

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

(11) PI 0214515-4 B1



* B R P I O 2 1 4 5 1 5 B 1 *

(22) Data do Depósito: 11/12/2002

(45) Data de Concessão: 22/03/2016
(RPI 2359)

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE PERFUME OU ARTIGO PERFUMADO, MÉTODO PARA MELHORAR, INTENSIFICAR OU MODIFICAR O ODOR DE UM ARTIGO PERFUMADO OU COMPOSIÇÃO DE PERFUME, MÉTODO PARA PERFUMAR UMA SUPERFÍCIE, MÉTODO PARA INTENSIFICAR OU PROLONGAR O EFEITO DE DIFUSÃO DE UM INGREDIENTE ODORÍFERO SOBRE UMA SUPERFÍCIE, E, COMPOSTO

(51) Int.Cl.: A61K 7/46; C07C 69/78; C07C 69/83; C07C 229/60; C07C 309/73; C07C 217/08; C07C 323/22

(30) Prioridade Unionista: 13/12/2001 IB PCT/IB01/02520

(73) Titular(es): FIRMENICH S.A.

(72) Inventor(es): CHARLES FEHR, ARNAUD STRUILLOU, JOSÉ GALINDO

“COMPOSIÇÃO DE PERFUME OU ARTIGO PERFUMADO, MÉTODO PARA MELHORAR, INTENSIFICAR OU MODIFICAR O ODOR DE UM ARTIGO PERFUMADO OU COMPOSIÇÃO DE PERFUME, MÉTODO PARA PERFUMAR UMA SUPERFÍCIE, MÉTODO PARA INTENSIFICAR 5 OU PROLONGAR O EFEITO DE DIFUSÃO DE UM INGREDIENTE ODORÍFERO SOBRE UMA SUPERFÍCIE, E, COMPOSTO”

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção diz respeito ao campo de perfumarias. Mais particularmente, diz respeito a compostos que compreendem pelo menos 10 uma porção β -oxi ou β -tio carbonila capaz de liberar uma molécula ativa tal como, por exemplo, uma cetona α,β -insaturada, aldeído ou éster carboxílico. A presente invenção diz respeito também ao uso de ditos compostos em perfumaria assim como as composições de perfume ou artigos perfumados compreendendo os compostos da invenção.

TÉCNICA ANTERIOR

A indústria de perfume possui um interesse particular para compostos que são capazes de prolongar o efeito dos ingredientes ativos por um certo período de tempo, por exemplo, de modo a superar os problemas encontrados quando se usa ingredientes de perfume que são demasiados 20 voláteis ou possuem uma substantividade fraca. Estes compostos podem ser usados em várias aplicações, como por exemplo, na perfumaria fina ou funcional. A lavagem de têxteis é um campo particular em que existe uma constante pesquisa para permitir o efeito das substâncias ativas, em particular perfumes, ser eficaz por um certo período de tempo após a lavagem e 25 secagem. Realmente, muitas substâncias tendo fragrâncias que são particularmente adequadas para este tipo de aplicação são, de fato, conhecidas por faltar tenacidade na lavagem de roupa, ou não permanecem na lavagem de roupa quando enxaguada, com o resultado de que seu efeito de perfume é experimentado apenas brevemente e não muito intensamente. Dada a

importância deste tipo de aplicação na indústria de perfumes, pesquisas neste campo têm sido mantidas, em particular com o auxílio de novas verificações e soluções mais eficazes para os problemas anteriormente mencionados.

Entre os compostos da presente invenção alguns são conhecidos da técnica anterior. Ditos compostos são 3-(fenilmetóxi)-1-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)-1-butanona (por Fehr C et al. em Helv. Chim. Acta (1992), 75, 1023), 4-(fenilsulfonila)-4-(2,6,6-trimetil-1,3-cicloexadien-1-ila)-2-butanona (por Torii S. et al. em Bull. Chem. Soc. Jpn. (1978), 51, 949), 4-(feniltio)-4-(2,6,6-trimetil-1-cicloexen-1-ila)-2-butanona (por Kuwajima I. et al em Synthesis (1976), 602), 4-(fenilsulfonila)-4-(2,6,6-trimetil-1 or 2-cicloexen-1-ila)-2-butanona (por Torii S. et al. em Chem. Lett. (1975), 479), 2-metil-5-(1-metiletenila)-3-[(4-metilfenila)sulfonila]-cicloexanona (por Sayed A. et al. em Curr. Sci. (1999), 77, 818), 2-metil-5-(1-metiletenila)-3-(fenilmetóxi)-cicloexanona (por Hareau G. et al. em J. Am. Chem. Soc. (1999), 121, 3640), 2-metil-5-(1-metiletenila)-3-(octiltio)-cicloexanona (por Niyazymbetov M. et al. em Tetrahedron Lett. (1994), 35, 3037), 3,3'-tiobis[2-metil-5-(1-metiletenila)-cicloexanona (Hargreaves M et al. em Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem. (1978), 33B, 1535), 2-metil-5-(1-metiletenila)-3-(feniltio)-cicloexanona e seus isômeros óticos (por exemplo, por Bakuzis P et al. em J. Org. Chem. (1981), 46, 235), 4-(fenilsulfonila)-4-(2,5,6,6-tetrametil-1 ou 2-cicloexen-1-ila)-2-butanona e seus isômeros óticos (por Torii S. et al. em J. Org. Chem. (1980), 45, 16), beta-[(4-metilfenila)tio]-benzenopropanal (por Manickam G.. et al. em Tetrahedron (1999), 55, 2721), beta-[4-(trifluorometila)fenóxi]-benzenopropanal (em ES 2103680), beta(fenilsulfonila)-benzenopropanal (por Vidal J. et al. em Tetrahedron Lett. (1986), 27, 3733), beta-(fenilmetóxi)-benzenopropanal (por Brickmann K. et al. em Chem. Ber. (1993), 126, 1227), beta-[[[3,5-bis(1,1-dimetiletila)-4-hidroxifenila]metila]tio]-benzenopropanal (em EP 140298), beta-[(4-bromo-3-metilfenila)tiol]-benzenopropanal (por Loiseau P. et al. em Pharm. Acta

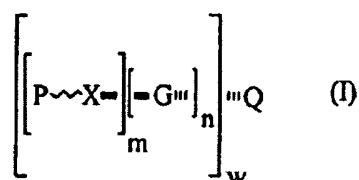
Helv. (1983), 58, 115), beta-[(4-clorofenila)tio]benzenopropanal (em FR 2509725), beta-[(4-metilfenila)sulfonila]-benzenopropanal (em WO 00/000198), e beta-(feniltio)-benzenopropanal (por exemplo, por Tilak B. et al. em Indian J. Chem. (1969), 7, 191).

No entanto, todos os compostos mencionados acima têm sido usados como intermediários sintéticos e não como ingredientes de perfume. Além do mais, nos documentos mencionados mais acima, não existe nenhuma menção ou sugestão do uso potencial de ditos compostos como ingredientes de perfume e mais especificamente do uso de ditos compostos para controlar a liberação de moléculas ativas, por exemplo, odoríferas.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Verificou-se, surpreendentemente, a existência de compostos sustentados monoméricos, oligoméricos ou mesmo poliméricos compreendendo pelo menos uma porção β -oxi ou β -tio carbonila capaz de liberar uma molécula ativa, isto é, uma enoma. Como “molécula ativa” destinamos aqui qualquer molécula capaz de provocar um benefício ou efeito de odor em seu ambiente circundante, e em particular uma molécula odorífera, isto é, um ingrediente de perfume, tal como uma cetona α,β -insaturada, aldeído ou éster carboxílico.

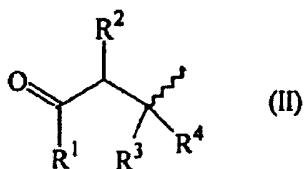
Os compostos da presente invenção são de fórmula



em que:

- a) w representa um número inteiro de 1 a 10.000;
- b) n representa 1 ou 0;
- c) m representa um número inteiro de 1 a 4;
- d) P representa um átomo de hidrogênio ou um radical

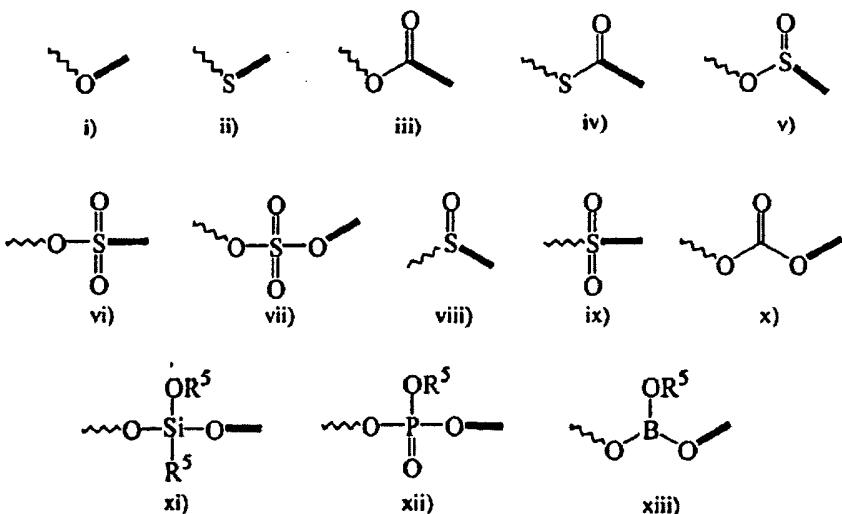
suscetível de gerar uma cetona α,β -insaturada, aldeído ou éster carboxílico odorífero e é representado pela fórmula



em que a linha ondulada indica a localização da ligação entre dito P e X;

5 R¹ representa um átomo de hidrogênio, um radical de alcóxi C₁ a C₆ ou um radical de alquila, alquenila ou alcadienila linear, cíclico ou ramificado C₁ a C₁₅, possivelmente substituído com grupos de alquila C₁ a C₄; e
10 R², R³ e R⁴ representam um átomo de hidrogênio, um anel aromático ou um radical de alquila, alquenila ou alcadienila linear, cíclico ou ramificado C₁ a C₁₅, possivelmente substituído com grupos de alquila C₁ a C₄; ou dois, ou três, dos grupos de R¹ a R⁴ são ligados juntos para formar um anel saturado ou insaturado tendo de 6 a 20 átomos de carbono e incluindo o átomo de carbono ao qual ditos grupos de R¹, R², R³ ou R⁴ são ligados, este anel sendo possivelmente substituído com grupos de alquila ou alquenila lineares, ramificados ou cíclicos C₁ a C₈; e com a condição de que pelo menos 15 um dos grupos de P é da fórmula (II) como mais acima definido;

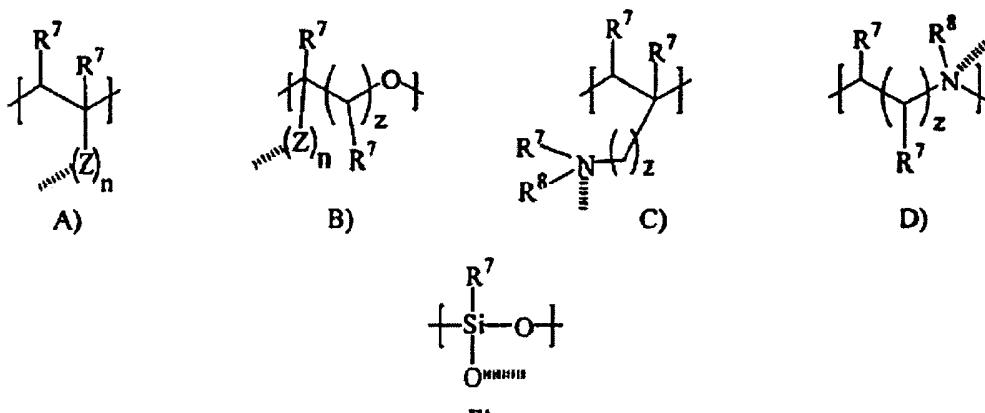
e) X representa um grupo funcional selecionado do grupo consistindo das fórmulas de i) a xiii):



em cujas fórmulas as linhas onduladas são como anteriormente definidas e as linhas em negrito indicam a localização da ligação entre ditos X e G, e R⁵ representa um átomo de hidrogênio, um grupo de alquila ou um grupo de arila saturado ou insaturado C₁ a C₂₂, possivelmente substituído com grupos de alquila ou alcóxi C₁ a C₆ ou átomos de halogênio; e com a condição de que X não pode existir quando P representa um átomo de hidrogênio;

5 f) G representa um radical multivalente (com uma valência de m + 1) derivado de um radical de arila, possivelmente substituído, ou um radical hidrocarboneto de alquila, alquenila, alcadienila ou alquilbenzeno 10 cíclico linear, ou ramificado divalente tendo de 6 a 22 átomos de carbono, ou um radical hidrocarboneto de alquila, alquenila, alcadienila ou alquilbenzeno cíclico linear, ou ramificado tri-, tetra- ou pentavalente tendo de 1 a 22 átomos de carbono, dito radical hidrocarboneto sendo possivelmente substituído e contendo de 1 a 10 grupos funcionais selecionados do grupo 15 consistindo de éter, éster, cetona, amina, aminas quaternárias e amidas; possivelmente substituintes de G são átomos de halogênio, grupos NO₂, OR⁶, NR⁶₂, COOR⁶ ou R⁶, R⁶ representando um grupo de alquila ou alquenila C₁ a C₅; e

20 g) Q representa um átomo de hidrogênio (em cujo caso w = 1 e n = 1), ou representa um grupo [[P-X]_m[G]_n] em que P, X, G, n e m são como definidos anteriormente (em cujo caso w = 1), ou um dendrímero selecionado 25 do grupo consistindo dos dendrimeros de polialquilamina, dendrimeros de aminoácido (por exemplo, lisina), dendrimeros de amino/éter misturados e dendrimeros de amino/amida misturados, ou um polissacarídeo selecionado do grupo consistindo de celulose, ciclodextrinas e amidos, ou um polímero de silício quaternizado catiônico, tal como o Abilquat® (origem: Goldsmith, USA), ou ainda uma cadeia principal polimérica derivada de uma unidade monomérica selecionada do grupo consistindo das fórmulas de A) a E) e suas misturas:



em cujas fórmulas as linhas tracejadas indicam a localização da ligação entre dita unidade monomérica e G;

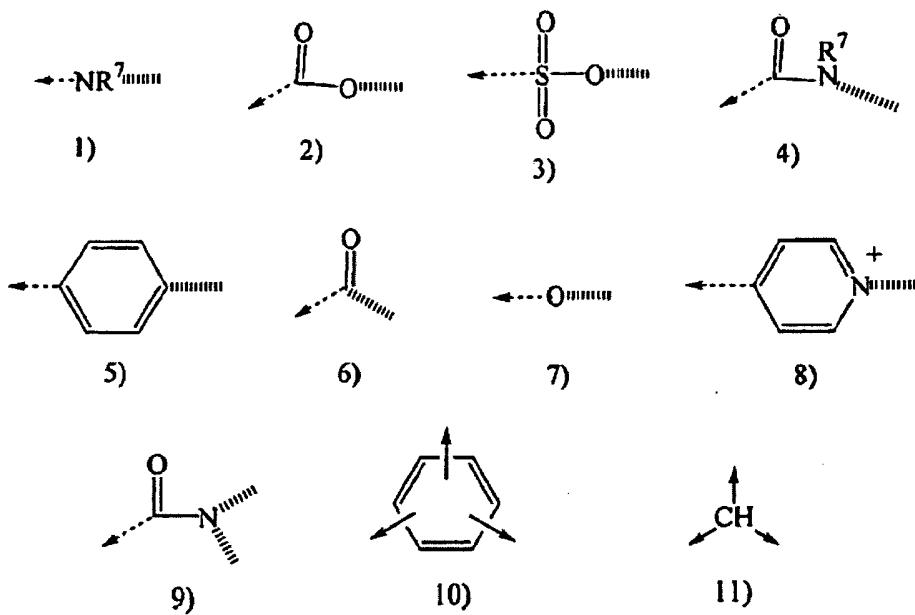
z representa um número inteiro de 1 a 5;

n é definido como anteriormente;

5 R⁷ representa, simultânea ou independentemente, um átomo de hidrogênio, um grupo de alquila ou alquenila C₁-C₅, um grupo de polialquilenoglicol C₄-C₂₀ ou um grupo aromático;

R^8 representa, simultânea ou independentemente, um átomo de hidrogênio ou oxigênio, uma alquila C_1-C_5 ou glicol ou não existe; e

10 Z representa um grupo funcional selecionado do grupo
consistindo das fórmulas de 1) a 8), das unidades de ramificação das fórmulas
de 9) a 11), e misturas destas:

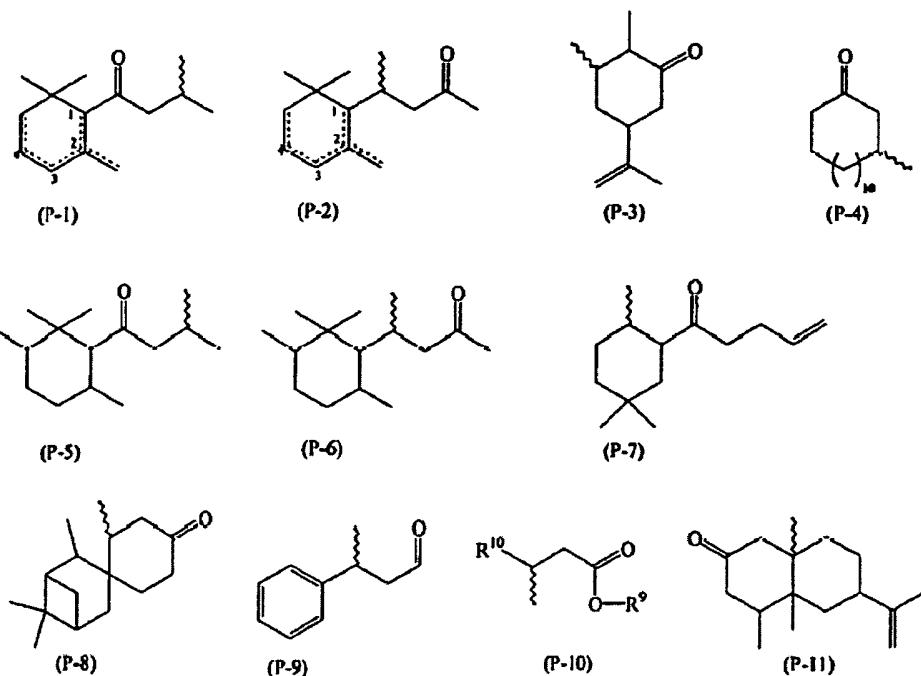


em cujas fórmulas as linhas tracejadas são definidas como anteriormente, as setas pontilhadas indicam a localização da ligação entre dito Z e a parte remanescente da unidade monomérica e as setas indicam a localização da ligação entre dito Z e ou G ou a parte remanescente da unidade monomérica, R⁷ sendo como definido anteriormente; e com a condição de que Z não representa um grupo de fórmula 1), 3) e 7) se a unidade monomérica for de fórmula B).

Como “cetona α,β-insaturada, aldeído ou éster carboxílico odorífero”, expressão usada na definição de P, referimo-nos aqui a uma cetona α,β-insaturada, aldeído ou éster carboxílico que é reconhecido por uma pessoa qualificada na técnica como sendo usado em perfumaria como ingrediente de perfume. Em geral, dito cetona α,β-insaturada, aldeído ou éster carboxílico odorífero é um composto tendo de 8 a 20 átomos de carbono, ou ainda preferivelmente entre 10 e 15 átomos de carbono.

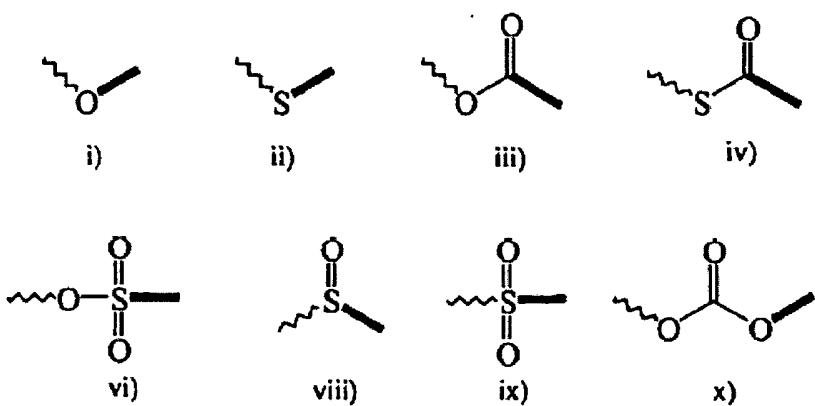
Os compostos preferidos de fórmula (I) são aqueles em que:

15 a) w representa um número inteiro de 1 a 10.000;
 b) n representa 1 ou 0;
 c) m representa 1 ou 2;
 d) P representa um átomo de hidrogênio ou um radical das fórmulas de (P-1) a (P-11), na forma de qualquer um de seus isômeros:



em cujas fórmulas as linhas onduladas têm o significado indicado acima e as linhas pontilhadas representam uma ligação única ou dupla, R^9 indicando um grupo de metila ou etila e R^{10} representando um grupo de alquila, alquenila ou alcadienila linear ou ramificado C₆ a C₉; e com a condição de que pelo menos um dos grupos de P é das fórmulas de (P-1) a (P-11) como definido mais acima;

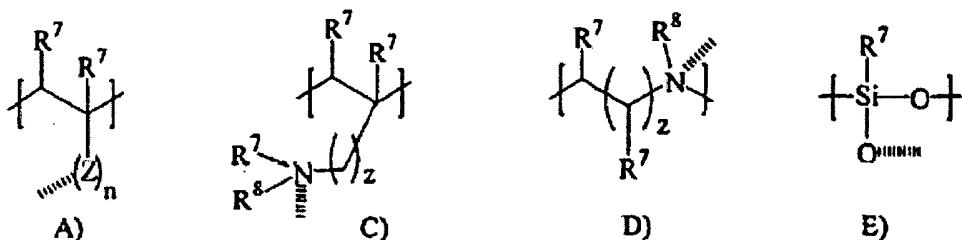
e) X representa um grupo funcional selecionado do grupo consistindo das fórmulas



em cujas fórmulas as linhas em negrito e onduladas têm os significados indicados acima; e com a condição de que X pode não existir quando P representa um átomo de hidrogênio;

f) G representa um radical bivalente ou trivalente derivado de um radical de arila, possivelmente substituído, ou um radical hidrocarboneto de alquila, alquenila, alcadienila ou alquilbenzeno cíclico linear, ou ramificado divalente tendo de 8 a 22 átomos de carbono, ou um radical hidrocarboneto de alquila ou alquenila cíclico linear, ou ramificado trivalente tendo de 1 a 22 átomos de carbono, dito radical hidrocarboneto sendo possivelmente substituído e contendo de 1 a 5 grupos funcionais selecionados do grupo consistindo de éter, éster, cetona, amina, aminas quaternárias e amidas; possivelmente substituintes de G são átomos de halogênio, grupos $=NO_2$, OR^6 , NR^6_2 , $COOR^6$ ou R^6 , R^6 representando um grupo de alquila ou alquenila C₁ a C₁₅; e

g) Q representa um átomo de hidrogênio (em cujo caso w = 1 e n = 1), ou representa um grupo $[[P-X]_m[G]_n]$ em que P, X, G, n e m são como definidos mais acima (em cujo caso w = 1), ou uma cadeia principal polimérica derivada de uma unidade monomérica selecionada do grupo consistindo das fórmulas de A), C), D), E) e suas misturas:



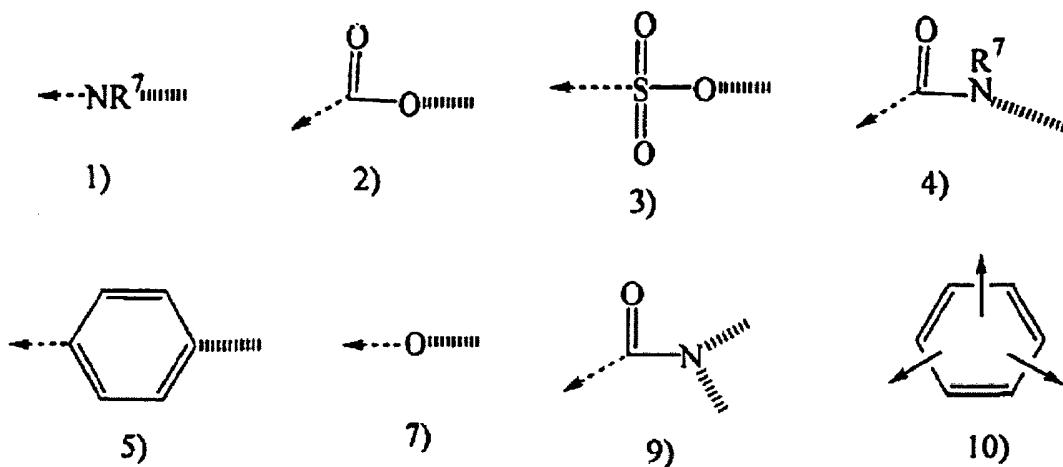
em cujas fórmulas as linhas tracejadas, z e n, são como definidas anteriormente;

R⁷ representa, simultânea ou independentemente, um átomo de hidrogênio, um grupo de alquila C₁-C₁₀ ou um grupo de polialquilenoglicol C₄-C₁₄;

R⁸ representa, simultânea ou independentemente, um átomo de hidrogênio ou oxigênio, uma alquila C₁-C₄ ou glicol ou não existe; e

Z representa um grupo funcional selecionado dos grupos

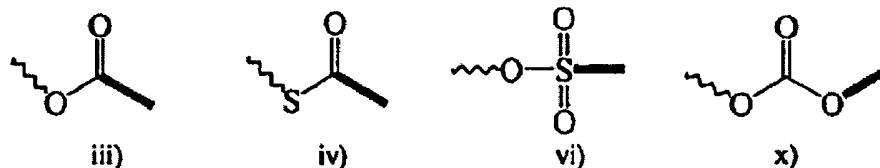
consistindo das fórmulas de 1) a 5), 7), das unidades de ramificação das fórmulas de 9) e 10), e misturas destas:



em cujas fórmulas as linhas tracejadas, as setas pontilhadas e as setas são definidas como anteriormente, R^7 sendo como definido mais acima.

Em uma modalidade mais preferida da invenção os compostos de fórmula (I) são aqueles em que:

- a) w representa um número inteiro de 1 a 10.000;
- b) n representa 1 ou 0;
- c) m representa 1 ou 2;
- 10 d) P representa um radical das fórmulas de (P-1) a (P-11), como anteriormente definidas;
- e) X representa um grupo funcional selecionado do grupo consistindo das fórmulas

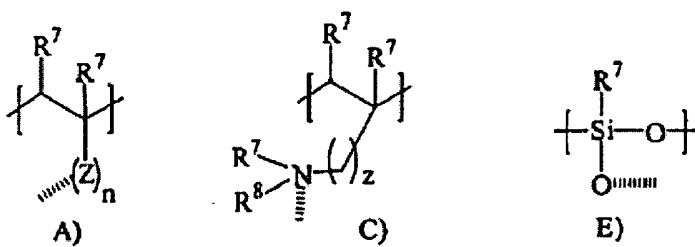


15 em cujas fórmulas as linhas em negrito e onduladas são definidas como anteriormente;

- f) G representa um radical bivalente ou trivalente derivado de

um radical de arila, possivelmente substituído, ou um radical hidrocarboneto de alquila, alquenila, alcadienila ou alquilbenzeno linear ou ramificado tendo de 8 a 22 átomos de carbono, dito radical hidrocarboneto sendo possivelmente substituído e contendo de 1 a 5 grupos funcionais selecionados do grupo consistindo de éter, cetona e amina; possíveis substituintes dos grupos de G são átomos de halogênio, grupos NO_2 , OR^6 , NR^6_2 , COOR^6 ou R^6 , R^6 representando um grupo de alquila ou alquenila C₁ a C₆; e

g) Q representa um átomo de hidrogênio (em cujo caso w = 1 e n = 1), ou representa um grupo $[(\text{P}-\text{X})_m(\text{G})_n]$ em que P, X, G, n e m são como definidos mais acima (em cujo caso w = 1), ou uma cadeia principal polimérica derivada de uma unidade monomérica selecionada do grupo consistindo das fórmulas de A), C), E) e suas misturas:

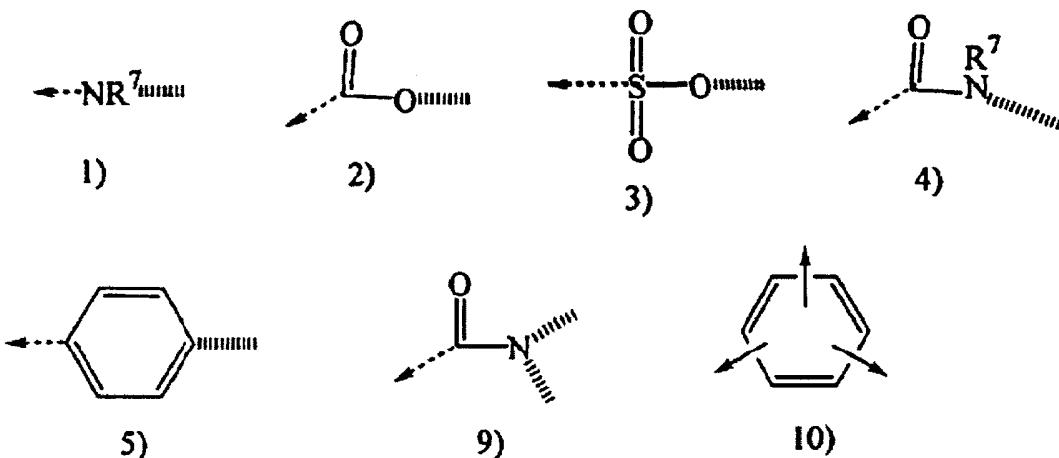


em cujas fórmulas as linhas tracejadas, z e n, são como definidas anteriormente;

R⁷ representa, simultânea ou independentemente, um átomo de hidrogênio, um grupo de alquila C₁-C₅ ou um grupo de polialquilenoglicol C₄-C₁₀;

R⁸ representa, simultânea ou independentemente, um átomo de hidrogênio ou oxigênio, uma alquila C₁-C₄ ou glicol ou não existe; e

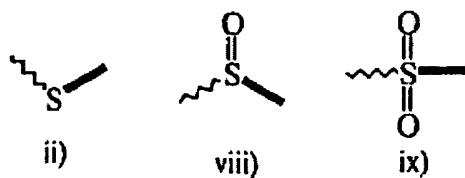
Z representa um grupo funcional selecionado dos grupos consistindo das fórmulas de 1) a 5), das unidades de ramificação das fórmulas de 9) e 10), e misturas destas:



em cujas fórmulas as linhas tracejadas, as setas pontilhadas e as setas são definidas como anteriormente, R^7 sendo como definido mais acima.

Alternativamente, em dita modalidade mais preferida da 5 invenção, m representa 2, X representa um grupo funcional de fórmula iii), como anteriormente definido, e G representa um radical hidrocarboneto de alquila ou alquenila linear ou ramificado trivalente tendo de 1 a 7 átomos de carbono, dito radical hidrocarboneto possivelmente contendo de 1 a 5 grupos funcionais selecionados do grupo consistindo de éter, cetona e amina.

10 Em uma outra alternativa de dita modalidade mais preferida da invenção, m representa 1 ou 2, X representa um grupo funcional selecionado do grupo consistindo das fórmulas



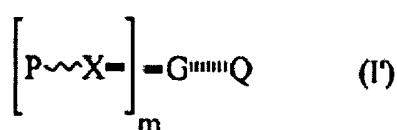
em cujas fórmulas as linhas em negrito ou onduladas são definidas como anteriormente; e

15 G representa um radical bivalente derivado de um radical hidrocarboneto de alquila ou alquenila linear ou ramificado tendo de 8 a 20 átomos de carbono, dito radical hidrocarboneto sendo possivelmente substituído e contendo de 1 a 5 grupos funcionais selecionados do grupo

consistindo de éter, cetona e amina; possíveis substituintes dos grupo de G são átomos de halogênio, grupos NO_2 , OR^6 , NR^6_2 , COOR^6 ou R^6 , R^6 representando um grupo de alquila ou alquenila C₁ a C₆.

5 Fica entendido que enquanto m ou w na fórmula (I) representa um número inteiro maior do que 1, então cada um dos vários P pode ser idêntico ou diferente, assim como cada um do X ou G.

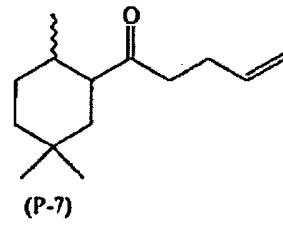
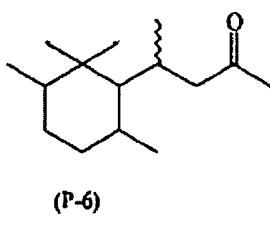
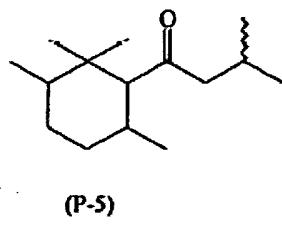
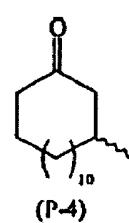
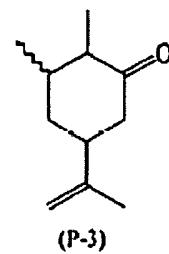
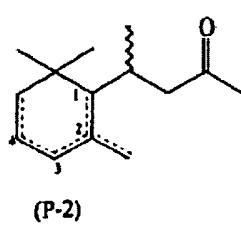
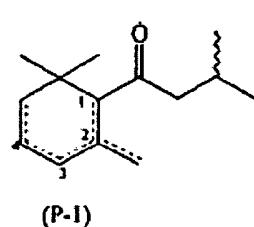
Uma modalidade ainda mais preferida da presente invenção é representada pelo composto de fórmula (I'):



em que m representa 1 ou 2;

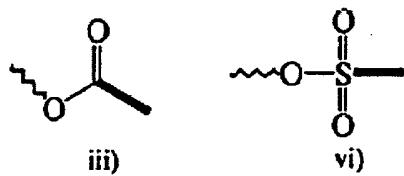
10 Q representa um átomo de hidrogênio;

P representa um radical das fórmulas de (P-1) a (P-7), na forma de qualquer um de seus isômeros:



em cujas fórmulas as linhas onduladas e as linhas pontilhadas são como definidas anteriormente;

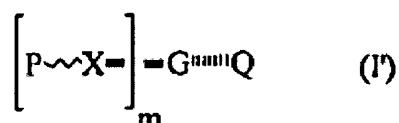
15 X representa um grupo funcional selecionado do grupo consistindo das fórmulas



em cujas fórmulas as linhas em negrito ou onduladas são definidas como anteriormente; e

G representa um radical de areno bivalente ou trivalente, possivelmente substituído com átomos de halogênio, NO_2 , OR^6 , NR_2^6 , 5 COOR^6 e grupos de R^6 , R^6 representando um grupo de alquila ou alquenila C_1 a C_6 .

Alternativamente, ditos compostos de fórmula (I') são aqueles em que:

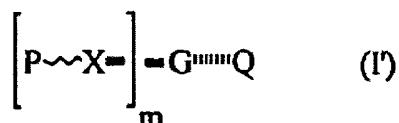


em que P , m e Q são como definidos mais acima;

10 X representa um grupo funcional de fórmula iii) ou x), como
definido acima, e

G representa um radical bivalente derivado de um radical hidrocarboneto de alquila ou alquenila linear ou ramificado tendo de 8 a 15 átomos de carbono; ou G representa um radical trivalente derivado de um radical hidrocarboneto de alquila linear ou ramificado tendo de 2 a 10 átomos de carbono.

Ainda, uma outra alternativa é representada pelo composto de fórmula (I'):

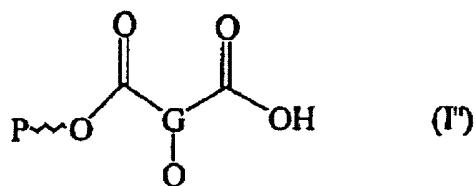


em que P , m e Q são como definidos mais acima;

20 X representa um grupo funcional selecionado do grupo consistindo da fórmula ii), viii) ou ix), como definido acima, e

G representa um radical bivalente ou trivalente derivado de um radical hidrocarboneto de alquila ou alquenila linear ou ramificado tendo de 8 a 15 átomos de carbono.

O composto de fórmula (I'') representa também uma modalidade ainda mais preferida da invenção:

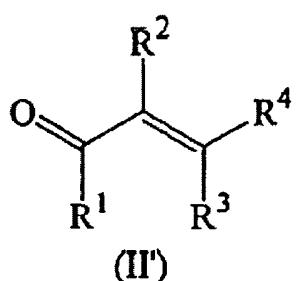


em que Q e P possuem os significados dados na fórmula (I');

G representa um radical trivalente derivado de um radical hidrocarboneto de alquila ou alquenila linear ou ramificado tendo de 3 a 6 átomos de carbono.

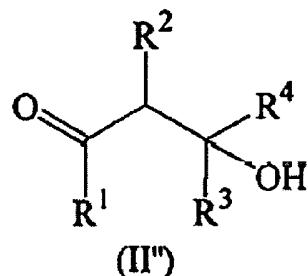
Visto que m na fórmula (I') é igual a 2, então cada um dos vários P pode ser idêntico ou diferente, assim como cada um dos X.

Os compostos de fórmula (I) podem ser sintetizados a partir de compostos comercialmente disponíveis por métodos convencionais. Falando de uma forma geral, os compostos da invenção são obtidos pela reação de adição [1,4] entre uma cetona α,β -insaturada odorífera, aldeído ou éster carboxílico de fórmula (II')



em que a configuração da ligação dupla carbono-carbono pode ser do tipo E ou Z e os símbolos R^1 , R^2 , R^3 e R^4 possuem os significados indicados na fórmula (I); e um composto de fórmula $\text{Q}[(\text{-G-})_n(\text{-X-H})_m]_w$, em que todos os símbolos possuem os significados dados na fórmula (I). Por razões práticas, e de acordo com a natureza e nucleofilicidade do grupo

funcional X, os compostos da invenção podem ser mais vantajosamente obtidos pela reação entre o composto de fórmula (II''), que é o derivado de aldol do composto odorífero de fórmula (II'),

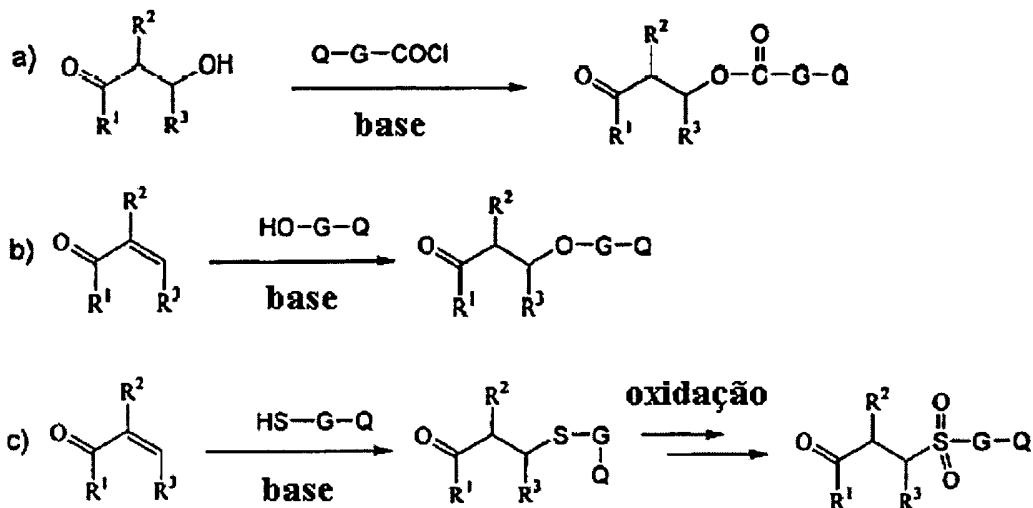


em que os símbolos R^1 , R^2 , R^3 e R^4 têm os significados indicados na fórmula (I); e um derivado de $\text{Q}[(\text{-G}-)_n(\text{-X-H})_m]_w$ tal como um cloreto ácido, um cloreto de sulfonila ou um derivado de cloro formiato de alquila.

O uso do derivado de aldol é particularmente de interesse para a síntese de todos os compostos de fórmula (I) em que X representa, por exemplo, um grupo funcional carboxílico, de sulfonato, sulfato, carbonato, fosfato, borato e silicato. Por outro lado, o uso direto da molécula odorífera como material de partida é particularmente de interesse para a síntese de todos os compostos de fórmula (I) em que X representa, por exemplo, um éter, tioéter ou ainda um derivado tiocarboxílico.

Os materiais poliméricos podem também ser obtidos pela polimerização de um monômero em que uma porção $(\text{-G}-)_n(\text{-X-P})_m$ foi previamente enxertada. Dita polimerização pode também ser executada na presença de outras unidades monoméricas que carregam uma porção de $(\text{-G}-)_n(\text{-X-P})_m$ diferente.

Exemplos geral deste método são ilustrados no seguinte esquema, para casos particulares dos compostos de fórmula (I):



Embora não seja possível fornecer uma lista exaustiva dos compostos de fórmula $Q[(-G)_n[-X-H]_m]_w$ que podem ser usados na síntese dos compostos da invenção, pode-se citar como exemplos preferidos os que segue: ácido benzóico, ácido 4- ou 3-metil-benzóico, ácido 3- ou 4-(N,N-dimetilamino)-benzóico, ácido tosílico, ácido benzenossulfônico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido benzeno-1,2,3-tricarboxílico, ácido etilenodiaminatetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido alquiliminodiacético (em que alquila representa um grupo de alquila C₁ a C₁₀), ácido 10-undecenóico, ácido undecanóico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido dodecanodiônico, 1-octadecanotiol e CH₃(CH₂)₁₁S(O)_aH (em que a representa 0, 1 ou 2). Como compostos poliméricos de fórmula $Q[(-G)_n[-X-H]_m]_w$ pode-se citar também vários polímeros ou co-polímeros com base em polimetacrilato ou poliestireno. Como derivado dos compostos de fórmula $Q[(-G)_n[-X-H]_m]_w$ pode-se citar seus sais alcalinos, o cloreto ácido (se X = COO), o cloreto de sulfonila e cloreto de sulfato (se X = SO₂ ou SO₄) e os derivados de cloro formiato (se X = OC₂O).

Similarmente, não é possível fornecer uma lista exaustiva dos compostos odoríferos correntemente conhecidos de fórmula (II') que podem ser usados na síntese dos composta da invenção e subseqüentemente ser

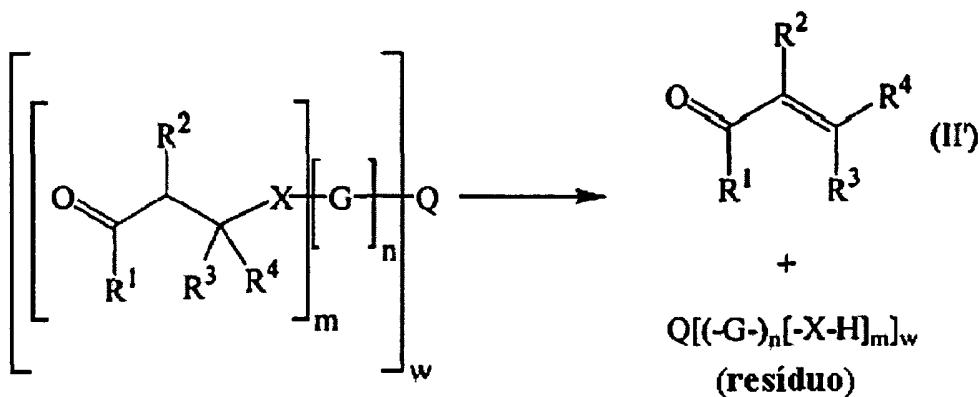
liberados. No entanto, os que seguem podem ser chamados como exemplos preferidos: alfa-damascona, beta-damascona, gama-damascona, delta-damascona, alfa-ionona, beta-ionona, gama-ionona, delta-ionona, beta-damascenona, 3-metil-5-propil-2-ciclohexen-1-ona, 1(6),8-P-metadien-2-ona, 5 2,5-dimetil-5-fenil-1-hexen-3-ona, 1-(5,5-dimetil-1-cicloexen-1-ila)-4-penten-1-ona, 8 ou 10-metil-alfa-ionona, 2-octenal, 1-(2,2,3,6-tetrametil-1-cicloexila)-2-buten-1-ona, 4-(2,2,3,6-tetrametil-1-cicloexila)-3-buten-2-ona, 10 2-ciclopentadecen-1-ona, *nootkatone*, aldeído cinâmico, 2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]heptano-3-espiro-2'-cicloexen-4'-ona, 2,4-deca-dienoato de etila, 2-octenoato de etila, 2-nonenoato de metila, 2,4-undecadienoato de etila e 5,9-dimetil-2,4,8-decatrienoato de metila. Naturalmente, os derivados de aldol de fórmula (II") dos últimos compostos são também úteis na síntese dos compostos da invenção.

Entre os compostos odoríferos citados na lista mais acima, os preferidos são: as damasconas, iononas, beta-damascenona, 1-(5,5-dimetil-1-cicloexen-1-ila)-4-penten-1-ona, 1(6),8-P-metadien-2-ona, 2-ciclopentadecen-1-ona, 1-(2,2,3,6-tetrametil-1-cicloexila)-2-buten-1-ona, 4-(2,2,3,6-tetrametil-1-cicloexila)-3-buten-2-ona e 2-ciclopentadecen-1-ona.

Como pode ser observado a partir da fórmula (I), os compostos da invenção são constituídos de três partes principais, a saber, a porção de liberação P-X, o fragmento G e o grupo terminal Q.

O aspecto especial da invenção reside na estrutura da porção de liberação P-X. Por causa da estrutura química particular de dita porção, os compostos de fórmula (I) são capazes de liberar, através de uma reação de decomposição, um resíduo e uma molécula odorífera tal como, por exemplo, 25 uma cetona α,β -insaturada, aldeído ou éster carboxílico de fórmula (II').

Um exemplo de dita reação de decomposição é ilustrado no esquema que segue:



O composto $Q[(-G-)_n[-X-H]]_w$, que é também o resíduo da reação de decomposição, pode ser em si um composto inodoro ou um ingrediente de perfume; preferivelmente dito resíduo é um composto inodoro. Similarmente, o composto de fórmula (I) é preferivelmente inodoro.

5 A natureza de X desempenha um papel importante nos cinéticos de liberação da molécula odorífera. Assim, mediante uma escolha cuidadosa da natureza de X é possível ajustar as propriedades de liberação de perfume dos compostos de fórmula (I).

A segunda parte dos compostos da invenção é o fragmento G.
10 Além de seu papel como um articulador entre a unidade de liberação $P-X$ e Q , dito G pode ter também uma influência nas propriedades de liberação dos compostos de fórmula (I). De fato, uma escolha inteligente da natureza química de dito fragmento, por exemplo, doação/extracção de elétrons ou fragmentos hidrofóbicos/hidrófilos, pode permitir uma regulagem mais exata
15 das propriedades de liberação de perfume.

O terceiro componente dos compostos da invenção é o grupo terminal Q . Quando Q não for um hidrogênio ou um grupo $[[P-X]]_m[G]]_n$, dito grupo terminal pode desempenhar o papel de um portador a qual pode ser ligado várias unidades de liberação $P-X$. Além do mais, dependendo de sua
20 natureza específica, pode também desempenhar um papel importante na deposição efetiva e substantividade superficial das moléculas da invenção sobre a superfície usada para a aplicação, especialmente em tecidos e cabelo.

Dito papel de um portador na deposição efetiva é bem conhecida por uma pessoa qualificada na técnica.

A reação de decomposição, que leva à liberação das moléculas odoríferas, acredita-se ser influenciada por mudanças de pH ou calor, mas pode ser provocada por outros tipos de mecanismos.

Como os compostos da invenção são ingrediente úteis para perfumar vários produtos, a presente invenção diz respeito também a todas as formas diferentes dos compostos da invenção que podem ser vantajosamente empregadas na perfumaria. Tais formas incluem uma composição de matéria consistindo de um composto de fórmula (I) e um solvente comumente usado em perfumaria. Como exemplos de dito solvente, falando de uma forma geral, pode-se citar compostos tais como dipropilenoglicol, ftalato de dietila, miristato de isopropila, benzoato de benzila, 2-(2-etoxietóxi)-1-etanol ou citrato de etila, que são os mais comumente usados.

Adicionalmente, a presente invenção diz respeito a uma composição de perfume que compreende pelo menos um composto de fórmula (I). Falando de uma forma geral, por “composição de perfume” queremos dizer aqui uma mistura que compreende pelo menos dois ingredientes de perfume, em qualquer uma de suas formas, e possivelmente um ou mais solventes comumente usados nas composições de perfume. Portanto, uma composição de perfume de acordo com a invenção compreende pelo menos um composto da invenção juntamente com um ou mais co-ingredientes de perfume e possivelmente um ou mais solventes.

A natureza e o tipo destes co-ingredientes de perfume não justificam aqui uma descrição detalhada, que em qualquer caso não deve ser exaustiva, a pessoa habilitada será capaz de selecioná-los na base de seu conhecimento geral e de acordo com a natureza do produto a ser perfumado e o efeito olfativo. Em termos gerais, estes co-ingredientes de perfume pertencem às classes químicas tão variadas quanto álcoois, aldeídos, cetonas,

ésteres, éteres, acetatos, nitrilas, hidrocarbonetos de terpeno, compostos heterocíclicos nitrogenosos ou sulfurosos e óleos essenciais de origem natural ou sintética. Muitos destes ingredientes são em qualquer caso listados nos textos de referência tais como o livro de S. Arctander Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USA, ou suas versões mais recentes, ou em outros trabalhos de uma natureza similar, assim como na literatura de patente abundante no campo da perfumaria.

Similarmente, uma descrição detalhada da natureza e tipo de solventes comumente usados nas composições de perfume não pode ser exaustiva. Uma pessoa qualificada na técnica é capaz de selecioná-las na base da natureza do produto a ser perfumado. No entanto, como exemplos não limitativos de tais solventes, pode-se citar, além dos solventes mencionados acima, também etanol, misturas de água/etanol, limoneno ou outros terpenos, isoparafinas tais como aquelas conhecidas sob o nome comercial Isopar® (origem: Exxon Chemical) ou éteres glicólicos e éster de éter glicólico tais como aqueles conhecidos sob o nome comercial Dowanol® (origem: Dow Chemical Company).

Como anteriormente mencionado, um composto de fórmula (I), em qualquer uma de suas formas, ou uma composição de perfume compreendendo dito composto de fórmula (I), é um ingrediente de perfume que pode ser vantajosamente usado em todos os campos da perfumaria moderna, tal como perfumaria fina ou perfumaria convencional, quando permite uma liberação controlada de moléculas odoríferas.

De fato, os compostos da invenção podem ser vantajosamente empregados na perfumaria fina ou funcional para se obter uma deposição mais controlada, e consequente liberação, de compostos odoríferos. Por exemplo, os ingredientes de perfume presentes como tais nas composições de lavagem ou de perfumar podem ter pouca resistência sobre uma superfície e consequentemente ser freqüentemente eliminado, por exemplo, na água de

enxágüe ou após a secagem de dita superfície. Este problema pode ser resolvido mediante o uso de um composto de fórmula (I), para o qual fomos capazes de mostrar que possui uma estabilidade surpreendente durante a armazenagem e resistência ou tenacidade sobre as superfícies, tais como 5 têxteis. Portanto, os compostos de acordo com a invenção, devido a uma boa substantividade, uma volatilidade baixa e uma liberação controlada de moléculas odoríferas, podem ser incorporados em qualquer aplicação que requeira o efeito de liberação rápida ou controlada de um componente odorífero como definido mais acima e além disso podem conceder uma 10 fragrância e um frescor em uma superfície tratada que durará muito além dos processos de enxágüe e/ou secagem. As superfícies adequadas são, em particular, têxteis, superfícies sólidas, cabelo e pele.

Assim, na perfumaria, uma das principais vantagens da invenção reside no fato de que os compostos de fórmula (I) concedem uma 15 fragrância intensa à superfície tratada, produzida por uma molécula odorífera, que não deve ser detectada sobre dita superfície durante um período suficientemente longo se o derivado de carbonila α,β -instaturada odorífera for usado como tal, isto é, sem um precursor.

Um tal procedimento torna os compostos de fórmula (I) 20 particularmente adequados como precursores dos ingredientes de perfume para aplicações associadas com a perfumaria funcional ou fina. Conseqüentemente, o uso de um composto da invenção como ingrediente de perfume é outro objetivo da presente invenção. Além do mais, os artigos perfumados compreendendo pelo menos um composto da invenção em 25 qualquer uma de suas formas, ou uma composição de perfume compreendendo dito composto de fórmula (I), são também um objetivo da presente invenção.

Os artigos perfumados adequados compreendem detergentes sólidos ou líquidos e amaciantes de tecido assim como todos os outros artigos

comuns da perfumaria, isto é, perfumes, águas de colônia ou loções após barba, sabões perfumados, sais de banho de chuveiro ou banheira, musses, óleos ou géis, produtos de higiene ou produtos de tratamento de cabelo tais como xampu, produtos de tratamento corporal, desodorizantes ou 5 antiperspirantes, refrescantes de ar e também preparações cosméticas. Como detergentes são destinados a aplicações tais como composições detergentes ou produtos de limpeza para lavagem ou para limpeza de várias superfícies, por exemplo, destinados para têxteis, pratos ou tratamento de superfícies sólidas, quer eles sejam destinados para uso doméstico quer industrial. Outros artigos 10 perfumados são refrescantes de tecido, líquidos para passar a ferro, papéis, panos de limpeza ou branqueadores.

As composições de perfume ou artigos perfumados preferidas são perfumes, detergentes de tecido ou bases amaciadoras.

Exemplos típicos de detergentes de tecido ou composições amaciadoras em que os compostos da invenção podem ser incorporados são descritos na WO 97/34986 ou nas Patentes U.S. 4.137.180 e 5.236.615 ou EP 15 799 885. Outras composições de detergente e amaciadoras típicas que podem ser usadas são descritas nos trabalhos tais como Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A8, páginas 315 - 448 (1987) e vol. A25, páginas 799 885. Outras composições de detergente e amaciadoras típicas que podem ser usadas são descritas nos trabalhos tais como Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A8, páginas 315 - 448 (1987) e vol. A25, páginas 20 747 - 817 (1994); Flick, Advanced Cleaning Product Formulations, Noye Publication, Park Ridge, New Jersey (1989); Showell, in Surfactant Science Series, vol. 71; Powdered Detergents, Marcel Dekker, New York (1988); Proceedings of the World Conference on Detergents (4^a, 1988, Montreaux, Switzerland), AOCS print.

25 Alguns dos artigos acima mencionados podem representar um meio agressivo para os compostos da invenção, de modo que pode ser necessário proteger estes da decomposição prematura, por exemplo, por encapsulação.

Em consideração a clareza, tem de ser mencionado que, por

“artigo perfumado” queremos dizer aqui um produto acabado ao consumidor, ou uma parte de dito produto ao consumidor, capaz de exercer uma ação de perfume. Portanto, um artigo perfumado de acordo com a invenção compreende pelo menos uma parte da formulação integral correspondendo ao 5 artigo desejado, por exemplo, um detergente ou uma parte dele, e pelo menos um composto da invenção possivelmente junto com um ou mais co-ingredientes de perfume e possivelmente um ou mais solventes.

A natureza e o tipo dos constituintes do artigo não justificam aqui uma descrição mais detalhada, que em qualquer caso não deve ser 10 exaustiva, a pessoa habilitada será capaz de selecioná-los na base de seu conhecimento geral e de acordo com a natureza e o efeito desejado de dito artigo.

As proporções em que os compostos de acordo com a invenção podem ser incorporados dentro dos vários artigos ou composições 15 anteriormente mencionados variam dentro de uma ampla faixa de valores. Estes valores são dependentes da natureza do artigo ou produto a ser perfumado e do efeito olfativo desejado assim como a natureza dos co-ingredientes em uma dada composição quando os compostos de acordo com a invenção forem misturados com os co-ingredientes de perfume, solventes ou 20 aditivos comumente usados na técnica.

Por exemplo, as concentrações típicas na ordem de 0,001 % a 5 % em peso, ou ainda maior, dos compostos da invenção com base no peso da composição em que eles são incorporados. As concentrações mais baixas do que estas, tais como na ordem de 0,01 % a 1 % em peso, podem ser usadas 25 quando estes compostos forem aplicados diretamente no perfume dos vários produtos ao consumidor mencionados mais acima.

Outro objetivo da presente invenção diz respeito a um método para perfumar uma superfície ou a um método para intensificar ou prolongar o efeito de difusão da fragrância característica de um ingrediente odorífero

sobre uma superfície, caracterizado pelo fato de que dita superfície é tratada na presença de um composto de fórmula (I). As superfícies adequadas são, em particular, têxteis, superfícies sólidas, cabelo e pele.

A invenção agora será descrita com maiores detalhes por meio dos exemplos que seguem, em que as abreviações possuem os significados habituais na técnica, as temperaturas são indicadas em graus centígrados ($^{\circ}\text{C}$); os dados espectrais de NMR foram registrados em CDCl_3 (se não mencionado de outra maneira) com uma máquina de 360 ou 400 MHz para ^1H e ^{13}C , o deslocamento químico δ é indicado em ppm com respeito ao TMS como padrão, as constantes de acoplamento J são expressas em Hz. A análise GPC foram executadas em uma coluna Macherey-Nagel Nucleogel GPC 500-5 (300 x 7,7 mm i.d.), eluída com THF em 0,5 ml/min e calibrada com padrões comercialmente disponíveis (origem: Fluka).

Exemplo 1

Síntese dos compostos de fórmulas (I) mediante o uso do derivado de aldol de α -damascoa como material de partida

O material de partida, isto é, a 3-hidróxi-1-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)-1-butanona, foi obtida de acordo com K. H. Schulte-Elie et al. em *Helv. Chim. Acta* 1973, 56, 310.

a) Síntese de 1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)propil benzoato

A uma solução de 3-hidróxi-1-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)-1-butanona (4,00 g, 92 % de pureza, 17,5 mmol), NEt_3 (3,2 ml, 22,85 mmol) e dimetilamino piridina (DMAP) (400 mg) em CH_2Cl_2 (100 ml) foi adicionado benzoilcloreto (2,43 ml, 20,94 mmol). O meio de reação foi agitado por 65 h em temperatura ambiente. Depois, a mistura foi acidificada com HCl aquoso a 5 % e extraída duas vezes com éter e lavada com água, NaHCO_3 aquoso saturado e depois com NaCl aquoso saturado. Finalmente, as fases orgânicas foram secadas por Na_2SO_4 ,

concentradas em 50-60°/0,03 mbar) e purificadas por cromatografia cintilante sobre SiO₂ (cicloexano/AcOEt = 97:3). 4,25 g do produto foram assim obtidos (rendimento: 73 %).

MS: 192 (52), 123 (22), 105 (100), 81 (13), 77 (20), 69 (45).

5 ¹H-NMR: 0,92/0,93/0,94 (3 s, 6 H); 1,12 - 1,23 (m, 1 H); 1,39/1,42 (d, J = 6; 3 H); 1,59 (s, 3H); 1,65 - 1,80 (m, 1 H); 1,95 - 2,20 (m, 2 H); 2,60 - 2,83 (m, 2 H); 3,02 - 3,20 (m, 1 H); 5,50 - 5,63 (m, 2 H), 7,36 - 7,45 (m, 2 H), 7,48 - 7,57 (m, 1 H), 7,96 - 8,04 (m, 2 H).

10 ¹³C-NMR: 210,1 (s); 165,7 (s); 132,8 (d); 130,5 (s); 129,9 (s); 129,5 (2 d); 128,2 (2 d); 123,8 (d); 67,4/6 (d); 63,6/8 (d); 51,1 (t); 32,5 (s); 30,7/8 (t); 27,9 (q); 27,8 (q); 23,5 (q); 22,6 (t); 20,0/1 (q).

b) Síntese de 1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)propil-3-(dimetil-amino)benzoato

A uma solução de 3-hidróxi-
15 1-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)-1-butanona (4,00 g, 92 % de pureza, 17,5 mmol), ácido 3-N,N-dimetilaminobenzóico (3,13 g, 19,0 mmol), e DMAP (1,85 g, 15,2 mmol) em CH₂Cl₂ (50 ml) foi adicionada N,N'-dicicloexilcarbodiimina (DCC) (4,31 g, 20,9 mmol) em CH₂Cl₂ (15 ml). O meio de reação foi agitado em temperatura ambiente por 70 h. Depois, a mistura foi acidificada com HCl concentrado e extraída duas vezes com éter e lavada com água, NaHCO₃ aquoso saturado e depois com NaCl aquoso saturado. Finalmente, as fases orgânicas foram secadas por Na₂SO₄, concentradas em 50-60°/0,03 mbar) e purificadas por cromatografia cintilante sobre SiO₂ (cicloexano/AcOEt = 97:3). 4,20 g do produto foram assim obtidos (rendimento: 68 %).

MS: 357 (M⁺,19), 218 (8), 203 (28), 192 (13), 185 (10), 165 (19), 148 (100); 69 (36), 57 (19), 40 (51).

¹H-NMR: 0,92/0,93/0,94 (3 s, 6 H); 1,12 - 1,23 (m, 1 H); 1,38/1,40 (d, J = 6; 3 H); 1,60 (s, 3H); 1,65 - 1,80 (m, 1 H); 1,95 - 2,20 (m, 2

H); 2,60 - 2,80 (m, 2 H); 2,97 (s, 6 H); 3,01 - 3,20 (m, 1 H); 5,49 - 5,62 (m, 2 H), 6,85 - 6,91 (m, 1 H); 7,21 - 7,27 (m, 1 H), 7,30 - 7,38 (m, 2 H).

¹³C-NMR: 210,0/2 (s); 166,3 (s); 150,4 (s); 131,1 (s); 129,9 (s); 128,9 (d); 123,8 (d); 117,5 (d); 116,7 (d); 113,3 (d); 67,3/5 (d); 63,6/8 (d); 51,1/2 (t); 40,6 (2 q); 32,4 (s); 30,7/8 (t); 28,0 (q); 27,8 (q); 23,5 (q); 22,6 (t); 20,0/1 (q).

c) Síntese de bis[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)propila] tereftalato
Uma solução de 3-hidróxi-1-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)-1-butanona (3,55 g, 92 % de pureza, 15,5 mmol) em CH₂Cl₂ (10 ml) foi adicionada a uma solução de tereftaloilcloreto (1,99 g, 9,80 mmol) e NEt₃ (2,12 g, 21,1 mmol) em CH₂Cl₂ (15 ml). O meio de reação foi aquecido em refluxo por 3 h. Depois, a mistura foi acidificada com HCl aquoso a 5 % e extraída duas vezes com éter e lavada com água, NaOH aquoso a 5 %, novamente água e depois com NaCl aquoso saturado. Finalmente, as fases orgânicas foram secadas por Na₂SO₄, concentradas em 50-60°/0,03 mbar) e purificadas por cromatografia cintilante sobre SiO₂ (cicloexano/AcOEt = 9:1). 2,54 g do produto foram assim obtidos (rendimento: 60 %).

¹H-NMR: 0,91/0,94 (2 s, 12 H); 1,12 - 1,23 (m, 2 H); 1,40/1,43 (d, J = 6; 6 H); 1,58 (s, 6H); 1,65 - 1,80 (m, 2 H); 1,95 - 2,20 (m, 4 H); 2,63 - 2,84 (m, 4 H); 3,02 - 3,23 (m, 2 H); 5,53 - 5,64 (m, 4 H); 8,02 (s, 4 H).

¹³C-NMR: 209,9/210,0 (s); 164,9 (s); 134,2 (s); 129,7/8 (s); 129,4 (2 d); 123,9 (d); 67,9/68,1 (d); 63,6/8 (d); 51,0 (t); 32,5 (s); 30,7/8 (t); 28,0 (q); 27,8 (q); 23,5 (q); 22,6 (t); 20,0/1 (q).

d) Síntese de 1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)propil-4-metil-benzenossulfonato

A uma solução de 3-hidróxi-1-

(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)-1-butanona (1,00 g, 92 % de pureza, 4,38 mmol), DMAP (100 mg), e NEt₃ (1,0 ml, 7,2 mmol) em CH₂Cl₂ (20 ml) foi adicionado, a 0 °C, tosilcloreto (2,02 g, 10,56 mmol). O meio de reação foi agitado em temperatura ambiente por 4 dias. Depois, a mistura foi acidificada com HCl concentrado e extraída duas vezes com éter e lavada com água, NaHCO₃ aquoso saturado e depois com NaCl aquoso saturado. Finalmente, as fases orgânicas foram secadas por Na₂SO₄, concentradas em 50-60°/0,03 mbar). 0,76 g do produto foram assim obtidos (rendimento: 50 %).

MS (eletropulverização): 365 (M⁺+1, 100), 353 (20), 279 (5),
10 228 (19), 193 (22).

¹H-NMR: 0,75/0,79/0,86/0,87 (4 s, 6 H); 1,06 - 1,18 (m, 1 H); 1,27/1,33 (d, J = 6; 3 H); 1,49 (br, 3H); 1,52 - 1,65 (m, 1 H); 1,93 - 2,15 (m, 2 H); 2,43 (s, 3 H); 2,55 - 3,08 (m, 3 H); 4,92 - 5,05 (m, 1 H), 5,56 (br, 1 H), 7,33 (d, J = 8; 2 H), 7,77 (d, J = 8; 2 H).

15 ¹³C-NMR: 209,5/6 (s); 144,6/7 (s); 133,6 (s); 129,7/8 (d); 129,4/6 (s); 127,9 (2 d); 124,0/1 (d); 75,6 (d); 63,5/8 (d); 51,3/6 (t); 32,3/4 (s); 30,6 (t); 27,7/8 (q); 27,7 (q); 23,3 (q); 22,5 (t); 21,6 (q); 21,0/1 (q).

e) Síntese de 1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)propil docecanoato

20 Usando o mesmo procedimento experimental como descrito no exemplo 1.a), e usando cloreto de dodecanoila em lugar de benzoilcloreto. O composto foi obtido com rendimento de 68 %.

25 ¹H-NMR: 0,82 - 0,95 (m, 9 H); 1,17 (m, 1 H); 1,20 - 1,35 (m, 19 H); 1,59 (m, 5 H); 1,79 (m, 1 H); 1,95 - 2,18 (m, 2 H); 2,22 (t, J = 7, 2 H); 2,46 - 2,66 (m, 1 H); 2,70 (m, 1 H); 2,83 - 3,03 (m, 1 H); 5,32 (m, 1 H); 5,59 (b, 1 H).

¹³C-NMR: 210,0 (s); 173,0 (s); 129,9 (s); 123,8 (d); 66,6 (d); 63,7 (d); 50,9 (t); 34,6 (t); 32,5 (s); 31,9 (t); 30,7 (t); 29,1-29,6 (vários t); 27,8/9 (q); 25,0 (t); 23,4 (q); 22,6/7 (t); 19,9/20,0 (q); 14,1 (q).

f) Síntese de

bis-[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)propila] succinato

Usando o mesmo procedimento experimental como descrito no exemplo 1.b), e usando ácido succínico em lugar de ácido 3-N,N-dimetilaminobenzóico. O composto foi obtido com rendimento de 51 %.

¹H-NMR: 0,85 - 0,95 (m, 6 H); 1,17 (m, 1 H); 1,27 (t, J = 8, 3 H); 1,58 (s, 3 H); 1,70 (m, 1H); 1,95 - 2,20 (m, 2 H); 2,22 (t, J = 7, 2 H); 2,44 - 2,68 (m, 1 H); 2,53 (s, 2 H); 2,73 (b, 1 H); 2,84 - 3,04 (m, 1 H); 5,32 (m, 1 H); 5,60 (b, 1 H).

¹³C-NMR: 210,1 (s); 171,4 (s); 129,8 (s); 123,8 (d); 66,2 (d); 63,7 (d); 50,8 (t); 32,4 (s); 30,7 (t); 29,8 (t); 27,8 (q); 23,4 (q); 22,6 (t); 19,9 (q).

g) 1-Metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)propil
15 10-undecenoato

Usando o mesmo procedimento experimental como descrito no exemplo 1.b), e usando cloreto de 10-undecenoila em lugar de ácido 3-N,N-dimetilaminobenzóico. O composto foi obtido com rendimento de 64 %.

¹H-NMR: 0,83 - 0,96 (4 s, 6 H); 1,17 (m, 1 H); 1,20 - 1,45 (m, 15 H); 1,58 (b, 3 H); 1,70 (m, 1 H); 1,95 - 2,17 (m, 4 H); 2,22 (t, J = 7; 2 H); 2,45 - 2,65 (m, 1 H); 2,72 (m, 1 H); 2,83 - 3,03 (m, 1 H); 4,92 (m, 1 H); 4,97 (m, 1 H); 5,30 (m, 1 H); 5,59 (m, 1 H); 5,80 (m, 1 H).

¹³C-NMR: 210,0 (s); 172,9 (s); 139,2 (d); 129,8 (s); 123,8 (d); 114,1 (t); 66,6 (d); 63,7 (d); 50,95 (t); 34,5 (t); 33,8 (t); 32,4 (s); 30,7 (t); 28,9-29,3 (vários t); 27,9 (q); 27,8 (q); 24,9 (t); 23,4 (q); 22,6 (t); 19,95 (q).

Exemplo 2

Síntese dos compostos de fórmula (1) mediante o uso de α -damascona como material de partida

a) Síntese de

3-[2-(dimetilamino)etóxi]-1-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)-1-butanona

Uma solução de α -damascoa (6,44 g; 33,5 mmol), N,N-dimetilaminoetanol (30,25 ml; 301 mmol) e tetrametilguanidina (TMG) (0,77 g; 6,70 mmol) foi aquecida em 70 °C por 15 h. Mais tarde, o excesso de N,N-dimetilaminoetanol foi destilado em ca. 60 °C/10 a 2 mbar. O produto bruto foi diluído em éter dietílico (Et_2O) e esta mistura foi extraída com HCl aquoso a 5 % e lavada com água e NaCl aquoso saturado. As fases aquosas combinadas foram basificadas usando NaOH aquoso e extraídas duas vezes com éter para recuperar o produto bruto nas fases orgânicas. Ditas fases orgânicas foram ainda lavadas com água e salmoura, depois secadas por Na_2SO_4 e concentradas. A destilação ampola a ampola do produto bruto (100 a 125 °C/0,05 mbar) proporcionou 2,94 g do produto puro desejado (rendimento: 32 %).

MS: 281 ($M^+, 3$), 192 (2), 123 (7), 73 (17), 72 (17), 58 (100).

$^1\text{H-NMR}$: 0,90/0,92/0,93 (3 s, 6 H); 1,10 - 1,20 (m, 1 H); 1,15/1,18. (d, $J = 6$; 3 H); 1,58 (s, 3H); 1,65 - 1,77 (m, 1 H); 1,95 - 2,20 (m, 2 H); 2,23 (s, 6 H); 2,37 - 2,56 (m, 3 H); 2,70/2,75 (br, 1 H); 2,82 - 3,00 (m, 1 H); 3,40 - 3,50 (m, 1 H); 3,55 - 3,64 (m, 1 H); 3,86 - 3,99 (m, 1 H); 5,58 (br, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$: 211,7/212,0 (s); 130,2 (s); 123,6 (d); 71,4/8 (d); 66,8/9 (t); 64,0/1 (d); 59,2 (t); 52,4/6 (t); 45,9 (2 q); 32,4 (s); 30,7/9 (t); 28,0 (q); 27,9 (q); 23,4/5 (q); 22,7 (t); 19,6/8 (q).

b) Síntese de

3-(octadeciltio)-1-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)-1-butanona

Uma solução de α -damascoa (1,00 g; 5,20 mmol), n-octadecilmercaptano (0,76 g; 2,66 mmol) e TMG (0,65 ml; 5,20 mmol) em THF (20 ml) foi agitada em temperatura ambiente por 5 dias. Mais tarde, o meio de reação foi tratado com HCl aquoso a 5 %, extraído duas vezes com

éter e lavado com água, NaOH aquoso a 5 % e depois com salmoura. Finalmente, as fases orgânicas foram secadas por Na_2SO_4 , concentradas em 90 °C/0,04 mbar. 1,30 g de produto bruto foram assim obtidos (rendimento: 100 % com base em n-octadecilmercaptano).

5 MS (eletropulverização): 479 (M^++1 , 100), 401 (27), 356 (17), 313 (19).

$^1\text{H-NMR}$: 0,84 - 0,95 (4 picos, 9 H); 1,10 - 1,40 (m, ca. 34 H); 1,50 - 1,62 (m, 5 H); 1,67 - 1,80 (m, 1 H); 1,95 - 2,18 (m, 2 H); 2,48 - 2,95 (m, 5 H); 3,27 (m, 1 H); 5,59 (br, 1 H).

10 $^{13}\text{C-NMR}$: 211,1/3 (s); 130,0 (s); 123,7 (d); 63,6/7 (d); 53,1/4 (t); 34,3/5 (d); 32,4/7 (s); 31,9 (t); 30,9/40,0 (t); 29,1-29,7 (muitos t); 27,8/28,0 (q); 27,8 (q); 23,5 (q); 22,6/7 (t); 21,6 (q); 14,1 (q).

Exemplo 3

Síntese dos compostos de fórmula (I) mediante o uso do derivado de aldol de δ -damasco como material de partida

O material de partida, a saber, o 3-hidróxi-1-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)-1-butanona, foi obtido de acordo com a US 4.334.098.

Procedimento geral: uma solução de 3-hidróxi-1-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)-1-butanona (124 mmol), NEt_3 (16,26 g (22,40 ml), 161 mmol) e DMAP (2 g) em CH_2Cl_2 (200 ml) foi tratada em temperatura ambiente com derivado de cloreto carboxílico (136 mmol). A solução de reação foi agitada por 15 horas, tratada com HCl a 5 % e extraída duas vezes com éter, lavada com H_2O , NaHCO_3 aquoso saturado, depois com salmoura, secada por Na_2SO_4 , e concentrada em 65-75°/0,01 mbar. O óleo foi purificado por cromatografia cintilante (cicloexano/ AcOEt = 95:5), usando SiO_2 (500 g).

a) 1-Metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propil benzoato

A partir de benzoilcloreto, com 76 % de rendimento.

MS: 192 (42), 122 (33), 105 (90), 77 (45), 69 (100).

¹H-NMR: 0,90 (2 d, 3 H); 0,93 - 1,05 (4 s, 6 H); 1,42 (2 d, 3 H); 1,65 - 1,75 (m, 1 H); 1,95 - 2,02 (2 b, 1 H); 2,22 - 2,30 (m, 1 H); 2,52 (m, 1 H); 2,60 - 2,83 (m, 1 H); 2,95 - 3,20 (m, 1 H); 5,40 - 5,61 (m, 3 H), 7,38 - 7,45 (m, 2 H), 7,53 (m, 1 H), 7,96 - 8,04 (m, 2 H).

¹³C-NMR: 211,4 (s); 165,7 (s); 132,8 (d); 131,7 (d); 130,5 (s); 129,5 (2 d); 128,3 (2 d); 124,1 (d); 67,3 (d); 63,0 (d); 53,3 (t); 41,7 (t); 33,1 (s); 31,6 (d); 29,8 (q); 20,7 (g); 20,1 (q); 19,9 (q).

10 b) 1-Metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propil 10-undecenoato

A partir de cloreto de 10-undecenoila, com 63 % de rendimento.

15 ¹H-NMR: 0,88 (2 d, 3 H); 0,98 (4 s, 6 H); 1,22 - 1,42 (m, 13 H); 1,58 (m, 2 H); 1,65 - 1,75 (m, 1 H); 1,92 - 2,05 (m, 3 H); 2,22 (m, 3 H); 2,50 (m, 1 H); 2,42 - 2,58 (m, 1 H); 2,78 - 3,02 (m, 1 H); 4,92 (m, 1 H); 4,97 (m, 1 H); 5,33 (m, 1 H); 5,45 (m, 1 H); 5,53 (m, 1 H); 5,80 (m, 1 H).

¹³C-NMR: 211,4 (s); 172,9 (s); 139,2 (d); 131,7 (d); 124,1 (d); 114,1 (t); 66,3 (d); 63,0 (d); 53,2 (t); 41,7 (t); 31,6 - 28,9 (muitos sinais); 20,7 (q); 20,0 (q); 19,8 (q).

c) Tris-[1-Metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propila] 1,3,5-benzeno-tricarboxilato

A partir de tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila, usando ClCH₂CH₂Cl como solvente, com 54 % de rendimento.

25 ¹H-NMR (numero de H: x 3): 0,87 - 1,10 (4 s + 2 d, 9 H); 1,38 - 1,47 (m, 3 H); 1,65 - 1,75 (m, 1 H); 1,93 - 2,04 (m, 1 H); 2,28 (m, 1 H); 2,52 (m, 1 H); 2,60 - 2,88 (m, 1 H); 2,95 - 3,23 (m, 1 H); 5,45 (m, 1 H); 5,54 (m, 1 H), 5,66 (m, 1 H); 8,72 - 8,78 (m, 1 H).

¹³C-NMR: 211,3 (s); 164,1 (s); 134,3 (d); 131,6 (d); 131,4 (s);

124,2 (d); 68,2 (d); 63,1 (d); 53,2 (t); 41,7 (t); 33,1 (s); 31,6 (d); 29,8 (q); 20,1 (q); 20,0 (q); 19,9 (q).

d) Bis-[1-Metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propila]oxalato

5 A partir de oxalilcloreto, com 80 % de rendimento.

¹H-NMR (número de H: x 2): 0,90 (d, J = 7, 3 H); 0,90 - 1,06 (4 s, 6 H); 1,36 (2 d, 3 H); 1,64 - 1,74 (m, 1 H); 1,92 - 2,02 (2 b, 1 H); 2,22 (m, 1 H); 2,51 (m, 1 H); 2,52 - 2,62 (m, 1 H); 2,85 - 3,15 (m, 1 H); 5,40 - 5,58 (m, 3 H).

10 ¹³C-NMR: 210,7 - 211,1 (5 sinais, s); 156,9 (s); 131,6 (d); 124,1 (d); 69,95 (d); 63,1 (d); 52,7 (t); 41,6 (t); 33,1 (s); 31,6 (d); 29,7 (q); 20,7 (q); 19,8 (q); 19,5 (q).

e) Bis-[1-Metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propila] dodecanedioato

15 A partir do cloreto de diácido de dodecanedioato, com 59 % de rendimento.

¹H-NMR (número de H: x 2): 0,87/0,90 (d, J = 7, 3 H); 0,92 - 1,03 (4 s, 6 H); 1,27 (m, 9 H); 1,58 (m, 2 H); 1,70 (m, 1H); 1,96 (2 b, 1 H); 2,22 (m, 3 H); 2,43 - 3,02 (m, 3 H); 5,34 (m, 1 H); 5,45 (m, 1 H); 5,53 (m, 1 H).

¹³C-NMR: 211,4(s); 172,9 (s); 131,7 (d); 124,1 (d); 66,3 (d); 63,0 (d); 53,2 (t); 41,7 (t); 34,5 (t); 33,0 (s); 31,5 (d); 29,7 (q); 29,1-29,4 (vários t); 25,0 (t); 20,7 (q); 19,9 (q); 19,8 (q).

f) 1-Metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propil
25 carbonato de etila

Uma solução de 3-hidróxi-1-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)-1-butanona (8,0 mmol) em piridina (1,85 g, 23,4 mmol) foi tratada em 0 °C com cloroformiato de etila (1,24 g, 23,4 mmol). A solução de reação foi agitada em temperatura ambiente por 36

horas, tratada com HCl aquoso 5 % e extraída duas vezes com éter, lavada (H₂O, NaHCO₃ aquoso saturado, depois salmoura), secada por Na₂SO₄ e concentrada. O óleo (2,38 g) foi purificado por cromatografia cintilante (cicloexano/AcOEt = 98:2), usando SiO₂ (100 g). Rendimento: 2,06 g (78 %).

5 MS: 192(47); 177(10); 151(11); 123(55); 122(41); 107(45); 91(11); 81(22); 69(100).

10 ¹H-NMR: 0,89 (d, J = 7, 3 H); 0,92 - 1,03 (4 s, 6 H); 1,23 - 1,37 (m, 6 H); 1,70 (m, 1 H); 1,96 (m, 1 H); 2,18 - 2,28 (m, 1 H); 2,50 (m, 1,5 H); 2,67 (m, 0,5 H); 2,87 (m, 0,5 H); 3,03 (m, 0,5 H); 4,18 (m, 2 H); 5,21 (m, 1 H); 5,42 - 5,48 (m, 1 H); 5,54 (m, 1 H).

¹³C-NMR: 211,4 (s); 154,4 (s); 131,7 (d); 124,2 (d); 70,5 (d); 63,8 (t); 63,1 (d); 53,1 (t); 41,7 (t); 33,1 (s); 31,6 (d); 29,7 (q); 20,7 (q); 20,0 (q); 19,8 (q); 14,3 (q).

Exemplo 4

15 Síntese dos compostos de fórmula (I) mediante o uso de δ-damascona como material de partida

a) Síntese de 3-(dodeciltio)-1-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)-1-butanona

20 Uma solução de δ-damascona (10,0 g; 52,1 mmol) e 1-dodecantiol (8,42 g, 41,7 mmol) em THF (150 ml) foi tratada com DBU (7,92 g; 52,1 mmol) e agitada em 45 °C por 90 min. A solução de reação foi tratada com HCl aquoso a 5 %, extraída duas vezes com éter, lavada com H₂O, NaHCO₃ aquoso saturado, depois salmoura, secada por Na₂SO₄, e concentrada em 70 °C/0,01 mbar. Rendimento do produto bruto: 16,2 g (99 %).

25 ¹H-NMR: 0,84 - 0,92 (m, 6 H); 0,93 - 1,02 (4 s, 6 H); 1,26 (m, 16 H); 1,29 (m, 3 H); 1,36 (m, 2 H); 1,58 (m, 2 H); 1,69 (m, 1H); 1,96 (2 b, 1 H); 2,22 (m, 1 H); 2,50 (m, 3,5 H); 2,70 (m, 1 H); 2,90 (m, 0,5 H); 3,30 (m, 1 H); 5,43 (m, 1 H); 5,53 (m, 1 H).

¹³C-NMR: 212,4/5 (s); 131,8/9 (d); 124,1/2 (d); 62,9/63,0 (d); 55,2/3 (t); 41,7 (t); 34,1 (d); 33,0/2 (s); 31,9 (t); 31,6/8 (d); 30,9 (t); 29,8 (q); 29,0-29,8 (vários t); 22,7 (t); 21,6/8 (q); 20,7 (q); 19,9 (q); 14,1 (q).

b) Síntese de

5 3-(dodecilsulfinila)-1-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)-1-butanona

Uma solução de 3-(dodeciltio)-1-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)-1-butanona (2,00 g; 5,10 mmol) em MeOH (20 ml) foi adicionada a 0 °C a uma solução de NaIO₄ (1,14 g, 5,30 mmol) em H₂O (11 ml). A temperatura foi levada para a temperatura ambiente e EtOH (30 ml) foi adicionado. A suspensão foi agitada por 15 h e o composto do título extraído (éter/salmoura). A fase orgânica foi lavada com NaHSO₃ aquoso, H₂O, NaHCO₃ aquoso saturado, depois salmoura, secado por Na₂SO₄, e concentrado. (16,2 g). A cromatografia cintilante (cicloexano/acetato de etila = 7:3, depois 1:1) sobre SiO₂ (40 g) proporcionou 803 mg do composto do título (38 %).

¹H-NMR: 0,85 - 0,94 (m, 6 H); 0,95 - 1,03 (4 s, 6 H); 1,25 (m, 19 H); 1,45 (m, 2 H); 1,65 - 1,83 (m, 3H); 1,97 (2 b, 1 H); 2,28 (m, 1 H); 2,46 - 2,62 (m, 2,5 H); 2,67 (m, 1 H); 2,78 (m, 0,5 H); 2,98 (m, 0,5 H); 3,15 - 3,27 (m, 1,5 H); 5,45 (m, 1 H); 5,54 (m, 1 H).

20 ¹³C-NMR: 211,8 (s); 131,5 (d); 124,3 (d); 62,9 (d); 49,1 (t); 48,0 (d); 41,6 (t); 33,2 (s); 31,9 (t); 31. 8 (d); 29,8 (q); 29,0 - 29,8 (vários t); 23,2 (t); 22,7 (t); 21,7 (q); 20,7 (q); 19,9 (q); 14,1 (q); 10,3/4 (q).

c) Síntese de

3-(dodecilsulfonila)-1-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)-1-butanona

25 Uma solução de KHSO₅ (62,1 mmol) em H₂O (50 ml) foi adicionada sob esfriamento com gelo a uma solução de 3-(dodeciltio)-1-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)-1-butanona (5,00 g; 12,7 mmol) em MeOH (100 ml). A temperatura foi deixada atingir 40 °C. A suspensão foi agitada por 2 horas e o composto do título foi extraído com

éter/salmoura. A fase orgânica foi lavada com H₂O, NaHCO₃ aquoso saturado, depois salmoura, secada por Na₂SO, e concentrada. A cromatografia cintilante (cicloexano/acetato de etila = 95:5) sobre SiO₂ (130 g) proporcionou 2,59 g do produto (48 %).

5 ¹H-NMR: 0,84 - 0,92 (m, 6 H); 0,95 - 1,02 (3 s, 6 H); 1,26 (m, 16 H); 1,38 (m, 3 H); 1,43 (m, 2 H); 1,72 (m, 1H); 1,85 (m, 2 H); 1,98 (2 b, 1 H); 2,29 (m, 1 H); 2,52 (m, 1 H); 2,60 (m, 0,5 H); 2,83 (m, 0,5 H); 2,95 (t, J = 8, 2 H); 3,12 (m, 0,5 H); 3,35 (m, 0,5 H); 3,63 (m, 1 H); 5,46 (m, 1 H); 5,55 (m, 1 H).

10 ¹³C-NMR: 210,7 (s); 131,4 (d); 124,4 (d); 63,1 (d); 52,1 (d); 50,2 (t); 45,8 (t); 41,6 (t); 33,2 (s); 28,6-32,1 (vários sinais); 22,7 (t); 21,6 (t); 20,7 (q); 19,9 (q); 14,5/6 (q); 14,1 (q).

Exemplo 5

Síntese dos compostos de fórmula (I) mediante o uso de outros 15 ingredientes de perfume como material de partida

a) Síntese de cis-4,4-dimetil-2-(4 pentenoíla)cicloexil benzoato
Etil vinil éter (10,5 g) foram adicionados lentamente e por gotejamento a 50 ml de Et₂O contendo 6-carbometóxi-4,4-dimetilcicloexan-1-ol (25 g) em 0°C sob nitrogênio. Após 30 minutos a mistura foi lavada com NaHCO₃ aquoso saturado. Após destilação (Bp 20 110-120 °C/10 torr) foram obtidos 34 g de 2-carbometóxi-4,4-dimetil-1-(2-metil-1,3-dioxapent-1-ila)cicloexano (rendimento 98 %)

1¹H-NMR: 0,87 - 2,10 (18H); 2,35 - 2,80 (1H); 3,20 - 3,80 (5H); 4,00 - 4,30 (1H); 4,50 - 4,90 (1H).

25 Uma solução de 2-carbometóxi-4,4-dimetil-1-(2-metil-1,3-dioxapent-1-ila)cicloexano (5,16 g) em 10 ml de THF foi adicionado por gotejamento, durante 15 minutos, a uma solução de brometo de vinilmagnésio (1,2 g) e brometo de vinila (5,35 g) em 20 ml de THF a 65 °C. Após 4 horas a mistura foi esfriada e despejada

em HCl aquoso a 20 % gelado (40 ml). A extração da mistura com Et₂O, remoção dos solventes e uma cromatografia de SiO₂ (CH₂Cl₂/AcOEt) fornecem 1-(2-hidróxi-5,5-dimetil-1-cicloexila)-4-penten-1-ona (rendimento 60 %).

5 $^1\text{H-NMR}$: 0,96 (6H); 1,00 - 1,95 (6H); 2,20 - 2,80 (5H); 3,36
 (1H); 4,19 (1H); 4,83 - 5,20 (2H); 5,83 (m, 1 H)

Cloreto de benzoíla (12,8 g, 91 mmoles) foi adicionado por gotejamento a uma solução agitada de 1-(2-hidróxi-5,5-dimetil-1-cicloexila)-4-penten-1-oná (16 g, 75 mmoles), Et₃N (10 g, 99 mmoles) e DMAP (1,8 g, 15 mmoles) em CH₂Cl₂ (380 ml) em 20 °C e sob nitrogênio. A solução foi aquecida em 45 °C durante 22 horas, esfriada para a temperatura ambiente e lavada sucessivamente com HCl aquoso a 5 %, Na₂CO₃ aquoso a 10 %, e novamente com água. A fase orgânica foi secada por Na₂SO₄ e concentrada para proporcionar um óleo marrom. Cromatografia (SiO₂, AcOEt/Cicloexano 1:9) e proporcionou 6,7 g do composto do título (rendimento = 28 %).

MS (eletropulverização): 314 ($M^+ + 1$, 1), 259 (5), 192 (14), 137 (39), 105 (100).

¹H-NMR: 0,96 (s, 3H); 1,06 (s, 3H); 1,25 (m, 1H); 1,50 (m, 2H); 1,82 (m, 1H); 1,90 (d.d., J = 15,2 Hz, 1 H); 2,05 (m, 1 H); 2,27 (m, 2H); 2,59 (m, 2H); 2,74 (m, 1H); 4,86 (br.d., J = 10 Hz, 1H); 4,95 (br.d., J = 17 Hz, 1H); 5,68 - 5,78 (2H); 7,40 (m, 2H); 7,55 (m, 1 H); 7,97 (m, 2H).

¹³C-NMR: 209,1 (s); 165,6 (s); 137,1 (d); 133,0 (d); 130,3 (s);
 129,6 (d); 128,4 (d); 115,2 (t); 69,5 (d); 49,5 (d); 39,6 (t); 34,8 (t); 33,0 (q);
 25 32,8 (t); 29,9 (s); 27,6 (t); 26,7 (t); 23,9 (q).

b) Síntese de
1-metil-3-oxo-3-(2,2,C-3,T-6-tetrametil-R-1-cicloexila)propil benzoato

3-(Benzilóxi)-1-(2,2,C-3,T-6-tetrametil-R-1-cicloexila)-1-butanona foi obtida de acordo com um procedimento conhecido (C. Fehr, O.

Guntern, *Helv. Chim. Acta* 1992, 75, 1023), em 56 % de rendimento.

MS: 210 (30), 167 (27), 139 (55), 124 (76), 91 (100), 83 (69), 69 (35).

¹H-NMR: 0,70 - 1,04 (m, 13 H); 1,15 - 1,45 (m, 5 H); 1,67 (m, 1H); 1,84 (m, 1 H), 2,02 (m, 1 H); 2,37 (m, 0,5 H); 2,62 (m, 0,5 H); 2,82 (m, 0,5 H); 3,00 (m, 0,5 H); 3,05 (s, 1 H); 4,10 (m, 1 H); 4,52 (m, 2 H); 7,20 - 7,38 (m, 5 H).

O tratamento de uma suspensão de benziléter a 82 % de pureza (2,82 g, 7,30 mmol) e 10 % Pd/C (282 mg) em EtOH (23 ml) foi agitado em uma atmosfera de H₂. Após 5 horas a mistura de reação foi filtrada em Celite e concentrada. 3-hidróxi-1-(2,2,C-3,T-6-tetrametil-R-1-cicloexila)-1-butanona foi purificada por cromatografia cintilante (cicloexano/AcOEt = 98:2, depois 9:1), usando SiO₂ (80 g). Rendimento: 969 mg (56 %).

MS: 226 (5), 167 (18), 139 (57), 124 (28), 87 (25), 83 (100), 69 (55), 55 (26), 43 (26).

¹H-NMR: 0,73 - 1,04 (m, 13 H); 1,15 - 1,45 (m, 6 H); 1,70 (m, 1H); 1,85 (m, 1 H), 2,03 (m, 1 H); 2,41 (m, 0,5 H); 2,53 (m, 0,5 H); 2,64 (m, 0,5 H); 2,74 (m, 0,5 H); 3,30 - 3,65 (m, 1 H); 4,22 (m, 1 H).

O composto do título foi obtido a partir de 3-hidróxi-1-(2,2,C-3,T-6-tetrametil-R-1-cicloexila)-1-butanona e benzoilcloreto usando o mesmo procedimento experimental como descrito no exemplo 1.a) em 51 % de rendimento.

MS: 208(18), 191(17); 167(32), 124(44), 105(100), 83(81), 77(28), 69(84), 55(23).

¹H-NMR: 0,73 - 0,86 (m, 9 H); 0,93 (s, 3 H); 0,93 - 1,05 (m, 1 H); 1,15 - 1,35 (m, 2 H); 1,41 (m, 4 H); 1,66 (m, 1H); 1,84 (m, 1 H), 2,05 (m, 1 H); 2,79 (m, 1 H); 2,96 (m, 1 H); 5,57 (m, 1 H); 7,40 (m, 2 H); 7,53 (m, 1 H); 8,00 (m, 2 H).

c) Síntese de 3-oxociclopentadecil benzoato

Usando o mesmo procedimento experimental como descrito no exemplo 1.a) 3-oxociclopentadecil benzoato foi obtido a partir de 3-hidroxiciclopentadecanona e benzoilcloreto em 80 % de rendimento.

MS: 344 (traço), 239 (7), 222 (47), 122 (36), 105 (100), 96
5 (26), 77 (34).

¹H-NMR: 1,18 - 1,48 (m, 18 H); 1,55 - 1,88 (m, 4 H); 2,50 (m, 2 H); 2,86 (m, 2 H); 5,48 (m, 1H); 7,43 (m, 2 H); 7,55 (m, 1 H); 8,03 (m, 2 H).

¹³C-NMR: 208,4 (s); 133,0 (d); 130,4 (s); 129,6 (2 d); 128,4 (2 d); 70,8 (d); 47,2 (t); 42,4 (t); 32,6 (t); 27,7 (t); 26,2 - 26,8 (7 t); 23,1 (t); 23,0 (t).

d) Síntese de

1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-1,3-cicloexadien-1-ila)propil benzoato

Usando o mesmo procedimento experimental como descrito no exemplo 1.a) o composto do título foi obtido a partir de 3-hidróxi-1-(2,6,6-trimetil-1,3-cicloexadien-1-ila)-1-butanona e benzoilcloreto em 60 % de rendimento.

¹H-NMR: 1,08 (2 s, 6 H); 1,45 (d, 3 H); 1,75 (s, 3 H); 2,08 (m, 2 H); 2,79 (m, 1 H); 3,20 (m, 1 H); 5,66 (m, 1 H); 5,79 (m, 1 H); 5,84 (m, 1 H); 7,42 (m, 2 H), 7,53 (m, 1 H), 8,02 (m, 2 H).

¹³C-NMR: 206,4 (s); 165,7 (s); 141,5 (s); 132,8 (d); 130,5 (s); 129,5 (2 d); 128,3 (2 d); 128,1 (d); 127,9 (d); 127,8 (d); 67,5 (d); 51,2 (t); 39,7 (t); 33,9 (s); 26,2 (q); 26,1 (q); 20,2 (q); 19,1 (q).

Exemplo 6

25 Síntese dos compostos poliméricos de fórmula (I) mediante o uso de derivados de δ-damascona como material de partida

a) 1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propil 4-vinilbenzoato

Uma solução de DCC (3,60 g, 17,5 mmol) em 10 ml de

CH_2Cl_2 foi adicionada a uma solução gelada de ácido 4-vinilbenzóico (2,35 g, 15,9 mmol), DMAP (1,55 g, 12,7 mmol) e 3-hidróxi-1-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)-1-butanona (4,00 g, 19,1 mmol) em 30 ml de CH_2Cl_2 . A mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente por 5 dias. O precipitado foi extraído por filtração e o filtrado absorvido em CH_2Cl_2 , lavado duas vezes com HCl aquoso a 10 %, Na_2CO_3 aquoso saturado e NaCl aquoso saturado. As fases orgânicas foram secadas por Na_2SO_4 e concentradas. Cromatografia cintilante sobre SiO_2 (heptano/éter 9:1) deu 4,02 g do composto desejado (rendimento: 74 %).

10 MS: 193 (11), 192 (72), 177 (10), 149 (6), 148 (12), 135 (5),
132 (10), 131 (100), 124 (5), 123 (29), 122 (24), 121 (5), 108 (6), 107 (23),
103 (19), 102 (5), 91 (6), 81 (13), 79 (5), 77 (15), 69 (52), 41 (7).

15 $^1\text{H-NMR}$: 0,89 (d, $J = 7,3$ Hz); 0,93 (s, 3 H); 1,02 (s, 3 H); 1,41
(2 d, $J = 7, 6, 3$ Hz); 1,70 (m, 1 H); 1,98 (m, 1 H); 2,27 (t, $J = 10, 1$ Hz); 2,50
(m, 1 H); 2,63/3,00 (dd, $J = 18, 6, 1$ Hz); 2,79/3,15 (dd, $J = 18, 7, 1$ Hz); 5,37 (d,
 $J = 10, 1$ Hz); 5,44 (m, 1 H); 5,55 (m, 2 H); 5,85 (d, $J = 17, 1$ Hz); 6,74 (dd, $J =$
18, 11, 1 H); 7,44 (d, $J = 9, 2$ Hz); 7,95 (d, $J = 8, 2$ Hz).

20 $^{13}\text{C-NMR}$: 211,5 (s); 165,4 (s); 141,8 (s); 136,0 (d); 131,8 (d);
129,8 (d); 129,7 (s); 126,0 (d); 124,2 (d); 116,4 (t); 67,4/2 (d); 63,0 (d); 53,3
(t); 41,7 (2 t); 33,1 (2 s); 31,6 (2 d); 29,8 (q); 20,7 (q); 20,1 (q); 19,9 (q).

b) Um co-polímero aleatório de
1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propil 4-vinilbenzoato e
ácido 4-vinilbenzóico (ca 1:3)

25 Uma solução de 1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propil 4-vinilbenzoato (1,00 g, 2,9 mmol), ácido 4-vinilbenzóico (1,30 g, 8,8 mmol) e 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) (0,10 g, 0,6 mmol) em 20 ml de THF seco foi aquecida sob N_2 a 80 °C por 2 dias. Mais 0,10 g de AIBN foi adicionado e, após 2 dias, a mistura de reação foi concentrada, o produto bruto re-dissolvido em 3 ml de THF e precipitado com 4 ml de heptano (3x).

A secagem sob vácuo elevado (0,3 mbar) deu 1,93 g do composto desejado (rendimento: 84 %).

Peso molecular médio (GPC): ca. 1700 g/mol.

IR (puro): 2925m (br.), 2870w, 2644w (br.), 2537w (br.),
5 1685s, 1606s, 1573m, 1508w, 1448w, 1419m, 1368m, 1311m, 1271s (br.),
1176s, 1101m, 1046m, 1016m, 936w, 882w, 854m, 800m, 774s, 705s, 684w,
670w.

¹³C-NMR em THF-D₈: 211,6 (s, br.); 167,6 (s, br.); 165,7 (s,
br.); 150,6 (s, br.); 132,7 (d); 130,6 (d, br.); 129,8 (s, br.); 128,4 (d, br.); 125,0
10 (d); 124,9 (d); 63,3 (d); 54,0 (t); 44,5 (t, br.); 42,5 (t); 41,7 (d, br.); 33,7 (s);
32,6 (d); 30,0 (q); 21,1 (q); 20,2 (q, br.).

c) 2-[2-(2-metoxietóxi)etóxi]etil 4-vinilbenzoato

Como descrito no Exemplo 6a) o composto foi obtido por reagir junto DCC (3,1 g, 14,9 mmol), ácido 4-vinilbenzóico (2,0 g, 13,5 mmol), DMAP (1,3 g, 10,8 mmol) e 2-[2-(2-metoxietóxi)etóxi]etanol (3,3 g, 20,3 mmol) por 2 dias. Cromatografia cintilante sob SiO₂ (gradiente heptano/éter) e secagem sob vácuo elevado deu 3,1 g de um óleo ligeiramente amarelo (rendimento: 78 %).

MS: 176 (8), 175 (63), 174 (5), 148 (13), 132 (11), 131 (100),
20 103 (26), 102 (8), 89 (7), 87 (7), 77 (16), 59 (24), 58 (15), 45 (7).

¹H-NMR: 3,36 (s, 3 H); 3,53 (m, 2 H); 3,66 (m, 4 H); 3,71 (m, 2 H); 3,83 (m, 2 H); 4,48 (m, 2 H); 5,38 (d, J = 11, 1 H); 5,86 (d, J = 17, 1 H); 6,75 (dd, J = 11, 18, 1 H); 7,45 (d, J = 9, 2 H); 8,01 (d, J = 8, 2 H).

¹³C-NMR: 166,3 (s); 142,0 (s); 136,0 (d); 130,0 (d); 129,3 (s);
25 126,1 (d); 116,5 (t); 71,9 (t); 70,7 (t); 70,6 (t); 70,6 (t); 69,2 (t); 64,1 (t); 59,0 (q).

d) Um copolímero aleatório de 1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propil 4-vinilbenzoato e 2-[2-(2-metoxietóxi)etóxi]etil 4-vinilbenzoato (ca. 1:2)

Uma solução de 1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propil 4-vinilbenzoato (0,29 g, 0,85 mmol) e de 2-[2-(2-metoxietóxi)etóxi]etyl 4-vinilbenzoato (0,50 g, 1,7 mmol) em 5 ml de THF seco foi rapidamente adicionada a uma solução agitada de 0,05 g (0,3 mmol) de AIBN em 5 ml de THF seco sob N₂. A mistura de reação foi aquecida em 80 °C por 90 horas. Após esfriamento para a temperatura ambiente, 1 ml de metanol foi adicionado e a mistura concentrada. O produto bruto foi absorvido em 2 ml de THF e extraído com 4 a 6 ml de heptano. A fase de hexano foi decantada e o procedimento repetido duas vezes. A concentração da fases de heptano e secagem sob vácuo elevado proporcionou 0,53 g de um óleo altamente viscoso (rendimento: 67 %).

Peso molecular médio (GPC): ca. 8000 g/mol.

IR (puro): 3013w, 2922m, 2870m, 1710s, 1651w, 1607m, 1573w, 1507w, 1451m, 1418m, 1374m, 1365m, 1352m, 1307m, 1270s, 1197m, 1179m, 1135m, 1098s, 1029m, 1016m, 999w, 986w, 940m, 826w, 852m, 771m, 707s, 682m.

¹³C-NMR: 211,7 (s, br.); 166,1 (s); 165,3 (s); 149,2 (s, br.); 131,7 (d); 129,6 (d, br.); 128,6 (d, br.); 128,1 (d, br.); 127,4 (d, br.); 124,3 (d); 124,2 (d); 71,9 (t); 70,6 (t); 70,6 (t); 69,2 (t); 67,3 (d, br.); 64,0 (t); 62,9 (d); 59,0 (q); 53,3 (t); 41,7 (t); 40,7 (d, br.); 33,1 (s); 31,6 (d); 29,8 (q); 20,7 (q); 20,1 (q); 19,9 (q).

e) Um copolímero aleatório de 1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propil 4-vinilbenzoato e 2-[2-(2-metoxietóxi)etóxi]etyl 4-vinilbenzoato (ca. 1:3)

Como descrito no Exemplo 6c) o polímero foi obtido por reagir juntos 0,19 g (0,57 mmol) de 1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-3-cicloexen-1-ila)propil 4-vinilbenzoato, 2-[2-(2-metoxietóxi)etóxi]etyl 4-vinilbenzoato (0,50 g, 1,7 mmol) e AIBN (0,3 mmol) para dar 0,39 g de um óleo altamente viscoso (rendimento: 56 %).

Peso molecular médio (GPC): ca. 6100 g/mol.

IR (puro): 2927m, 2869m, 1711s, 1650w, 1607m, 1573w, 1507w, 1451m, 1418m, 1373m, 1366m, 1352m, 1307m, 1270s, 1197m, 1179m, 1098s, 1029m, 1016m, 998w, 985w, 940m, 853m, 772m, 707m,

5 683m.

¹³C-NMR: 166,1 (s); 165,3 (s); 149,3 (s, br.); 131,7 (d); 129,6 (d, br.); 128,2 (d, br.); 124,3 (d); 71,9 (t); 70,6 (t); 70,6 (t); 69,2 (t); 68,0 (t); 64,0 (t); 62,9 (d); 59,0 (q); 53,3 (t); 41,7 (t); 40,7 (d, br.); 33,1 (s); 21,6 (d); 29,8 (q); 20,7 (q); 20,1 (q); 19,9 (q).

10 Exemplo 7

Liberação em um ingrediente de perfume de solução aquosa tamponada contendo um tensoativo não iônico e um polímero de acordo com a invenção

Uma solução tamponante alcalina contendo 1 % em peso de um tensoativo não iônico foi preparada por dissolver dois tabletes de tamponante de borato pH = 9,2 e 2,24 g de Triton® X100 (origem: Union Carbide) em uma mistura de 160 ml de água e 40 ml de acetonitrila. Para determinar o valor do pH exato da solução de reação final, 10 ml do tamponante foram diluídos com 2 ml de acetonitrila (para dar uma mistura de água/acetonitrila 2:1) e os valores do pH medidos para serem 10,5.

20 50 µl de uma solução a 0,25 M do composto de teste em THF, foram adicionados a 5 ml do tamponante alcalino mencionado acima (água/acetonitrila 4:1) e diluídos com 1 ml de acetonitrila (para dar uma mistura final de água/acetonitrila 2:1). A amostra foi deixada se agitar em temperatura ambiente por 3 dias, depois extraída com 1 ml de heptano e deixada decantar por 30 min. A fase de heptano (0,5 µl) foi injetada três vezes em um cromatógrafo a gás Carlo Erba MFC 500 equipado com um autoclassificador Fisons AS 800 e uma coluna capilar J & W Scientific DB1 (30 m, 0,32 mm i.d.) em 70 °C por 10 min depois a 260 °C (10 °C/min), pressão de hélio 50 kPa, temperatura de injeção 250 °C, temperatura do

detector 280 °C. A quantidade de damasco liberada foi determinada por calibração padrão externa de cinco concentrações diferentes em heptano, usando a média de cinco injeções por cada ponto de calibração. Os resultados são resumidos na tabela que segue:

| composto do exemplo | quantidade de damasco liberada (em % molar) |
|---------------------|--|
| 6b) | 9 |
| 6d) | 9 |
| 6e) | 15 |

5 Visto que os compostos listados na tabela foram observados serem estáveis em meio ácido, a δ-damasco foi liberada em todas as experiências sob condições alcalinas. Os resultados demonstram que a taxa de damasco liberada pode ser adaptada às necessidades particulares da aplicação final mediante pequenas variações da estrutura do precursor tal como um aumento na quantidade de um co-monômero hidrófilo incorporado na cadeia principal do polímero.

Exemplo 8

Uma base amaciante de tecido contendo um composto de fórmula (I)

15 Uma base amaciante de tecido foi preparada por misturar os seguintes ingredientes:

| <u>Ingredientes</u> | <u>Partes em peso</u> |
|---|-----------------------|
| Stepantex VK 90 diester quat ⁽¹⁾ | 16,5 |
| Cloreto de cálcio | 0,2 |
| Água Deionizada | <u>81,8</u> |
| Total | 100 |

1) origem: Stepan Europe, France

O composto a ser testado foi adicionado a 35 g de base amaciante de tecido em uma quantidade variando entre 0,15 e 1 mmol. Após

agitação vigorosa a mistura foi despejada no compartimento do amaciante de tecido de uma máquina de lavar roupa Miele Novotronic W900-79 CH. Depois, 17 toalhas absorventes pequenas (18 x 18 cm, cerca de 30 g cada uma) e 2,3 kg de toalhas de algodão grandes (11 toalhas de 50 x 70 cm) foram
5 lavadas em 40 °C usando o programa de ciclo baixo e 136 g de detergente não perfumado Henkel "ECE Colour fastness Test Detergent 77".

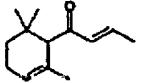
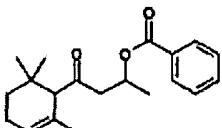
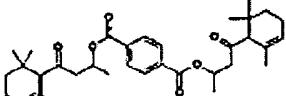
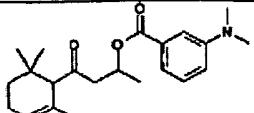
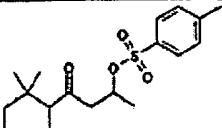
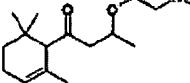
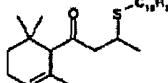
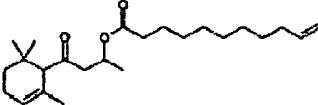
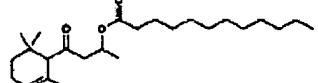
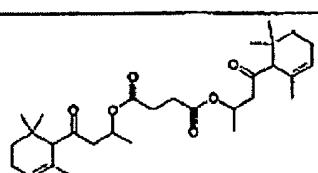
No final da lavagem, as 17 toalhas absorventes pequenas foram secadas em um espaço de secagem por 24 horas e depois embaladas frouxamente em folha de alumínio e avaliadas por um painel de 20 pessoas 24
10 horas, 3 dias e 7 dias após a lavagem.

Cada participante do painel foi indagado a respeito da taxa das várias toalhas absorventes testadas em uma escala de intensidade de 1 a 7 (1: nenhum odor, 2: odor fraco, 3: odor ligeiramente fraco, 4: odor médio, 5: odor ligeiramente forte, 6: odor forte, 7: odor muito forte).

15 Como referência foi usado uma base amaciante de tecido contendo 1 mmol de alfa-damascona pura testada através do mesmo processo.

Os resultados são resumidos nas tabelas que seguem por diferentes enonas de perfume:

1) α-damascona versus seus derivados de fórmula (I):

| molécula testada | quantidade ¹⁾ | mmol ²⁾ | intensidade média ³⁾ |
|---|--------------------------|--------------------|---------------------------------|
|  | 0,55 | 1,0 | 2,8 |
| referência | 0,2 | 0,365 | 2,7 |
|  | 0,90 | 1,0 | 4,7 |
| | 0,30 | 0,334 | 4,4 |
| | 0,15 | 0,167 | 4,1 |
|  | 0,79 | 0,5 | 5,0 |
|  | 1,02 | 1,0 | 3,9 |
|  | 1,04 | 1,0 | 4,5 |
|  | 0,80 | 1,0 | 3,3 |
|  | 1,37 | 1,0 | 3,4 |
|  | 1,08 | 1,0 | 4,5 |
|  | 1,12 | 1,0 | 4,1 |
|  | 0,72 | 0,5 | 4,0 |

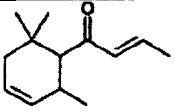
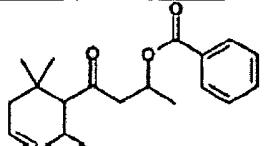
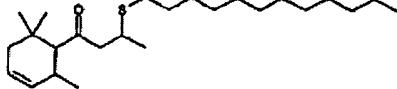
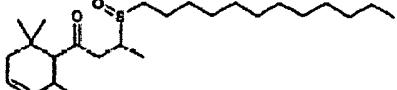
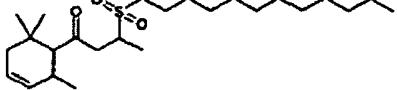
1) quantidade adicionada dentro das 35 g da base amaciante de tecido, em partes em peso

2) mili moles adicionados dentro das 35 g da base amaciante

de tecido

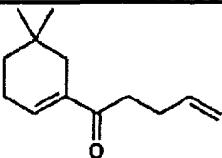
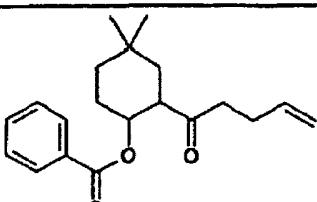
3) média da intensidade de odor do tecido seco no período variando de um dia a sete dias após a lavagem

2) α -damascona versus seus derivados de fórmula (I):

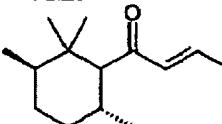
| molécula testada | quantidade ¹⁾ | mmol ²⁾ | intensidade média ³⁾ |
|---|--------------------------|--------------------|---------------------------------|
|  referência | 0,55% | 1,0 | 3,2 |
|  | 0,90% | 1,0 | 4,5 |
|  | 1,13 | 1,0 | 4,5 |
|  | 1,17 | 1,0 | 4,6 |
|  | 1,22 | 1,0 | 4,2 |

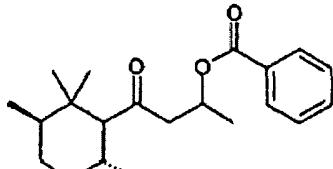
5

3) Dynascone® (origem: Firmenich AS, Switzerland) versus um derivado de fórmula (I):

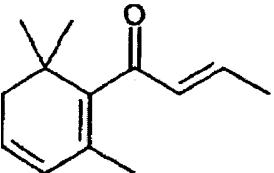
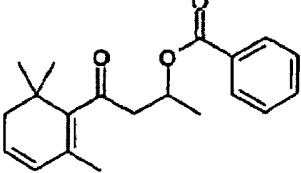
| molécula testada | quantidade ¹⁾ | mmol ²⁾ | intensidade média ³⁾ |
|---|--------------------------|--------------------|---------------------------------|
|  referência | 0,55 | 1,0 | 3,3 |
|  | 0,89 | 1,0 | 5,4 |

4) 1-(2,2,3,6-tetrametil-1-cicloexila)-2-buten-1-oná (origem: Firmenich AS, Switzerland) versus um derivado de fórmula (I):

| molécula testada | quantidade ¹⁾ | mmol ²⁾ | intensidade média ³⁾ |
|--|--------------------------|--------------------|---------------------------------|
|  | 0,59 | 1,0 | 3,3 |

| | | | |
|---|------|------|-----|
| Referência | | | |
|  | 0,54 | 0,58 | 3,8 |

5) 1-(2,2,3-trimetil-1,3-cicloexadien-1-ila)-2-buten-1-oná versus um derivado de fórmula (I):

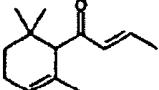
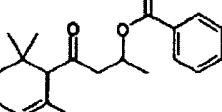
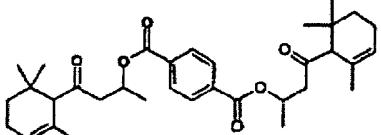
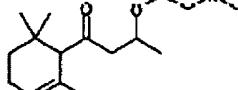
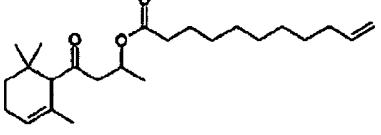
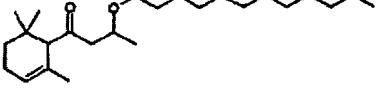
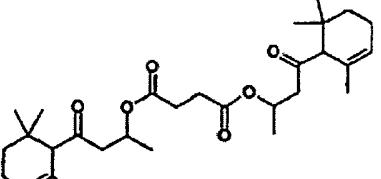
| molécula testada | quantidade ¹⁾ | mmol ²⁾ | intensidade média ³⁾ |
|---|--------------------------|--------------------|---------------------------------|
|  Referência | 0,54 | 1,0 | 3,4 |
|  | 0,92 | 1,0 | 4,1 |

Exemplo 9

Uma base detergente de tecido granular contendo um composto de fórmula (I)

2 Mmoles de compostos a ser testado (ou 0,001 mol para o derivado de tereftalato) foram adicionados a 100 g de detergente não perfumado Henkel "ECE Colour fastness Test Detergent 77". Após mistura, a nova base de detergente foi despejada no compartimento de pó de uma máquina de lavar roupa Miele Novotronic W900-79 CH. O amaciante de tecido não foi usado. Depois, 17 toalhas absorventes pequenas (18 x 18 cm, cerca de 30 g cada uma) e 2,3 kg de toalhas de algodão grandes (11 toalhas de 50 x 70 cm) foram lavadas em 40 °C usando o programa de ciclo baixo. Secagem, armazenagem e avaliação olfativa foram executadas como descrito no exemplo 8) e os resultados são resumidos nas seguintes tabelas:

1) α-damascona versus seus derivados de fórmula (I):

| molécula testada | quantidade ¹⁾ | mmol ²⁾ | intensidade média ³⁾ |
|---|--------------------------|--------------------|---------------------------------|
|  Referência | 0,38 | 2,0 | 2,3 |
|  | 0,63 | 2,0 | 4,6 |
|  | 0,55 | 1,0 | 3,2 |
|  | 0,56 | 2,0 | 2,8 |
|  | 0,75 | 2,0 | 4,6 |
|  | 0,78% | 2,0 | 4,0 |
|  | 0,50 | 1,0 | 4,6 |

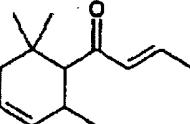
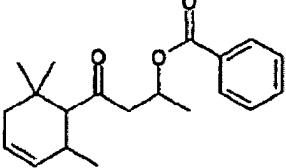
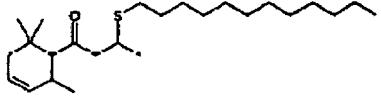
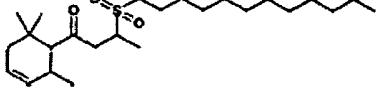
1) quantidade adicionada dentro das 100 g da base detergente de tecido, em partes em peso

2) mili moles adicionados dentro das 100 g da base detergente de tecido

5 3) média da intensidade de odor do tecido seco no período

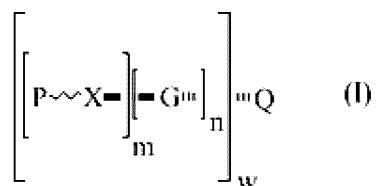
variando de um dia a sete dias após a lavagem

2) α -damascona versus seus derivados de fórmula (I):

| molécula testada | quantidade ¹⁾ | mmol ²⁾ | intensidade média ³⁾ |
|---|--------------------------|--------------------|---------------------------------|
|  Referência | 0,39 | 2,0 | 2,6 |
|  | 0,63 | 2,0 | 4,4 |
|  | 0,79 | 2,0 | 3,2 |
|  | 0,53 | 1,25 | 3,6 |

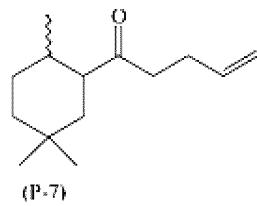
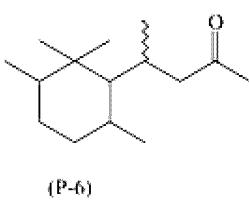
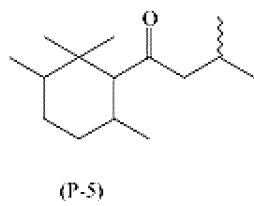
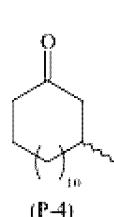
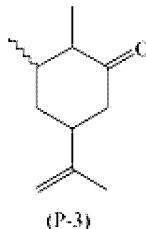
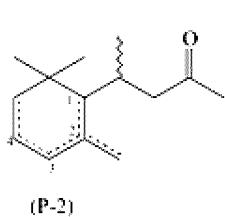
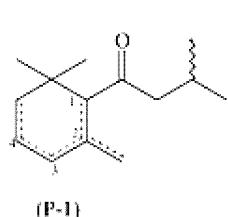
REIVINDICAÇÕES

1. Composição de perfume ou artigo perfumado, **caracterizada** pelo fato de que compreende como ingrediente ativo pelo menos um composto de fórmula:



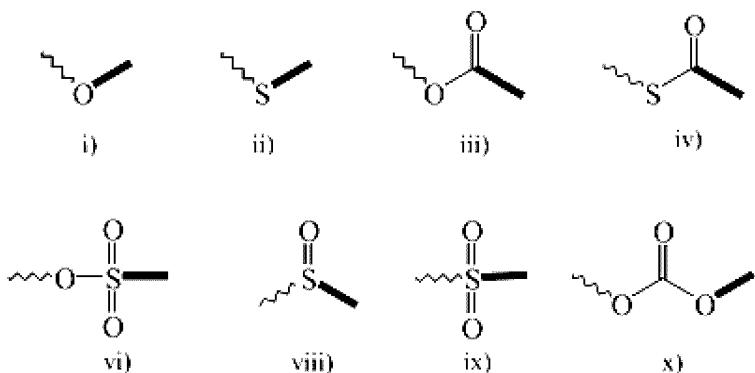
em que:

- a) w representa um número inteiro de 1 a 2;
- b) n representa 1 ou 0;
- c) m representa 1 ou 2;
- d) P representa um átomo de hidrogênio ou um radical das fórmulas de (P-1) a (P-7), na forma de qualquer um de seus isômeros;



em cujas fórmulas as linhas onduladas indicam a localização da ligação entre dito P e X e as linhas pontilhadas representam uma ligação única ou dupla, e com a condição de que pelo menos um dos grupos de P é das fórmulas de (P-1) a (P-7);

e) X representa um grupo funcional selecionado do grupo consistindo das fórmulas:

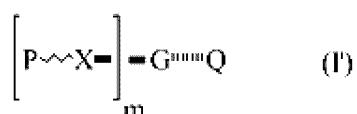


em cujas fórmulas as linhas em negrito indicam a localização da ligação entre dito X e G, e as linhas onduladas indicam a localização da ligação entre dito P e X; e com a condição de que X pode não existir quando P representa um átomo de hidrogênio;

f) G representa um radical bivalente ou trivalente derivado de um fenil, possivelmente substituído, ou radical hidrocarboneto de alquila, alquenila ou alcadienila, linear, ou ramificado divalente tendo de 8 a 22 átomos de carbono, dito radical hidrocarboneto sendo possivelmente substituído e contendo de 1 a 5 grupos funcionais selecionados do grupo consistindo de éter, éster, cetona, amina, aminas quaternárias e amidas; possivelmente substituintes de G são átomos de halogênio, grupos NO_2 , OR^6 , NR^6_2 , COOR^6 ou R^6 , R^6 representando um grupo de alquila ou alquenila C₁ a C₈; e

g) Q representa um átomo de hidrogênio (em cujo caso w = 1 e n = 1), ou representa um grupo $[(P-X)_m(G)_n]$ em que P, X, G, n e m são como definidos anteriormente (em cujo caso w = 1).

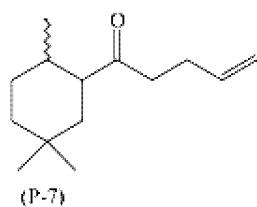
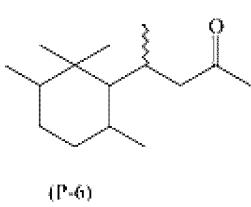
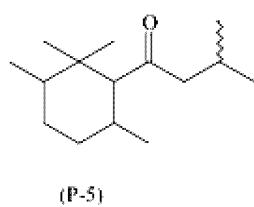
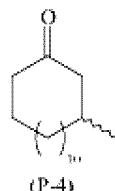
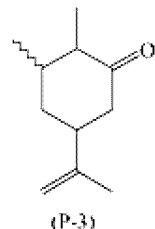
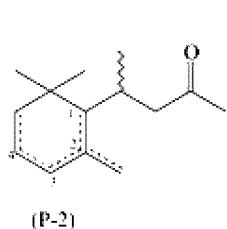
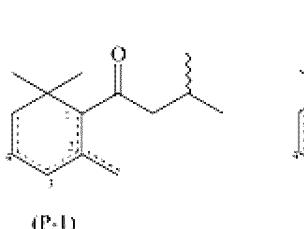
2. Composição de perfume ou artigo perfumado de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o ingrediente ativo é de fórmula:



em que m representa 1 ou 2;

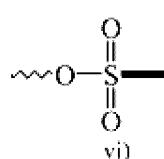
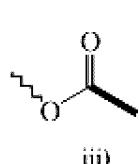
Q representa um átomo de hidrogênio;

P representa um radical das fórmulas de (P-1) a (P-7), na forma de qualquer um de seus isômeros:



em cujas fórmulas as linhas onduladas indicam a localização da ligação entre dito P e X e as linhas pontilhadas representam uma ligação única ou dupla;

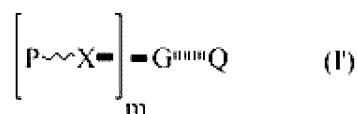
X representa um grupo funcional selecionado do grupo consistindo das fórmulas



em cujas fórmulas as linhas em negrito indicam a localização da ligação entre ditos X e G, e as linhas onduladas indicam a localização da ligação entre dito P e X; e

G representa um radical derivado de fenil bivalente ou trivalente, possivelmente substituído com átomos de halogênio, NO₂, OR⁶, NR⁶₂, COOR⁶ e grupos de R⁶, R⁶ representando um grupo de alquila ou alquenila C₁ a C₆.

3. Composição de perfume ou artigo perfumado de acordo com a reivindicação I, **caracterizada** pelo fato do ingrediente ativo ser de fórmula:

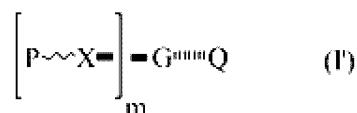


em que P, m e Q são como definidos na reivindicação 2;

X representa um grupo funcional de fórmula iii) ou x), como definido na reivindicação 1, e

G representa um radical bivalente derivado de um radical hidrocarboneto de alquila ou alquenila linear ou ramificado tendo de 8 a 15 átomos de carbono..

4. Composição de perfume ou artigo perfumado de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o ingrediente ativo é de fórmula:

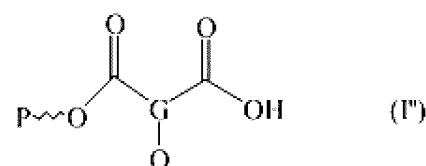


em que P, m e Q são como definidos na reivindicação 2;

X representa um grupo funcional selecionado do grupo consistindo das fórmulas ii), viii) ou ix), como definidas na reivindicação I; e

G representa um radical bivalente ou trivalente derivado de um radical hidrocarboneto de alquila ou alquenila linear ou ramificado tendo de 8 a 15 átomos de carbono.

5. Composição de perfume ou artigo perfumado de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o ingrediente ativo é de fórmula (II):



em que Q e P são como definidos na reivindicação 2; e

G representa um radical trivalente derivado de um radical hidrocarboneto de alquila ou alquenila linear ou ramificado tendo de 3 a 6 átomos de carbono.

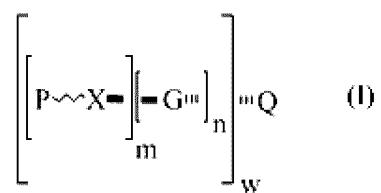
6. Artigo perfumado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de ser na forma de um detergente sólido ou líquido, um amaciante de tecido, um perfume, água de colônia ou loção após barba, um sabão perfumado, um gel de banho de chuveiro ou banheira, musse, óleo ou sal, um produto de higiene ou produto de tratamento de cabelo, um produto de tratamento corporal, um desodorizante ou antiperspirante, um refrescante de ar, uma preparação cosmética, um refrescante de tecido, um líquido para passar a ferro, um papel, um pano de limpeza ou branqueador.

7. Método para melhorar, intensificar ou modificar o odor de um artigo perfumado ou composição de perfume, **caracterizado** pelo fato de compreender a adição a dito artigo ou composição de uma quantidade eficaz de fragrância de um composto de fórmula (I), como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.

8. Método para perfumar uma superfície, **caracterizado** pelo fato de que dita superfície é tratada na presença de um composto de fórmula (I) como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.

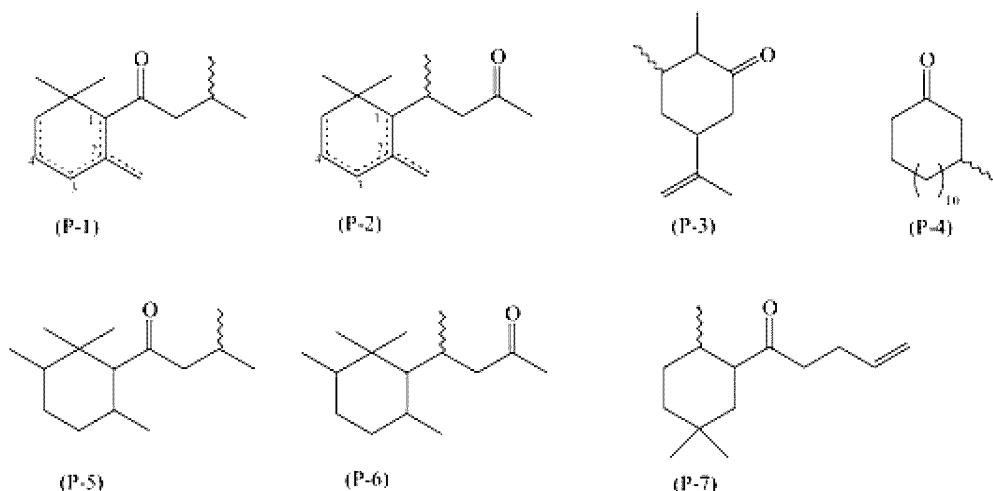
9. Método para intensificar ou prolongar o efeito de difusão de um ingrediente odorífero sobre uma superfície, **caracterizado** pelo fato de que dita superfície é tratada na presença de um composto de fórmula (I) como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.

10. Composto da fórmula (I)



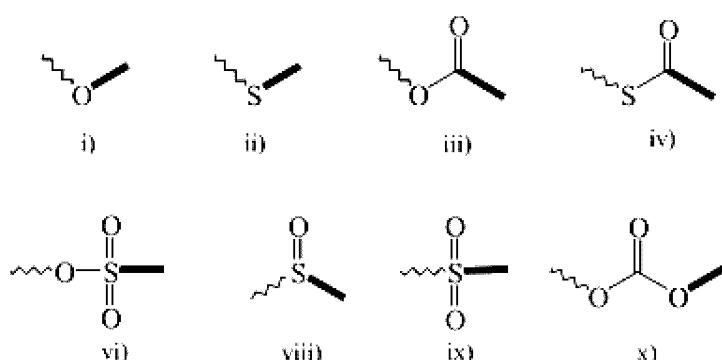
caracterizado pelo fato de que

- a) w representa um número inteiro de 1 a 2;
 - b) n representa 1 ou 0;
 - c) m representa 1 ou 2;
 - d) P representa um átomo de hidrogênio ou um radical das fórmulas de (P-1) a (P-11), na forma de qualquer um de seus isômeros;



em cujas fórmulas as linhas onduladas indicam a localização da ligação entre dito P e X e as linhas pontilhadas representam uma ligação única ou dupla, e com a condição de que pelo menos um dos grupos de P é das fórmulas de (P-1) a (P-7);

e) X representa um grupo funcional selecionado do grupo consistindo das fórmulas:



em cujas fórmulas as linhas em negrito indicam a localização da ligação entre os átomos.

ditos X e G, e as linhas onduladas indicam a localização da ligação entre dito P e X; e com a condição de que X pode não existir quando P representa um átomo de hidrogênio;

f) G representa um radical bivalente ou trivalente derivado de um radical de fenil, possivelmente substituído, ou um radical hidrocarboneto de alquila, alquenila ou alcadienila, linear, ou ramificado bivalente ou trivalente tendo de 8 a 22 átomos de carbono, dito radical hidrocarboneto sendo possivelmente substituído e contendo de 1 a 5 grupos funcionais selecionados do grupo consistindo de éter, éster, cetona, amina, aminas quaternárias e amidas; possivelmente substituintes de G são átomos de halogênio, grupos NO_2 , OR^6 , NR^6_2 , COOR^6 ou R^6 , R^6 representando um grupo de alquila ou alquenila C₁ a C₈; e

g) Q representa um átomo de hidrogênio (em cujo caso w = 1 e n = 1), ou representa um grupo $[(\text{P}-\text{X})_m(\text{G})_n]$ em que P, X, G, n e m são como definidos anteriormente (em cujo caso w = 1), contanto que 3-(fenilmetóxi)-1-(2,6,6-trimetil-2-cicloexen-1-ila)-1-butanona, 4-(fenilsulfonila)-4-(2,6,6-trimetil-1,3-cicloexadien-1-ila)-2-butanona, 4-(feniltio)-4-(2,6,6-trimetil-1-cicloexen-1-ila)-2-butanona, 4-(fenilsulfonila)-4-(2,6,6-trimetil-1 ou 2-cicloexen-1-ila)-2-butanona, 2-metil-5-(1-metiletenila)-3-[(4-metilfenila)sulfonila]-cicloexanona, 2-metil-5-(1-metiletenila)-3-(fenilmetóxi)-cicloexanona, 2-metil-5-(1-metiletenila)-3-(octiltio)-cicloexanona, 3,3'-tiobis[2-metil-5-(1-metiletenila)-cicloexanona, 2-metil-5-(1-metiletenila)-3-(feniltio)-cicloexanona e seus isômeros óticos, 4-(fenilsulfonila)-4-(2,5,6,6-tetrametil-1 ou 2-cicloexen-1-ila)-2-butanona e seus isômeros óticos, beta-[(4-metilfenila)tio]-benzenopropanal, beta-[4-(trifluorometila)fenóxi]-benzenopropanal, beta-(fenilsulfonila)-benzenopropanal, beta-(fenilmetóxi)-benzenopropanal, beta-[[[3,5-bis(1,1-dimetiletila)-4-hidroxifenila]metila]tio]-benzenopropanal, beta-[(4-

bromo-3-metilfenila)tiol-benzenopropanal, beta-[(4-clorofenila)tio]benzenopropanal, beta-[(4-metilfenila)sulfonila]-benzenopropanal, e beta-(feniltio)- benzenopropanal são excluídos.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE PERFUME OU ARTIGO PERFUMADO, MÉTODO PARA MELHORAR, INTENSIFICAR OU MODIFICAR O ODOR DE UM ARTIGO PERFUMADO OU COMPOSIÇÃO DE PERFUME, MÉTODO PARA PERFUMAR UMA SUPERFÍCIE, MÉTODO PARA INTENSIFICAR OU PROLONGAR O EFEITO DE DIFUSÃO DE UM INGREDIENTE ODORÍFERO SOBRE UMA SUPERFÍCIE, E, COMPOSTO”

A presente invenção diz respeito ao campo de perfumarias. Mais particularmente, diz respeito a compostos que compreendem pelo menos uma porção β -oxi ou β -tio carbonila capaz de liberar uma molécula de perfume tal como, por exemplo, uma cetona α,β -insaturada, aldeído ou éster carboxílico. A presente invenção diz respeito também ao uso de ditos compostos em perfumaria assim como as composições de perfume ou artigos perfumados compreendendo os compostos da invenção.