

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0905520-7 A2**

(22) Data de Depósito: 16/12/2009

(43) Data da Publicação: 16/08/2011
(RPI 2119)



★ B R P I 0 9 0 5 5 2 0 A 2 ★

(51) *Int.Cl.:*

C07C 45/50 2006.01

B01J 31/00 2006.01

B01J 31/26 2006.01

B01J 31/16 2006.01

C07C 47/42 2006.01

(54) Título: **PROCESSO DE SÍNTESE DE ALDEÍDOS DERIVADOS DE MONOTERPENOS PARA-MENTÊNICOS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO, PRODUTO E USO**

(73) Titular(es): Universidade Federal de Minas Gerais

(72) Inventor(es): Camila Grossi Vieira, Eduardo Nicolau dos Santos, Elena Vitalievna Goussevskaia, José Gilberto da Silva

(57) Resumo: PROCESSO DE SÍNTESE DE ALDEÍDOS DERIVADOS DE MONOTERPENOS PARA-MENTÊNICOS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO, PRODUTO E USO. A presente invenção propõe um método de síntese de aldeídos derivados de monoterpênos para-mentênicos, α -terpineno, terpinoleno, γ -terpineno, através da reação de hidroformilação, na presença de precursores catalíticos de ródio e do ligante volumoso tris-(*o*-terc-butilfenil)fosfito, $P(O-o^tBuPh)_3$ em solventes aromáticos. O processo ora proposto permitiu excelentes rendimentos para os aldeídos derivados desses monoterpênos para-mentênicos. Obteve-se a conversão completa do α -terpineno em produtos hidroformilados, altas taxas de conversão e de seletividade para a hidroformilação do terpinoleno e γ -terpineno e a síntese de um ingrediente inédito de fragrância obtido pela hidroformilação da dupla ligação de maior impedimento estérico do γ -terpineno. Todos esses aldeídos apresentam agradáveis propriedades organolépticas e são substâncias de grande interesse para a indústria da química fina.



**“PROCESSO DE SÍNTESE DE ALDEÍDOS DERIVADOS DE
MONOTERPENOS *para*-MENTÊNICOS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE
HIDROFORMILAÇÃO, PRODUTO E USO”**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção propõe um novo processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos *para*-mentênicos, α -terpineno, terpinoleno e γ -terpineno, através da reação de hidroformilação, assim como a utilização dessas substâncias como componentes de fragrâncias. O aldeído derivado do γ -terpineno é um componente inédito de fragrância e, as demais substâncias
10 obtidas, já se encontram descritas na literatura.

 O processo ora proposto é realizado mediante a hidroformilação dos monoterpenos *para*-mentênicos, olefinas estericamente impedidas, na presença de precursores catalíticos de ródio e do ligante volumoso *tris*-(*o*-*terc*butilfenil)fosfito, $P(O-o^tBuPh)_3$, em solventes aromáticos. O aspecto
15 inovador desse processo consiste na síntese em alto rendimento dos aldeídos derivados dos monoterpenos *para*-mentênicos, α -terpineno, terpinoleno e γ -terpineno. Além disso, o aldeído obtido pela hidroformilação da dupla ligação de maior impedimento estérico do γ -terpineno é um ingrediente inédito de fragrância. Todas essas substâncias apresentam agradáveis aromas com
20 notas amadeiradas e podem ser incorporadas em composições de fragrâncias e perfumes sintéticos.

ESTADO DA TÉCNICA

 O sucesso da hidroformilação desses monoterpenos *para*-mentênicos pode ser atribuído às propriedades especiais do ligante $P(O-o^tBuPh)_3$. Esse
25 ligante é menos básico e apresenta um grande ângulo de cone de 175° , o que desfavorece a coordenação de um segundo ligante ao centro metálico. Consequentemente, a desativação do catalisador é inibida, diferentemente do que acontece quando são utilizados catalisadores de complexos de ródio modificados com ligantes menos volumosos (menores ângulos de cone) e mais
30 básicos, por exemplo, a trifenilfosfina - PPh_3 .

A obtenção de derivados funcionalizados a partir de monoterpenos de origem natural é de grande relevância, com aplicabilidade em cosméticos, fármacos, perfumes, fungicidas, como aromatizantes e flavorizantes, não limitantes, em química fina. Portanto, busca-se desenvolver novas tecnologias para a valorização das matérias-primas de origem natural, empregando processos mais competitivos que os atualmente utilizados e/ou propondo novas rotas de síntese de produtos com propriedades organolépticas interessantes. Essas olefinas de origem natural são bastante abundantes em países tropicais, como o Brasil, e são substratos de baixo custo, renováveis em curto período de tempo, o que os qualifica como matéria-prima atraente tanto do ponto de vista econômico quanto do ambiental.

Em uma busca realizada nos bancos de patentes, em relação às aplicações dos monoterpenos *para-mentênicos* e seus derivados, foram encontradas algumas patentes, que são mencionadas a seguir:

a) Uso de nitrilas *para-mentênicas* em perfumes ou como ingrediente aromático de desodorantes, xampus, detergentes, cosméticos, loções corporais, dentre outros. Essas nitrilas baseiam-se no esqueleto carbônico 1-metil-4-isopropilciclohexano e podem ser preparadas pela síntese-oxo (Menthene Nitriles and Use as Perfume Chemicals, **US 4336204**, 1982).

b) Fragrância aplicada na composição de produtos desodorizantes usados para o controle do mau cheiro em cozinhas, contendo pelo menos um dos quatro componentes seguintes: decil aldeído ou decana, alil amil glicolato, *cis*-3-hexenil acetato, óxido rosa, terpinoleno, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldeído (Fragrance Compositions that Reduce or Eliminate Malodor, Related Methods and Related Cleaning Compositions, **US 0183653**, 2006).

c) Produção de fragrâncias utilizadas em cosméticos à base de compostos terpenóides (terpenos e seus derivados oxigenados) e sais de ácido malônico. As substâncias terpenóides são responsáveis por 90% em peso da referida fragrância (Terpenoid Fragrance Components Stabilized with Malonic Acid, **US 0202689**, 2004).

d) Composição de desinfetante para inibição do crescimento de microorganismos, tendo como ingredientes ativos em sua formulação um sal de haleto de cetil piridínio e compostos terpênicos (monocíclicos, bicíclicos e acíclicos), bem como seus derivados oxigenados (aldeídos, álcoois, cetonas, e outros). Essa composição desinfetante pode ser utilizada na formulação de solução anti-séptica, loção, spray, pomada, e outras formas de medicamentos e desinfetantes (Disinfecting Compositions, **US 3595975**, 1971).

5 e) Método de produção de fungicidas baseados em compostos di-1-*para*-mentênicos, metabissulfitos, propionatos e sorbatos (Fungicides, **US 5057326**, 1991).

f) Mistura de solventes contendo monoterpenos (componente minoritário) e diterpenos (componente majoritário), que exhibe propriedades de solventes similares às dos monoterpenos; entretanto, a mistura proposta é menos inflamável (Terpenes-Based Solvents, **US 5847247**, 1998).

15 g) Fragrância composta por uma mistura de monoterpenos, que apresenta atividade repelente efetiva contra insetos, mais especificamente, baratas (Insect Repellents, **US 0213822**, 2004).

h) Preparação de um agente anti-inflamatório ou anti-irritante composto por 0,01-1% de γ -terpineno e fração de α -terpineno, usado no tratamento de distúrbios inflamatórios na composição de xampus, sabonetes líquidos, cremes, e outros (Topical Antinflammatory Preparations of γ -Terpinene, **US 0148907**, 2006).

Ainda, no estado da técnica, são encontrados alguns processos para a transformação dos monoterpenos *para*-mentênicos em seus respectivos aldeídos e métodos de hidroformilação de olefinas similares àquelas presentes no processo ora proposto, relatados a seguir:

i) Síntese da mistura contendo dois aldeídos derivados do α -terpineno, através da reação desse substrato e do gás de síntese (CO e H₂), na presença de complexos de ródio modificados com fosfinas terciárias, usados como catalisadores, temperatura entre 70 e 160°C e pressão entre 100 a 400 bar. A mistura aldeídica pode ser utilizada diretamente na composição de

perfumes (Mixture of Aldehydes Resulting from Hydroformylation of α -Terpinene, **US 4283561**, 1981).

j) Processo de preparação de aldeídos derivados de compostos monoterpênicos, monocíclicos ou bicíclicos, com pelo menos uma dupla
5 ligação, tais como limoneno, canfeno, β -pineno, α -terpineno, e outros, através da reação de hidroformilação, na presença de catalisadores de complexos de ródio e fosfinas terciárias, temperatura entre 70 e 160°C e pressão entre 100 a 400 bar. A mistura pode ser utilizada como fragrância (Production of Aldehydes, **US 4334100**, 1982).

10 k) Método de produção do aldeído derivado do terpinoleno na presença de complexos de ródio modificados por ligantes organofosforados, gás de síntese (CO e H₂), solvente orgânico, temperatura entre 100 a 180°C e pressão entre 15 a 35 MPa. Essa mesma patente descreve um segundo método de síntese do aldeído derivado do terpinoleno, mas empregando como
15 substrato de partida o limoneno. Nesse segundo método, a hidroformilação é realizada na temperatura entre 80 a 140°C, pressão entre 1 a 4 MPa, na presença de um sistema heterogêneo, usando uma solução aquosa com complexos de metais de transição do grupo VIII e ligantes fosforados, seguido pela separação da fase orgânica. O aldeído produzido pode ser utilizado como
20 fragrância e em perfumes (Production of Terpinolene Aldehyde for Use in Perfumes and Flavours Involves Reacting Terpinolene with Synthesis Gas at Elevated Temperature and Pressure in Presence of a Rhodium-Organophosphorus Complex, **PL 150119**, 1990).

l) Processo de preparação de aldeídos derivados de olefinas com
25 2 a 20 átomos de carbono (tais como, buteno, dicitlopentadieno, limoneno, terpineno, ácido oléico, dentre outros) com gás de síntese (CO e H₂), em sistema bifásico, com temperatura entre 20 e 160°C e pressão entre 0,1 e 10 MPa. A fase aquosa contém catalisadores de complexos de ródio modificados com fosfinas carboxiladas ou sulfonadas. O ultrassom é usado para a separação
30 das fases (Process for the Production of Aldehydes, **US 4616096**, 1986).

m) Síntese de aldeídos com alto rendimento a partir de olefinas internas, na presença de gás de síntese (CO e H₂), catalisadores de ródio

modificados por tricicloalquil fosfinas, ligantes altamente impedidos estericamente, sob condições brandas de reação (Rhodium Catalized Hydroformylation of Internal Olefins, **US 4625068**, 1986).

5 n) Método de preparação de aldeídos não lineares derivados de olefinas internas, em condições usuais de hidroformilação, utilizando catalisadores de complexos de ródio modificados com ligantes fosfitos monocíclicos (Hydroformylation Process, **US 4482749**, 1984).

10 No estado da arte são encontrados alguns métodos para a transformação de monoterpenos *para*-mentênicos em produtos de interesse da química fina e outros terpenos com estruturas semelhantes àquelas do processo ora proposto, citados a seguir. Entretanto, a maioria desses trabalhos não descreve a síntese dos aldeídos desejados com alto rendimento, não sendo, portanto, comparáveis com o método descrito na invenção ora proposta.

15 a) Hidroformilação do α -terpineno, sob condições brandas de reação, na presença de grande excesso de PPh_3 e complexos de ródio, com alta seletividade combinada para os dois aldeídos principais e estagnação da reação em 80% de conversão. Foi observada uma baixa reatividade do terpinoleno e γ -terpineno, em condições usuais de hidroformilação, utilizando catalisadores de complexos de ródio modificados com PPh_3 , (Barros, H.V.J.; da
20 Silva, J.G.; Guimarães, C.C.; dos Santos, E.N.; Gusevskaya, E.V.; *Organometallics*, **2008**, 27, 4523-4531).

b) Obtenção do aldeído derivado do terpinoleno, com baixo rendimento, na presença de complexos de ródio modificados com PPh_3 , gás de síntese (CO e H_2) na proporção equimolar, e benzeno como solvente
25 (Chalchat, J.C.; Garry, R.Ph.; Lecomte, E.; Michet, A.; *Flavour and Fragrance Journal*, **1991**, 6, 179-182).

c) Hidroformilação de olefinas estericamente impedidas, tais como 2-careno, 3-careno e α -pineno, com boa quimio e regiosseletividade para o aldeído principal, sob condições relativamente brandas de reação, usando
30 como catalisador complexos de ródio modificados com o ligante volumoso $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{-BuPh})_3$ (da Silva, J.G.; Barros, H.V.J.; Balanta, A.; Bolaños, A.; Novoa, M.L.;

Reyes, M.; Contreras, R.; Bayón, J.C.; Gusevskaya, E.V.; dos Santos, E.N.; *Applied Catalysis A: General*, **2007**, 326, 219-226).

- 5 d) Hidroformilação de olefinas pouco reativas em condições brandas de reação e na presença de catalisadores de ródio modificados com os fosfitos volumosos *tris*-(*o*-tercbutilfenil)fosfito e *tris*-(hexafluorisopropil)fosfito (Van Leeuwen, P.W.N.M.; Roobeek, C.F.; *Journal of Organometallics Chemistry*, **1983**, 258, 343-350).

PROBLEMAS DO ESTADO DA TÉCNICA

- 10 Ressalta-se que, em ambos os estados da técnica e da arte, não existem descrições sobre a obtenção dos aldeídos derivados dos monoterpenos *para*-mentênicos catalisada por complexos de ródio modificados por ligantes fosfitos. Também não há descrição da síntese do aldeído derivado da funcionalização da dupla ligação estericamente mais impedida do γ -terpineno (Estrutura 9 da **Figura 4**), obtido pelo método ora proposto. O ligante
- 15 PPh_3 é mais comumente empregado como ligante modificador de catalisadores de ródio, em reações de hidroformilação, por ser mais barato. Entretanto, apenas o α -terpineno, um monoterpeno com duplas ligações endocíclicas conjugadas, foi efetivamente hidroformilado pelo sistema catalítico Rh/PPh_3 , em condições brandas de reação, mas sem atingir uma conversão completa da
- 20 reação. Já o terpinoleno e o γ -terpineno, monoterpenos que apresentam uma dupla ligação endocíclica, apresentaram baixa reatividade na presença dos catalisadores de ródio modificados com PPh_3 e nas mesmas condições reacionais.

VANTAGENS DA TECNOLOGIA

- 25 Assim, os aspectos inovadores da presente invenção são:

(i) processo de obtenção de ingredientes de fragrâncias derivados dos monoterpenos *para*-mentênicos, mais especificamente, α -terpineno, terpinoleno e γ -terpineno, catalisado por complexos de ródio modificados pelo ligante volumoso, $\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{tBuPh})_3$;

(ii) síntese de um componente de fragrância inédito, aldeído de maior impedimento estérico derivado do γ -terpineno (Estrutura 9 da Figura 4);

(iii) utilização da catálise organometálica. Portanto, a síntese não envolve o emprego de reagentes em elevadas quantidades em relação ao substrato e não implica em custos elevados;

(iv) alta seletividade e alto rendimento do método;

(v) vantagem, em relação ao uso do ligante PPh_3 , em condições brandas, em que se obtém um melhor rendimento e seletividade dos produtos desejados em um menor intervalo de tempo de reação;

(vi) matéria-prima de origem natural abundante, renovável e de baixo custo.

LISTA DAS FIGURAS

A Figura 1 mostra as estruturas dos monoterpenos *para*-mentênicos: α -terpineno (1), terpinoleno (2) e γ -terpineno (3).

A Figura 2 mostra as transformações do α -terpineno (1) na reação de hidroformilação.

A Figura 3 mostra as transformações do terpinoleno (2) na reação de hidroformilação.

A Figura 4 mostra as transformações do γ -terpineno (3) na reação de hidroformilação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O elevado valor agregado dos derivados funcionalizados dos monoterpenos mostra o importante papel dos mesmos no setor da química fina. Alguns desses compostos não existem em quantidades significativas na natureza, sendo, assim, necessária a sua preparação por processos industriais. Dessa maneira, avanços nesse setor são de grande relevância prática.

A invenção ora descrita propõe um novo processo de síntese de aldeídos derivados dos monoterpenos *para*-mentênicos, α -terpineno, terpinoleno e γ -terpineno, e um ingrediente inédito de fragrância derivado do γ -terpineno (Estrutura 9 da Figura 4). As demais substâncias obtidas já se

encontram descritas na literatura. Os aromas agradáveis desses ingredientes os tornam potencialmente importantes para serem aplicados nas indústrias de fragrâncias, de perfumes e de cosméticos.

5 Dessa forma, foi desenvolvido um eficiente processo de síntese de aldeídos derivados dos monoterpenos *para*-mentênicos, α -terpineno, terpinoleno e γ -terpineno, e um novo ingrediente de fragrância derivado do γ -terpineno (Estrutura 9 da Figura 4).

10 Assim, os aldeídos derivados de monoterpenos *para*-mentênicos foram obtidos através da reação de hidroformilação, na presença de catalisadores de complexos de ródio modificados com o ligante volumoso, *tris*-(*o*-*terc*butilfenil)fosfito, $P(O-o^tBuPh)_3$, solvente orgânico e condições brandas de reação, com altos rendimentos.

O processo ora proposto pode ser melhor compreendido com os exemplos a seguir, não limitantes:

15 Exemplo 1

Em uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL, com amostrador para acompanhamento periódico da reação e agitação magnética constante, sob atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio, foi preparada uma solução contendo tolueno (15,0 mL), α -terpineno (3,0 mmol), $[Rh(COD)(OAc)]_2$ ($7,5 \times 10^{-6}$ a $3,0 \times 10^{-6}$ mol), $P(O-o^tBuPh)_3$ ($7,5 \times 10^{-5}$ a $1,8 \times 10^{-4}$ mol), com pressão
20 total de 80 atm ($CO/H_2=1/1$; $1/2$; $1/3$; $3/1$; $2/1$; $3/2$ ou $2/3$) e a 80°C. Após o término da reação, a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente e, posteriormente, despressurizada lentamente em capela com exaustor, para a retirada do CO/H_2 . A conversão do α -terpineno foi de 96%, em 7 horas de
25 reação, com seletividade combinada de 89% para os dois aldeídos formados (Estruturas 4 e 5 da Figura 2).

Exemplo 2

Em uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL, com amostrador para acompanhamento periódico da reação e agitação magnética constante,
30 sob atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio, foi preparada uma solução contendo tolueno (15,0 mL), terpinoleno (3,0 mmol), $[Rh(COD)(OMe)]_2$ ($7,5 \times$

10^{-6} a $3,0 \times 10^{-6}$ mol), $P(O-o^tBuPh)_3$ ($7,5 \times 10^{-5}$ a $1,8 \times 10^{-4}$ mol), com pressão total de 60 atm ($CO/H_2=1/1$; $1/2$; $1/3$; $3/1$; $2/1$; $3/2$ ou $2/3$) e a $80^\circ C$. Após o término da reação, a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente e, posteriormente, despressurizada lentamente em capela com exaustor, para a retirada do CO/H_2 . A conversão do terpinoleno foi de 95% em 18 horas de reação, com seletividade combinada de 90% para os produtos principais. O aldeído formado pela hidroformilação direta da dupla ligação do terpinoleno corresponde a 56% do balanço de massa e carga (Estrutura 6 da Figura 3). Os outros aldeídos formados são derivados da isomerização do terpinoleno em limoneno, α -terpineno e γ -terpineno, respectivamente (Estruturas 7a, 7b, 4 e 8 da Figura 3).

Exemplo 3

Em uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL, com amostrador para acompanhamento periódico da reação e agitação magnética constante, sob atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio, foi preparada uma solução contendo tolueno (15,0 mL), γ -terpineno (3,0 mmol), $[Rh(COD)(OMe)]_2$ ($7,5 \times 10^{-6}$ a $3,0 \times 10^{-6}$ mol), $P(O-o^tBuPh)_3$ ($7,5 \times 10^{-5}$ a $1,8 \times 10^{-4}$ mol), com pressão total de 80 atm ($CO/H_2=1/1$; $1/2$; $1/3$; $3/1$; $2/1$; $3/2$ ou $2/3$) a $80^\circ C$. Após o término da reação, a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente e, posteriormente, despressurizada lentamente em capela, com exaustor, para a retirada do CO/H_2 . A conversão do γ -terpineno foi de 93% em 32 horas de reação, com seletividade combinada de 76% para os produtos principais, sendo dois deles os aldeídos formados pela hidroformilação direta da dupla ligação de maior e menor impedimento estérico do γ -terpineno e o outro aldeído derivado da isomerização do γ -terpineno em α -terpineno (Estruturas 8, 9 e 4 da Figura 4, respectivamente). O aldeído formado pela hidroformilação da dupla ligação, estericamente mais impedida, do γ -terpineno é um produto inédito de fragrância (Estrutura 9 da Figura 4). Os dados de CG-EM deste aldeído são:

6-isopropil-3-metilciclohex-3-eno-1-carbaldeído (óleo amarelo): EM (m/z /rel.int.): 166/8 (M^+); 137/34 ($M^+ -CHO$); 135/53; 107/71; 105/24; 95/48; 93/100; 91/45; 81/55; 79/27; 77/30; 67/37; 55/19.

Até o presente momento, os resultados obtidos através do método de síntese ora proposto são os melhores da hidroformilação dos monoterpenos *para*-mentênicos, α -terpineno, terpinoleno e γ -terpineno. É a primeira vez que se obtém a conversão completa do α -terpineno em seus produtos

5 hidroformilados, uma alta taxa de conversão e seletividade dos produtos desejados do terpinoleno e γ -terpineno e a síntese do novo componente de fragrância derivado da hidroformilação direta da dupla ligação estericamente mais impedida do γ -terpineno (Estrutura 9 da **Figura 4**). Todos esses aldeídos

10 obtidos pelo processo de produção, ora descrito, apresentam aromas agradáveis e são substâncias de grande interesse da indústria da química fina.

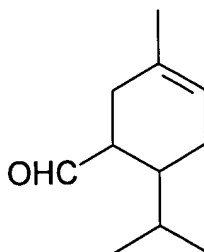
REIVINDICAÇÕES

1. **Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos *para-*mentênicos através da reação de hidroformilação**, caracterizado pela obtenção dos aldeídos através de reação de hidroformilação, na presença de catalisadores de complexos de ródio modificados com o ligante volumoso *tris*-(*o*-*terc*butilfenil)fosfito, $P(O-o^tBuPh)_3$, solvente orgânico e condições brandas de reação.
2. **Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos *para-*mentênicos através da reação de hidroformilação**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela utilização de monoterpenos *para-*mentênicos com concentração entre 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹.
3. **Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos *para-*mentênicos através da reação de hidroformilação**, de acordo com as reivindicações 1e 2, caracterizado pela utilização de catalisadores de complexos de ródio compreender a razão [substrato]/[Rh] entre 200 e 500.
4. **Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos *para-*mentênicos através da reação de hidroformilação**, de acordo com as reivindicação 3, caracterizado pelos catalisadores de complexos de ródio serem preferencialmente $[Rh(COD)(OMe)]_2$ ou $[Rh(COD)(OAc)]_2$.
5. **Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos *para-*mentênicos através da reação de hidroformilação**, de acordo com as reivindicação 1 a 4, caracterizado pela utilização do ligante volumoso *tris*-(*o*-*terc*butilfenil)fosfito, $P(O-o^tBuPh)_3$ compreender a razão [Rh]/[fosfito] entre 10 e 60.
6. **Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos *para-*mentênicos através da reação de hidroformilação**, de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado pela utilização da pressão total entre 40 e 100 atm e razão molar $CO/H_2 = 1/1; 1/2; 1/3; 3/1; 2/1; 3/2$ ou $2/3$.
7. **Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos *para-*mentênicos através da reação de hidroformilação**, de acordo com as

reivindicações 1 a 6, caracterizado pela utilização da temperatura entre 60 e 100°C.

- 5 8. **Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos *para*-mentênicos através da reação de hidroformilação**, de acordo com as reivindicações 1 a 7, caracterizado pela utilização de solventes aromáticos, selecionados do grupo compreendendo tolueno, benzeno.

9. **Aldeídos derivados de monoterpenos *para*-mentênicos através da reação de hidroformilação**, caracterizado por apresentar a seguinte fórmula estrutural:



10

10. **Aldeídos derivados de monoterpenos *para*-mentênicos através da reação de hidroformilação**, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por serem utilizados em formulações de fragrâncias, perfumes sintéticos, cosméticos, produtos de higiene pessoal, desodorizador de ar.

15

11. **Aldeídos derivados de monoterpenos *para*-mentênicos através da reação de hidroformilação**, de acordo com a reivindicação 9 e 10, caracterizado por apresentarem potencial aplicação como flavorizante e aromatizante em alimentos.

20

FIGURAS

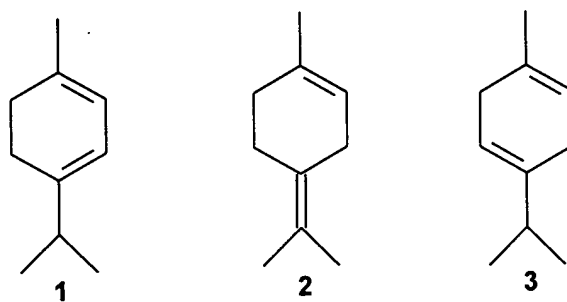


Figura 1

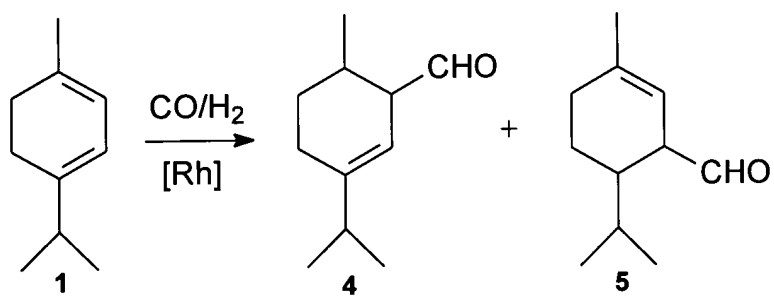


Figura 2

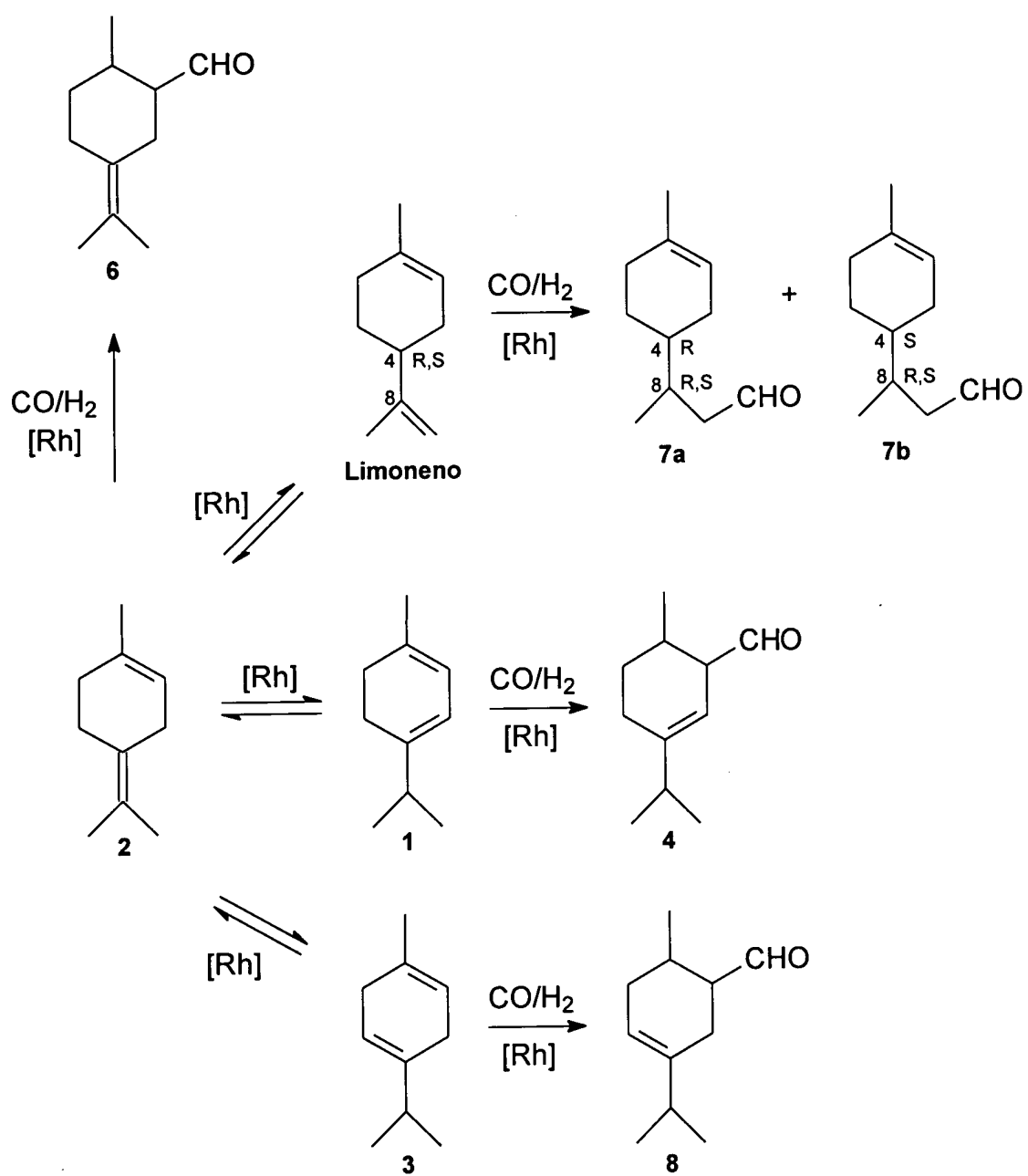


Figura 3

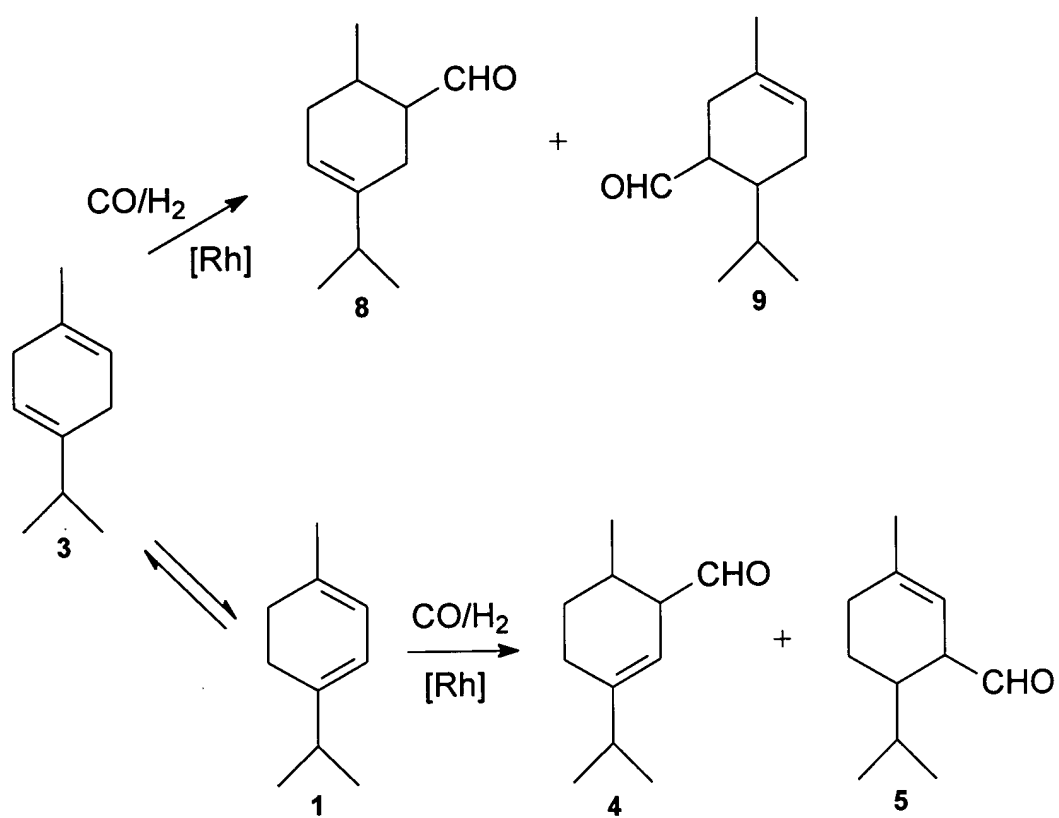


Figura 4

P. 0705520-7

RESUMO**“PROCESSO DE SÍNTESE DE ALDEÍDOS DERIVADOS DE
MONOTERPENOS *para*-MENTÊNICOS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE
HIDROFORMILAÇÃO, PRODUTO E USO”**

5 A presente invenção propõe um método de síntese de aldeídos
derivados de monoterpenos *para*-mentênicos, α -terpineno, terpinoleno, γ -
terpineno, através da reação de hidroformilação, na presença de precursores
catalíticos de ródio e do ligante volumoso *tris*-(*o*-tercbutilfenil)fosfito, $P(O-o-$
 $tBuPh)_3$, em solventes aromáticos. O processo ora proposto permitiu excelentes
10 rendimentos para os aldeídos derivados desses monoterpenos *para*-
mentênicos. Obteve-se a conversão completa do α -terpineno em produtos
hidroformilados, altas taxas de conversão e de seletividade para a
hidroformilação do terpinoleno e γ -terpineno e a síntese de um ingrediente
inédito de fragrância obtido pela hidroformilação da dupla ligação de maior
15 impedimento estérico do γ -terpineno. Todos esses aldeídos apresentam
agradáveis propriedades organolépticas e são substâncias de grande interesse
para a indústria da química fina.