 ppm. GC/MS (EI): m/z (%) : 204 (1) [M^+], 189 (2), 161 (18), 105 (100), 91 (24), 55 (59).

5 Descripción del olor: gálbano verde, piña afrutada, metálico.

Ejemplo 4: 1-((1S,5S)-6,6-Dimetilbiciclo[3.1.1]heptan-2-il)pent-4-en-1-ona

a. A una solución de (1R)-(-)-Mirtenal (20.0 g, 133 mmol) en EA (150 mL) se adicionó 10% de Pd/C (1.4 g) a temperatura ambiente, y la suspensión resultante se hidrogenó a 1 atm a temperatura ambiente (rt) durante 16 h. El producto se purificó por destilación Kugelrohr y se obtuvo (1S,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]heptano-2-carbaldehído (20.1 g, 132 mmol, rendimiento: 99%) como un líquido incoloro.

15 b. Se hizo reaccionar (1S,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]heptan-2-carbaldehído (15.0 g, 99 mmol) con cloruro de but-3-en-1-il magnesio (128 mL, 128 mmol, 1.0 M) de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1 (etapa b) y se obtuvo 1-((1S,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]heptan-2-il)pent-
20 4-en-1-ol como un líquido amarillo claro (13.6 g, 65 mmol, rendimiento: 66%).

GC/MS (EI): m/z (%) : 208 (1) [M^+], 193 (6), 179 (2), 139 (14), 105 (15), 82 (81), 67 (100), 55 (86).

c. A una solución de 1-((1S,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]heptan-2-il)pent-4-en-1-ol (10.0 g, 48

mmol) en DCM (200 mL) se adicionó clorocromato de piridinio (11.4 g, 53 mmol) en porciones a 10°C y se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. La reacción se extinguió adicionando hexano (300 mL) y la suspensión se filtró a través de una almohadilla corta de gel de sílice; el solvente del filtrado se eliminó para obtener un aceite crudo. Se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (PE:MTBE=96:4) para dar 1-((1S,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]heptan-2-il)pent-4-en-1-ona (1.9 g, 9.2 mmol, rendimiento: 19%) como un líquido incoloro.

10 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 5.91-5.64 (m, 1H), 5.05-4.95 (m, 2H), 2.81-2.79 (m, 1H), 2.57-2.25 (m, 7H), 2.00-1.70 (m, 4H), 1.25-1.15 (m, 4H), 0.72 (s, 3H) ppm. RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 212.0, 137.5, 115.0, 53.1, 43.0, 40.7, 39.2, 38.9, 30.1, 28.1, 27.3, 24.9, 22.0, 13.8 ppm. GC/MS (EI): m/z (%): 206 (1) [M⁺],

15 191 (5), 163 (7), 151 (11), 123 (46), 95 (30), 67 (43), 55 (100).

Descripción del olor: afrutado a piña, graso, gálbano verde.

Ejemplo 5: 6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxilato de alilo

20

a. A una solución de mirtenal (6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carbaldehído, 3.0 g, 20 mmol), 2-metilbut-2-eno (7.0 g, 100 mmol) y 2-metilpropan-2-ol (7.4 g, 100 mmol) en agua (100 mL) se adicionó clorito de sodio

25 (5.4 g, 60 mmol) y fosfato de potasio (13.6 g, 100 mmol) en

agua (200 mL) lentamente a 10°C, y la mezcla se agitó durante 16 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se extrajo con MTBE (100 mL*3) y se lavó con solución de NaHCO₃ y salmuera, y se secó sobre MgSO₄. Se eliminó el solvente y el crudo
5 obtenido se purificó por destilación y se obtuvo ácido 6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxílico (3.0 g, 18 mmol, rendimiento: 90%) como un líquido incoloro.

b. A una solución de ácido 6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxílico (1.5 g, 9.0 mmol) y carbonato de potasio
10 (1.6 g, 11.7 mmol) en DMF (25 mL) se adicionó 3-bromoprop-1-eno (1.2 g, 9.9 mmol) y se agitó durante otras 16 h a temperatura ambiente. La reacción se extrajo con MTBE (50 mL*2) y se secó sobre MgSO₄. El aceite crudo concentrado se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (PE:MTBE=97:3) y dio
15 6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxilato de alilo (1.9 g, 8.2 mmol, rendimiento: 91%) como un líquido incoloro.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 6.97-6.78 (m, 1H), 6.01-5.92 (m, 1H), 5.41-5.12 (m, 2H), 4.63 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 2.88-2.78 (m, 1H), 2.55-2.33 (m, 3H), 2.14-2.11 (m, 1H), 1.33 (s, 3H),
20 1.12 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 0.80 (s, 3H) ppm. RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 165.8, 140.1, 136.7, 132.6, 117.7, 64.9, 41.2, 40.3, 37.7, 32.2, 31.3, 25.9, 20.9 ppm. GC/MS (EI): *m/z* (%): 206 (1) [*M*⁺], 191 (1), 165 (10), 149 (9), 105 (100), 91 (46), 79 (38).

Descripción del olor: aromático, resinoso, conífero,
25 metálico, graso, afrutado a piña, verde a gálbano.

Ejemplo 6: (1S,5R)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxilato de alilo

a. El ácido (1S,5R)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxílico se obtuvo a partir de la reacción de (1S,5R)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carbaldehído (2.5 g, 17 mmol), 2-metilbut-2-eno (5.8 g, 83 mmol), 2-metilpropan-2-ol (6.2 g, 83 mmol) y clorito de sodio (4.6 g, 51 mmol) de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 5 (etapa a) como un líquido incoloro (16 mmol, 2.6 g, rendimiento de 94%).

b. De acuerdo con el procedimiento del ejemplo 5 (etapa b), el ácido (1S,5R)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxílico (1.5 g, 9.0 mmol) reaccionó con 3-bromoprop-1-eno (1.2 g, 9.9 mmol) y se obtuvo (1S,5R)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxilato de alilo como un líquido incoloro (7.8 mmol, 1.6 g, rendimiento de 86%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 6.91-6.80 (m, 1H), 6.01-5.91 (m, 1H), 5.37-5.14 (m, 2H), 4.63 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 2.82-2.80 (m, 1H), 2.51-2.32 (m, 3H), 2.17-2.07 (m, 1H), 1.33 (s, 3H), 1.12 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 0.80 (s, 3H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 165.8, 140.1, 136.7, 132.6, 117.7, 64.9, 41.2, 40.3, 37.7, 32.2, 31.3, 25.9, 20.9 ppm. GC/MS (EI): m/z (%): 206 (1) [M^+], 191 (1), 165 (7), 105 (100), 91 (51), 79 (45).

Descripción del olor: gálbano verde, metálico, zanahoria, ajo, graso, afrutado, piña.

Ejemplo 7: (1R,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxilato de alilo

a. El ácido (1R,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxílico se obtuvo a partir de la reacción de (1R,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carbaldehído (20.0 g, 133 mmol), 2-metilbut-2-eno (46.7 g, 666 mmol), 2-metilpropan-2-ol (49.3 g, 666 mmol) y clorito de sodio (36.0 g, 399 mmol) de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 5 (etapa 1) como un líquido incoloro (130 mmol, 21.6 g, 10 rendimiento de 97%).

b. El ácido (1R,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxílico (5.0 g, 30 mmol) reaccionó con 3-bromoprop-1-eno (4.0 g, 33 mmol) de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 5 (etapa b) y resultó (1R,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxilato de alilo en forma de líquido incoloro (27 mmol, 5.6 g, rendimiento de 90%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 6.88-6.84 (m, 1H), 6.01-5.91 (m, 1H), 5.35-5.21 (m, 2H), 4.63 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 2.83-2.80 (m, 1H), 2.52-2.33 (m, 3H), 2.17-2.03 (m, 1H), 1.33 (s, 3H), 1.12 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 0.80 (s, 3H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 165.8, 140.0, 136.8, 132.6, 117.7, 64.9, 41.2, 40.3, 37.7, 32.2, 31.3, 25.9, 20.9 ppm. GC/MS (EI): m/z (%): 206 (1) [M^+], 191 (1), 165 (7), 105 (100), 91 (53), 79 (46).

Descripción del olor: verde, metálico, gálbano, 25 aromático.

Ejemplo 8: 1-(7,7-Dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)pent-4-en-1-ona

a. A una solución de diisopropilamina (47,9 g, 473 mmol) en THF (200 ml) se adicionó n-butilitio (296 ml, 473 mmol) lentamente a -78°C y se agitó durante 30 minutos en atmósfera de argón a temperatura ambiente. Se adicionó lentamente epóxido de 3-careno (3,8,8-trimetil-4-oxatriciclo[5.1.0.0^{3.5}]octano, 60.0 g, 394 mmol) en THF (200 mL) a -78°C y se agitó a temperatura ambiente durante 5 h. Se adicionó NH₄Cl saturado (100 mL) y la mezcla se extrajo con MTBE (200 mL*3), la capa orgánica se lavó con solución de NaHCO₃ y salmuera y luego se secó sobre MgSO₄. Se eliminó el solvente y se destiló el aceite crudo para dar 3(10)-caren-4-ol (7,7-dimetil-4-metilenbiciclo[4.1.0]heptan-3-ol, 56.6 g, 372 mmol, 15 rendimiento de 94%) como un líquido incoloro.

b. A una solución de 3(10)-caren-4-ol (7,7-dimetil-4-metilenbiciclo[4.1.0]heptan-3-ol, 15.0 g, 99 mmol) en tolueno (50 mL) se adicionó (((oxovanadio)oxi)trifenil-15-silil)((trifenil(((trifenil(11-fosfaneil)-15-silil)oxi)-12-fosfaneil)-15-silil)oxi)-12-fosfano (5.8 g, 5.9 mmol) a 10°C y se agitó a 100°C durante 6 h. Se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó agua (50 mL), luego se extrajo con MTBE (100 mL*3), la capa orgánica se secó sobre MgSO₄. Concentrar la capa orgánica y el crudo resultante se purificó mediante 25 cromatografía en gel de sílice (PE:MTBE=9:1) y se obtuvo 3-

caren-10-ol ((7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)metanol, 6.8 g, 45 mmol, rendimiento: 45%) en forma de un líquido de color amarillo claro.

c. A una solución de 3-caren-10-ol ((7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)metanol, 5.0 g, 33 mmol) en DCM (100 mL) se adicionó clorocromato de piridinio (9.2 g, 43 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 5 h. Se adicionó hexano (200 mL) y se filtró la suspensión resultante. El filtrado se concentró y el crudo resultante se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (PE:MTBE=97:3) y proporcionó 7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carbaldehído (1.3 g, 8.7 mmol, rendimiento: 26%) en forma de líquido incoloro.

d. De acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1 (etapa b), el cloruro de but-3-en-1-ilmagnesio (17.5 mL, 8.7 mmol, 0.5 M) reaccionó con 7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carbaldehído (1.0 g, 6.7 mmol) y proporcionó 1-(7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)pent-4-en-1-ol (1.0 g, 4.8 mmol, rendimiento: 73%) en forma de líquido amarillo claro.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 5.88-5.71 (m, 1H), 5.59-5.53 (m, 1H), 5.10-4.88 (m, 2H), 4.03-3.95 (m, 1H), 2.47-1.78 (m, 5H), 1.68-1.59 (m, 2H), 1.43-1.25 (m, 2H), 1.04, 1.04 (s, 3H), 0.93-0.62 (m, 5H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 138.5, 138.4, 137.6, 137.5, 122.4, 121.6, 114.7, 114.6, 76.5, 76.0, 34.2, 33.9, 30.2, 30.1, 28.4, 28.3, 20.6, 20.5, 18.6, 17.8, 17.7,

17.6, 17.4, 17.2, 17.0, 13.4, 13.4 ppm.

e. De acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1 (etapa b), 1-(7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)pent-4-en-1-ol (0.9 g, 4.4 mmol) reaccionó con tri-sec-butoxido de aluminio (0.3 g, 1,3 mmol) y benzaldehído (1.9 g, 17.0 mmol) y proporcionó 1-(7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)pent-4-en-1-ona (0.50 g, 2.5 mmol, rendimiento de 57%) en forma de líquido incoloro.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 6.88-6.72 (m, 1H), 5.86-5.77 (m, 1H), 5.04-4.94 (m, 2H), 2.74-2.57 (m, 3H), 2.57-2.46 (m, 1H), 2.40-2.28 (m, 2H), 2.27-2.14 (m, 2H), 1.05 (s, 3H), 0.88-0.78 (m, 1H), 0.74-0.66 (m, 4H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 200.2, 138.5, 137.7, 137.2, 114.9, 36.5, 28.7, 28.1, 22.1, 18.1, 17.8, 17.5, 16.6, 13.5 ppm. GC/MS (EI): m/z (%): 204 (6) [M⁺], 189 (5), 175 (2), 161 (28), 105 (100), 55 (56).

Descripción del olor: verde, graso, metálico, gálbano, aromático, conífero, a agujas de abeto.

Ejemplo 8.1: 1-((1S,6R)-7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)pent-4-en-1-ona

a. A una solución de (1S,6R)-7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carbaldehído (7.0 g, 47 mmol) en THF (25 mL) se adicionó cloruro de but-3-en-1-il magnesio (121 mL, 61 mmol, 0.5 M) en THF (50 mL) a 10°C y se agitó a temperatura ambiente durante 5 h. Se adicionó una solución acuosa saturada de NH_4Cl (100 mL). La mezcla se extrajo con EA

(200 mL*3). La capa orgánica combinada se lavó con una solución saturada de NaHCO₃ (100 mL) y salmuera (100 mL) y luego se secó sobre MgSO₄ y se filtró. El solvente se eliminó mediante un rotavapor y el crudo resultante se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (heptano:MTBE=4:1) para dar 1-
 5 ((1S,6R)-7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)pent-4-en-1-ol (7.1 g, 34 mmol, rendimiento: 74%) como un líquido incoloro.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, mezcla de isómeros) δ 5.87-5.77 (m, 1H), 5.58-5.51 (m, 1H), 5.08-4.90 (m, 2H), 4.01-3.95 (m,
 10 1H), 2.42-1.26 (m, 9H), 1.04-0.64 (m, 8H) ppm. RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃, mezcla de isómeros) δ 138.5, 138.4, 137.6, 137.5, 122.3, 121.5, 114.7, 114.6, 76.4, 75.9, 34.2, 33.9, 30.2, 30.1, 28.4, 28.3, 20.5, 20.4, 18.6, 17.8, 17.7, 17.4, 17.2, 17.0, 13.4, 13.3 ppm.

15 GC/MS (EI): *m/z* (%): 206 (12) [*M*⁺], 191 (10), 173 (9), 163 (29), 145 (40), 119 (21), 105 (77), 91 (99), 79 (100), 67 (70), 55 (74).

b. Una mezcla de 1-((1S,6R)-7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)pent-4-en-1-ol (7.0 g, 34
 20 mmol), tri-sec-butoxido de aluminio (2.5 g, 10 mmol) y ácido acético (204 mg, 3.4 mmol) en MTBE (100 mL) se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos. Se adicionó 4-nitrobenzaldehído (11.5 g, 76 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 6 h. Se adicionó agua (50 mL) y la mezcla
 25 resultante se extrajo con MTBE (200 mL*3). La capa orgánica

combinada se secó sobre MgSO_4 y se filtró. El solvente se eliminó mediante un rotavapor y el aceite crudo resultante se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (heptano:MTBE=96:4) para dar 1-((1S,6R)-7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)pent-4-en-1-ona (6.6 g, 32 mmol, rendimiento: 95%) como un líquido incoloro.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 6.83-6.81 (m, 1H), 5.86-5.77 (m, 1H), 5.07-4.95 (m, 2H), 2.75-2.46 (m, 4H), 2.37-3.31 (m, 2H), 2.27-2.12 (m, 2H), 1.05 (s, 3H), 0.85-0.69 (m, 2H), 0.69 (s, 3H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 200.2, 138.5, 137.6, 137.2, 114.9, 36.4, 28.7, 28.1, 22.1, 18.1, 17.8, 17.5, 16.6, 13.5 ppm.

GC/MS (EI): m/z (%): 204 (6) [M^+], 189 (4), 161 (27), 149 (17), 121 (31), 105 (100), 77 (35), 55 (59).

Descripción del olor: verde, gálbano, graso, afrutado

Ejemplo 9: 7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carboxilato de alilo

a. El ácido 7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carboxílico se obtuvo a partir de la reacción de 7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carbaldehído (4.0 g, 17.3 mmol), 2-metilbut-2-eno (6.1 g, 86.5 mmol), 2-metilpropan-2-ol (6.4 g, 86.5 mmol) y clorito de sodio (4.7 g, 51.9 mmol) de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 5 (etapa 1) como un sólido blanco (2.1 g, 11.0 mmol, pureza: 90%, rendimiento: 66%).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 171.7, 139.9, 126.8, 27.1, 21.0, 17.7, 16.7, 16.6, 15.5, 12.4 ppm.

b. El ácido 7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carboxílico (2.1 g, 11.0 mmol, pureza: 90%) reaccionó con 3-bromoprop-1-eno (2.1 g, 17.1 mmol) de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 5 (etapa b) y proporcionó 7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carboxilato de alilo (1.6 g, 7.8 mmol, rendimiento: 68%) como un líquido incoloro.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.04-6.77 (m, 1H), 5.98-5.90 (m, 1H), 5.39-5.17 (m, 2H), 4.64-4.62 (m, 2H), 2.69-2.53 (m, 2H), 2.28-2.09 (m, 2H), 1.06 (s, 3H), 0.87-0.64 (m, 5H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 167.0, 138.5, 132.5, 128.2, 117.7, 64.9, 28.2, 21.8, 19.0, 17.8, 17.5, 16.6, 13.4 ppm.

Descripción del olor: verde, afrutado, a piña, gálbano.

15 Ejemplo 9.1: (1S,6R)-7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carboxilato de alilo

a. A una solución de (1S,6R)-3,7,7-trimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-eno (50,0 g, 367 mmol) en CHCl_3 (400 mL) se adicionó m-CPBA (80.5 g, 85% en peso, 396 mmol) 20 lentamente a 23-27°C y se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Se adicionó heptano (200 mL) y se filtró el sólido. Se adicionaron 500 mL de EA y la mezcla resultante se lavó con NaHSO_3 (200 mL*3), solución acuosa saturada de NaHCO_3 (200 mL*3) y salmuera (200 mL). La capa orgánica resultante se secó sobre 25 MgSO_4 y luego se filtró. El solvente se eliminó por rotavapor.

El producto crudo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (heptano: MTBE=94:6) para dar (1S,7R)-3,8,8-trimetil-4-oxatriciclo[5.1.0.0^{3.5}]octano (51.6 g, 339 mmol, rendimiento: 92%) como un líquido incoloro.

5 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 2.84-2.79 (m, 1H), 2.33-2.11 (m, 2H), 1.66-1.47 (m, 2H), 1.26 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 0.73 (s, 3H), 0.57-0.41 (m, 2H) ppm. RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 58.1, 55.8, 27.7, 23.3, 23.1, 19.2, 16.0, 15.9, 14.6, 13.8 ppm.

 b. A una solución de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (50.1
10 g, 355 mmol) en THF (500 mL) se adicionó n-butililitio (222 mL, 1.6 M, 355 mmol) lentamente a 0°C y se agitó a temperatura ambiente bajo argón durante 30 minutos. Se adicionó cloruro de dietilaluminio (359 mL, 1.0 M, 358 mmol) lentamente a 0°C y se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego se
15 adicionó lentamente (1S,7R)-3,8,8-trimetil-4-oxatriciclo[5.1.0.0^{3.5}]octano (30.0 g, 177 mmol) en THF (50 mL) a 0°C y se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. La mezcla se extinguió adicionando 500 mL de solución acuosa de HCl al 10% y la mezcla resultante se extrajo con MTBE (300 mL*3). La
20 capa orgánica combinada se lavó con solución acuosa saturada de NaHCO₃ y salmuera, y luego se secó sobre MgSO₄ y se filtró. Se eliminó el solvente y se destiló el petróleo crudo mediante destilación Kugelrohr (0.11 mbar, 120°C) para dar (1R,6S)-7,7-dimetil-4-metilenbiciclo[4.1.0]heptan-3-ol con una pureza de
25 85% como líquido incoloro (29.2 g, 160 mmol, rendimiento de

92%).

c. A una solución de (1R,6S)-7,7-dimetil-4-metilenbiciclo[4.1.0]heptan-3-ol (16.0 g, 85% en peso, 89 mmol) en tolueno (300 mL) se adicionó óxido de tris(trifenilsiloxi)vanadio (5.3 g, 5.4 mmol) a 10°C y se agitó a 110°C durante 6 h. Se adicionaron agua (50 mL) y MTBE (200 mL) y la mezcla se extrajo con MTBE (200 mL*3). La capa orgánica combinada se lavó con una solución acuosa saturada de NaHCO₃ (200 mL) y salmuera (200 mL), y se secó sobre MgSO₄ y se filtró. El solvente se eliminó y el aceite crudo resultante se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (heptano:MTBE=9:1) para dar ((1S,6R)-7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)metanol (12.1 g, 80 mmol, rendimiento: 89%) como un líquido incoloro.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 5.60-5.50 (m, 1H), 3.95 (s, 2H), 2.46-2.25 (m, 2H), 2.01-1.88 (m, 2H), 1.65 (s, 1H), 1.04 (s, 3H), 0.80-0.70 (m, 4H), 0.70-0.59 (m, 1H) ppm. RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 135.3, 121.7, 67.7, 28.3, 20.5, 20.4, 17.8, 17.1, 16.9, 13.3 ppm.

d. Una mezcla de ((1S,6R)-7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)metanol (12.0 g, 79 mmol), etanolato de sodio (8.4 g, 102 mmol) y MgSO₄ (10 g) en DCM (200 mL) se agitó a 10°C durante 10 minutos. Luego se adicionó lentamente una mezcla de clorocromato de piridinio (22.1 g, 102 mmol) y gel de sílice (30 g) y se agitó a temperatura ambiente durante 6 h. Se adicionó MTBE (200 mL) y la mezcla se filtró a través de una

columna corta de gel de sílice. Se eliminó el solvente y el
crudo resultante se purificó mediante cromatografía en gel de
sílice (heptano:MTBE=97:3) para dar (1S,6R)-7,7-
dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carbaldehído (8.6 g, 57 mmol,
5 rendimiento: 83%) como un líquido incoloro.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 9.40 (s, 1H), 6.72-6.71 (m, 1H),
2.77-2.18 (m, 4H), 1.07 (s, 3H), 0.83-0.70 (m, 5H) ppm. RMN ^{13}C
(101 MHz, CDCl_3) δ 194.1, 150.6, 139.9, 28.2, 22.5, 17.7, 17.6,
17.1, 16.6, 13.5 ppm.

10 GC/MS (EI): m/z (%): 150 (4) [M+], 135 (11), 121 (19),
107 (100), 91 (33), 79 (79).

e. A una mezcla de (1S,6R)-7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-
3-en-3-carbaldehído (25.0 g, 166 mmol), KH_2PO_4 (113 g, 832
mmol), 2-metilbut-2-eno (58.4 g, 832 mmol) y 2-metilpropan-2-
15 ol (61.7 g, 832 mmol) en agua (200 mL) se adicionó una solución
de clorito de sodio (45.2 g, 499 mmol) en agua (100 mL) a 10°C
y se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. Se adicionó
una solución saturada de NH_4Cl (300 mL). La mezcla se extrajo
con EA (100 mL*3). La capa orgánica combinada se lavó con
20 solución acuosa saturada de NaHCO_3 y salmuera y después se secó
sobre MgSO_4 y se filtró. Se eliminó el solvente y se purificó
el aceite crudo mediante cromatografía en gel de sílice
(heptano:MTBE=9:1) para dar ácido (1S,6R)-7,7-
dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carboxílico (25.2 g, 152
25 mmol, rendimiento: 91%) como un líquido incoloro.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.13–6.96 (m, 1H), 2.65–2.47 (m, 2H), 2.28–2.10 (m, 2H), 1.06 (s, 3H), 0.87–0.78 (m, 1H), 0.76–0.65 (m, 4H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 172.6, 140.9, 127.7, 28.2, 22.1, 18.7, 17.7, 17.6, 16.5, 13.4 ppm.

5 GC/MS (EI): m/z (%): 166 (16) [M+], 123 (87), 105 (52), 91 (32), 79 (100).

f. Una suspensión de ácido (1S,6R)-7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carboxílico (25.0 g, 150 mmol), 3-bromoprop-1-eno (27.3 g, 226 mmol) y carbonato de potasio (41.6 g, 301 mmol) en DMF (200 mL) se agitó a 80°C durante 6 h. Se adicionó EA (100 mL) y se filtró. El solvente se eliminó por evaporación rotatoria y el aceite crudo resultante se purificó por cromatografía en gel de sílice (heptano:MTBE=98:2) para dar (1S,6R)-7,7-dimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-carboxilato de alilo (26.6 g, 129 mmol, rendimiento: 86%) como un líquido incoloro.

20 RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 6.99–6.87 (m, 1H), 6.00–5.86 (m, 1H), 5.35–5.21 (m, 2H), 4.64–4.62 (m, 2H), 2.65–2.48 (m, 2H), 2.28–2.09 (m, 2H), 1.06 (s, 3H), 0.88–0.65 (m, 5H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 167.0, 138.5, 132.5, 128.2, 117.7, 64.9, 28.2, 21.8, 19.0, 17.7, 17.5, 16.5, 13.4 ppm.

GC/MS (EI): m/z (%): 206 (1) [M+], 191 (1), 165 (22), 123 (100), 105 (57), 91 (36), 79 (48).

25 Descripción del olor: verde, gálbano, metálico, graso.

Ejemplo 10: 1-(4,7,7-Trimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)pent-4-en-1-ona

a. A una solución de acetil careno (1-(4,7,7-trimetilbiciclo[4.1.0]hept-4-en-3-il)etan-1-ona, 10.0 g, 56 mmol) en tetrahidrofurano (200 mL) se adicionó DBU (25.6 g, 168 mmol) a temperatura ambiente y se agitó durante 12 h a temperatura ambiente. Se adicionó una solución de NH_4Cl (100 mL) y la mezcla se extrajo con MTBE (150 mL*3), y la capa orgánica combinada se secó sobre MgSO_4 . El solvente se eliminó y el aceite crudo se purificó por destilación. Se obtuvo 1-(4,7,7-trimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)etan-1-ona (1.7 g, 9,0 mmol, rendimiento de 16%) como un líquido incoloro.

b. A una solución de 1-(4,7,7-trimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)etan-1-ona (3.2 g, 18 mmol) en tetrahidrofurano (100 mL) se adicionó lentamente una solución de bis(trimetilsilil)amida de litio (4.0 mL, 20 mmol) a -20°C en 30 minutos y se agitó a -20°C durante otros 30 minutos bajo argón. Se adicionó 3-bromoprop-1-eno (2.1 g, 17 mmol) a 0°C y se agitó a temperatura ambiente durante 12 h. Se adicionó una solución de NH_4Cl saturado (100 mL) y la mezcla se extrajo con MTBE (100 mL*3), la capa orgánica combinada se secó sobre MgSO_4 . Se eliminó el solvente y se purificó el residuo mediante cromatografía en gel de sílice (PE:MTBE=96:4) para dar 1-(4,7,7-trimetilbiciclo[4.1.0]hept-3-en-3-il)pent-4-en-1-ona (0.31 g, 1.4 mmol, rendimiento: 8%) en forma de líquido

incoloro.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 5.88–5.78 (m, 1H), 5.10–4.89 (m, 2H), 2.66–2.30 (m, 6H), 2.20–1.94 (m, 2H), 1.73 (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 0.82–0.66 (m, 5H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 207.2, 137.5, 136.1, 131.7, 115.1, 40.8, 28.0, 27.9, 27.9, 21.9, 21.1, 17.9, 17.2, 17.0, 13.5 ppm. GC/MS (EI): m/z (%): 218 (64) [M+], 203 (42), 175 (32), 163 (67), 147 (74), 119 (100), 91 (87), 55 (96).

Descripción del olor: verde, gomoso, metálico, gálbano, aromático.

Ejemplo 11: Acorde de fragancia

Ingrediente	partes en peso
ALDEHYDE C 12 MNA (2-metilundecanal)	25
15 AMBROFIX™ (3A,6,6,9a-tetrametildodecahidronafto[2,1-b]furano)	5
BENCIL ACETONA (4-fenil-2-butanona)	15
Cristales puros de CUMARINA (2H-1-BENZOPIRAN-2-ONA)	5
DELTA DAMASCONA	3
20 DIHIDRO MIRCENOL (2,6-dimetil-7-octen-2-ol)	150
DIPROPILENGLICOL	48
GALBANONE 10 TM (1-(5,5-dimetilciclohex-1-en-1-il)pent-4-en-1-ona)	15
25 GERANIOL (3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol)	60

	HEDIONE™ (3-oxo-2-pentilciclopentanacetato de metilo)	85
	SALICILATO DE HEXILO	200
5	ISO E SUPER™ (2-acetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetra-methylnaftaleno)	86
	ISOEUGENOL (2-metoxi-4-propenilfenol)	5
	JAVANOL™ 1)	0.5
	LAVANDIN GROSSO OIL FRANCE ORPUR	20
10	LILIAL™ (2-metil-3-(4-(1,1-dimetiletil)fenil)propanal)	125
	SALICILATO DE METILO	1.5
	PEONILE™ (2-ciclohexiliden-2-fenilacetonitrilo)	60
	ACETATO DE FENIL ETILO	60
15	ÓXIDO DE ROSA (4-metil-2-(2-metil-1-propenil)tetrahidro-2H-pirano)	3
	TRICYCLAL (2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carbaldehído)	8
	UNDECAVERTOL (4-metil-3-decen-5-ol)	20
20		Total 1000

1) (1-metil-2-(1,2,2-trimetilbiciclo(3.1.0)-hex-3-ilmetil)ciclopropil)metanol

El acorde de fragancia anterior es un acorde clásico fresco y limpio, por ejemplo, adecuado para mezclarlo con un detergente líquido de alta resistencia para telas (HDL D, por

sus siglas en inglés). El acorde de fragancia se puede mezclar, por ejemplo, en aproximadamente 0.6% en peso o aproximadamente 0.8% en peso con la base HDLD.

Al reemplazar 15 partes de DPG por 15 partes de 1-(6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ona (por ejemplo, 1-((1S,5R)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)pent-4-en-1-ona, el rendimiento de la fragancia aumenta notablemente en uso, especialmente en la evaluación de la fase húmeda, con también un beneficio en la tela seca después de 24 horas. La adición del compuesto de la fórmula (I) proporciona un carácter clásico fresco y limpio de piña verde gálbano que combina muy bien con el acorde y se adapta muy bien a la expectativa fresca y limpia del consumidor.

15

20

25