



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

(11) PI 0815373-6 B1

(22) Data do Depósito: 07/08/2008

(45) Data de Concessão: 02/01/2018



(54) Título: COMPOSTOS DERIVADOS DE CICLO-HEXENO, SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, USOS DOS REFERIDOS COMPOSTOS, MÉTODOS PARA APERFEIÇOAR, AUMENTAR OU MODIFICAR UMA BASE DE PRODUTO DE CONSUMIDOR E APLICAÇÃO DE FRAGRÂNCIA

(51) Int.Cl.: C07C 47/45; C07C 47/445; C07C 35/18; C07C 35/27

(30) Prioridade Unionista: 10/08/2007 GB 07 15496.6

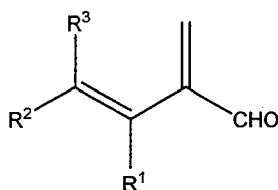
(73) Titular(es): GIVAUDAN SA

(72) Inventor(es): ANDREAS GOEKE; YUE ZOU

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSTOS DERIVADOS DE CICLO-HEXENO, SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, USOS DOS REFERIDOS COMPOSTOS, MÉTODOS PARA APERFEIÇOAR, AUMENTAR OU MODIFICAR UMA BASE DE PRODUTO DE CONSUMIDOR E APLICAÇÃO DE FRAGRÂNCIA".

A presente invenção refere-se a um novo processo para a produção de derivados de formil ciclo-hexeno que são adequados para uso como fragrâncias como tal ou como intermediários para a preparação de fragrâncias adicionais. Em particular, a presente invenção refere-se a uma reação de domino-metilenação-Diels-Alder de aldeídos α,β -não-saturados usando-se formaldeído na presença de 1,3-butadienos.

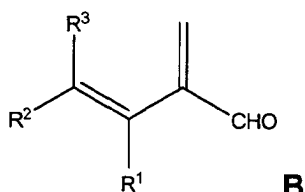
Tem sido conhecido por longo tempo que aldeídos α,β -insaturados podem ser metilenatados com formaldeído para dienos da fórmula



Contudo, estes dienos são instáveis e dimerizam rapidamente. Por exemplo, R. Pummerer et al. (Liebigs Ann. 1953, 583, 161) descreveram a dimerização de um formilbutadadieno. Similarmente, a reação de formilbutadadieno com dienófilos diferentes pobres de elétrons foi descrita em JP Kokoku 50-16791 de Daiichi Seiyaku Co. Devido à instabilidade dos dienos, até agora tem sido somente possível preparar derivados de formilciclo-hexeno similares a caranguejo. Por exemplo, a preparação de 2-acetilbuta-1,3-dieno via reação de Friedel-Crafts de complexos de ferro carbonila e reação subsequente com ciclopentadieno foi descrita por F. Brion (Angew. Chem. 1981, 93, 900).

Surpreendentemente, os inventores verificaram agora que aldeídos α,β -insaturados suportam uma metilenação *in situ* usando formaldeído, e que os formil butadienos resultantes suportam uma reação organocatalisada de Diels-Alder com 1,3-butadienos, isto é, um processo baseado em uma síntese de um-pote, em que a dimerização dos formilbutadienos é suprimida.

Consequentemente, a presente invenção se refere em um de seus aspectos a um processo compreendendo reagir formilbutadadieno de fórmula B



no qual

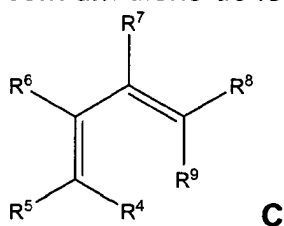
R^1 é hidrogênio, metila ou etila;

R^2 é hidrogênio, C_1 - C_6 alquila (por exemplo, etila, isopropila), ou C_2 - C_6 al-
5 quenila (por exemplo, 1-but-1-enila);

R^3 é hidrogênio, metila ou etila; ou

ou R^1 e R^3 ou R^2 e R^3 formam juntos com os átomos de carbono aos quais
eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros (por exemplo,
ciclopentenila, ciclo-hexenila);

10 com um dieno de fórmula **C**

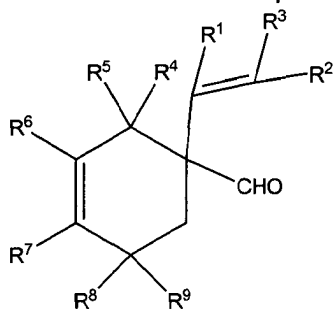


no qual

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 são independentemente selecionados de hidrogênio,
 C_1 - C_6 alquila (por exemplo, metila, isopropila, terc-butila, pentila), ou C_2 - C_6
15 alquenila (por exemplo, 2-metil-pent-2-en-5ila, 2-metil-prop-2-en-3-ila, 2-
metil-pent-2-en-5-ila); ou

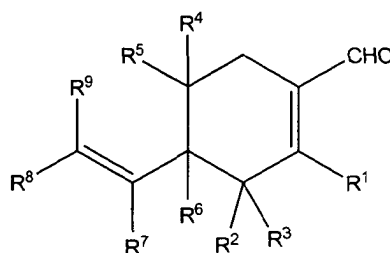
R^4 + R^9 juntos são um resíduo bivalente selecionado de $-(CH_2)_n-$ no qual n
é 1 ou 2, $-C(=C(CH_3)_2)-$, e $-C(=C(CH_2CH_3)_2)-$;

resultando em compostos de fórmulas (Ia) e/ou (Ib)



(Ia)

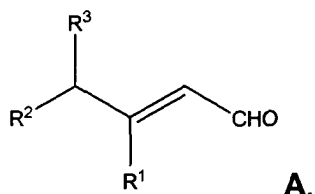
e/ou



(Ib)

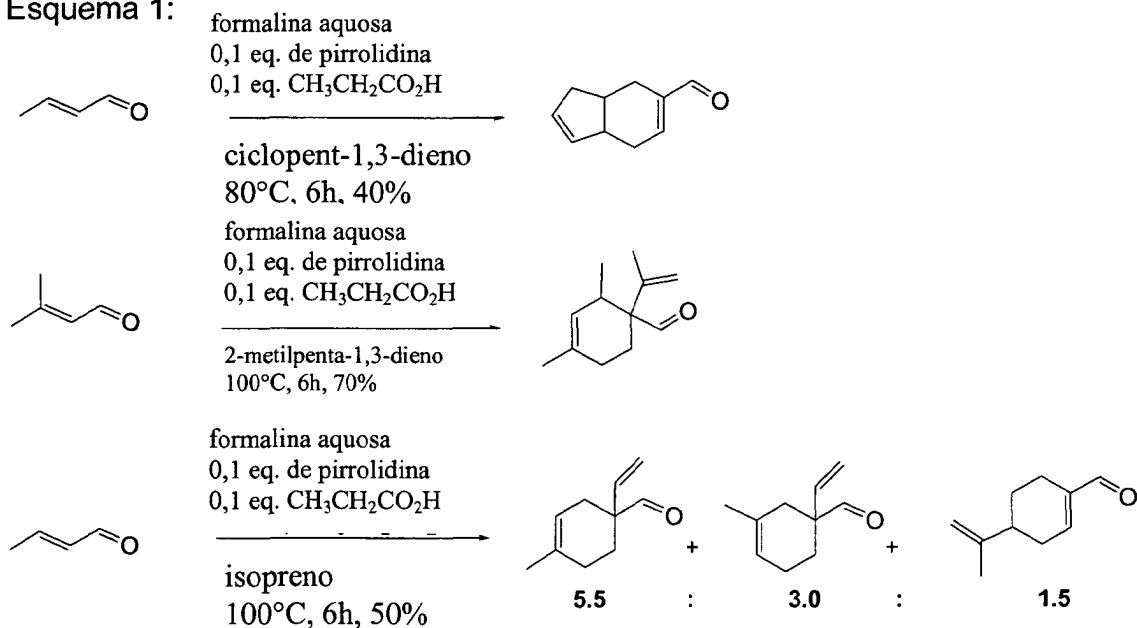
caracterizados em que na presença de um catalisador de metilenação e for-

malina, o formilbutadieno de fórmula **B** é preparado *in situ* de aldeído α,β -insaturado de fórmula **A**



- Dependendo das propriedades específicas do dieno de fórmula **C** usado, ou compostos de fórmula (Ia) ou (Ib), ou misturas destes, podem ser preparados. Por exemplo, partindo-se de compostos de fórmula **C** no qual $R^4 + R^9$ juntos formam um resíduo bivalente (isto é, dienos cíclicos), os compostos de fórmula (Ib) podem seletivamente serem preparados. Por outro lado, os compostos de fórmula (Ia) podem seletivamente serem preparados partindo-se de dienos ricos em elétron, tais como dimetil-butadieno, em que misturas de compostos de fórmulas (Ia) e (Ib) podem ser preparadas se dienos pobres de elétron, tais como butadieno, isopreno ou mirceno forem usados, conforme exemplificado no Esquema 1 abaixo. Nos últimos casos, o teor de compostos (Ib) na mistura de compostos de fórmulas (Ia) e (Ib) pode variar de 5%-40% em peso baseado na quantidade total da mistura.

Esquema 1:



- Catalisadores de metilenação são bem conhecidos na técnica. Por exemplo, uma mistura de aminas secundárias e ácido carboxílico, con-

forme descrito, por exemplo, por Anniina Erkkilä et al. no Journal of Organic Chemistry, Vol 71, páginas 2538 – 2541, pode ser usada. Aminoácidos, tais como prolina ou derivados destes, podem também ser usados. O catalisador pode ser usado em quantidades de cerca de 1% em mol a cerca de 100 %
5 em mol baseado no aldeído α,β -insaturado (**A**), preferivelmente de cerca de 5 % em mol a cerca de 50 % em mol, por exemplo, 20 % em mol.

Em adição ao catalisador de metilenação, um cocatalisador, tal como trifenilfosfina ou outras terc-fosfinas, ou misturas destes, podem opcionalmente ser adicionados, que podem ajudar a aumentar a seletividade
10 da reação e reduzir o tempo de reação.

Preferivelmente o novo processo é conduzido a uma temperatura de cerca de 0°C a cerca de 120°C, por exemplo, a cerca de 20°C a cerca de 80°C, por cerca de 2 a 60 horas. Contudo, pela adição de um cocatalisador, a temperatura de reação pode ser diminuída comparada à temperatura
15 de reação de um processo sem um cocatalisador.

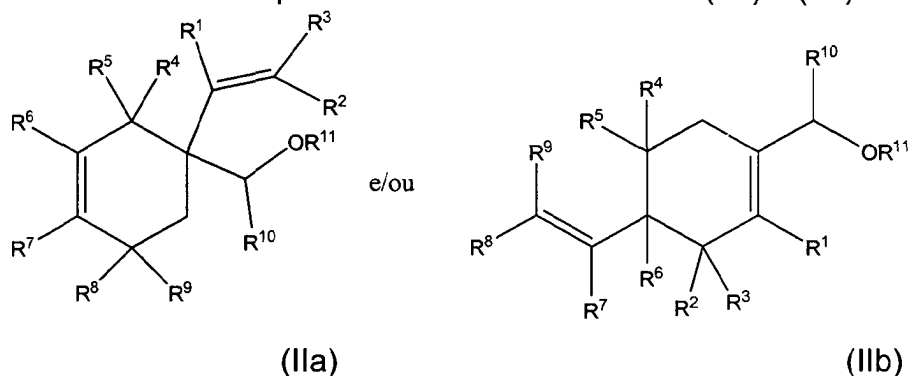
É, às vezes, prático adicionar um solvente adicional tal como tolueno, DMSO, DMF, ou outros solventes orgânicos. Por exemplo, no caso usando 1,3-butadieno é usado como dieno (**C**), a pressão que pode se elevar durante a reação pode ser reduzida pela adição de um solvente adicional.
20 Contudo, de um ponto de vista ecológico, um processo no qual água é usada como um solvente é preferido.

O processo de reação da presente invenção pode ser efetuado em um frasco de reação ou em uma autoclave.

Os compostos de fórmulas (Ia) e (Ib) podem ser purificados por
25 meios conhecidos ao versado na técnica, por exemplo, simplesmente por separação da fase orgânica seguida por destilação ou por extração da mistura de reação com solventes orgânicos, tais como MTBE (metila terciária-butil éter), tolueno ou acetato de etila. A fase aquosa remanescente pode ser reutilizada em reações adicionais após ela ter sido enriquecida com formaldeído.
30 do. Alternativamente, os compostos de fórmulas (Ia) e (Ib) podem ser separados por cromatografia, por exemplo, em sílica-gel.

Os compostos de fórmulas (Ia) e (Ib) podem ser usados como

aromatizantes ou fragrâncias, ou eles podem ser usados como intermediários para a produção de aromatizante adicional e álcoois de fragrância, e derivados destes por redução dos aldeídos de fórmulas (Ia) e (Ib) na presença de um reagente de redução, tal como LiAlH_4 ou um reagente de Grignard, resultando em compostos de fórmulas (IIa) e (IIb), no qual R^{11} é hidrogênio, opcionalmente seguido por esterificação na presença de haletos de ácido carboxílico e uma base, sob condições conhecidas a um versado na técnica, resultando em compostos adicionais de fórmulas (IIa) e (IIb)



10

no qual

R^1 a R^9 têm os mesmos significados conforme dados para as fórmulas (Ia) e (Ib);

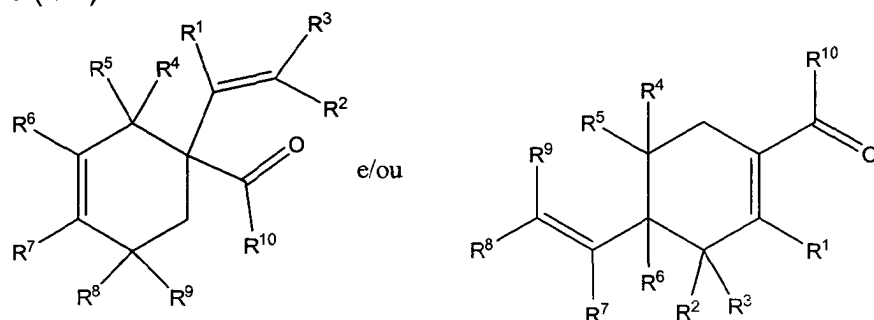
R^{10} é hidrogênio, C_1 - C_5 alquila linear ou ramificada (por exemplo, metila, etila, isopropila), ou C_2 - C_5 alquenila linear ou ramificada (por exemplo, prop-2-en-3-ila, prop-1-en-3-ila); e

15

R^{11} é hidrogênio ou COR^{12} , no qual R^{12} é hidrogênio, ou C_1 - C_3 alquila linear ou ramificada (por exemplo, etila, isopropila).

A oxidação dos compostos de fórmulas (IIa) e (IIb), na qual $\text{R}^{11} = \text{hidrogênio}$ na presença de um agente de oxidação, tal como PCC (cromato de pirídio cloro) resulta em compostos aromatizantes e de fragrância de fórmulas (IIIa) e (IIIb)

20



(IIIa)

(IIIb)

nos quais

R¹ a R⁹ têm os mesmos significados conforme dado acima;

- 5 R¹⁰ é C₁-C₅ alquila linear ou ramificada (por exemplo, metila, etila, isopropila), ou C₂-C₅ alquenila linear ou ramificada (por exemplo, prop-2-en-3-ila, prop-1-en-3-ila).

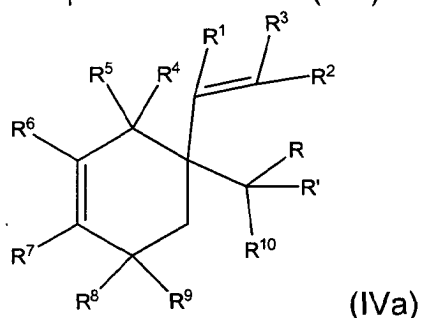
A transformação do grupo carbonila dos compostos de fórmulas (Ia), (Ib), (IIIa) e (IIIb) na presença de a) hidroxilamina em um solvente alcoólico, tais como metanol, b) metanol ou etanol, ou c) dióis, tais como etileno
10 glicol ou propileno glicol, resulta em compostos aromatizantes e de fragrância adicionais de fórmulas (IVa) e (IVb) representados aqui abaixo. A transformação do grupo carbonila ocorre sob condições conhecidas ao versado na técnica.

Usando-se o método aqui acima descrito foi possível produzir
15 conhecidos e novos compostos adequados para o uso como aromatizantes e/ou fragrâncias. Por exemplo, foi possível produzir perilla aldeído (4-(prop-1-en-2-ila)ciclo-hex-1-enocarbaldeído) e perilla álcool (1-(4-(prop-1-en-2-ila)ciclo-hex-1-enil)etanol) em uma maneira ecologicamente vantajosa, isto é, por um método organocatalítico usando-se água como solvente. Outro
20 exemplo é 4-acetoximenta-1,8-dieno, que foi identificado por P. Schreier et al., Deutsche Lebensmittel-Rundschau 1984, 80, 335, como um constituinte volátil na liquefação enzimática de polpa de manga. Contudo, além do fato que os compostos recentemente encontrados são voláteis, nenhuma propriedade adicional é dada. Bisabolenol ((4-(6-metil-hepta-1,5-dien-2-il)ciclo-hex-1-enil)metanol) e bisabolenal (4-(6-Metil-hepta-1,5-dien-2-il)ciclo-hex-1-enocarbaldeído) foram encontrados à primeira vista no óleo essencial da
25 madeira de Neocallitropsis pancheri por Raharivelomanana et al. (Journal of Natural Products, Vol. 56(2), 1993, 272-274). Contudo, nada na literatura indica que os compostos são adequados como um aromatizante ou ingrediente de fragrância. É somente conhecido da técnica anterior que alcoóis
30 sesquiterpenos possuem propriedades antibacteriais, e podem, desse modo, ser usados, por exemplo, para a preparação de desodorantes secos (WO

2005/087181).

- Onde alguns compostos são conhecidos como aromatizantes ou fragrâncias, para a maioria dos compostos nenhuma propriedade organoléptica é dada na técnica anterior, e, desse modo, constituem um aspecto adicional da presente invenção.

Consequentemente, a presente invenção refere-se em uma concretização adicional ao uso como um aromatizante ou uma fragrância de um composto de fórmula (IVa)



- no qual
- R^1 é hidrogênio, metila, ou etila;
- R^2 é hidrogênio, C_1 - C_6 alquila (por exemplo, etila, isopropila), ou C_2 - C_6 alquenila (por exemplo, 1-but-1enila);
- R^3 é hidrogênio ou metila; ou
- ou R^1 e R^3 ou R^2 e R^3 formam juntos com os átomos de carbono ao qual eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros (por exemplo, ciclopentenila ou ciclo-hexenila);
- R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 são independentemente selecionados de hidrogênio, C_1 - C_6 alquila linear ou ramificada (por exemplo, metila, isopropila, terc-butila, pentila), ou C_2 - C_6 alquenila linear ou ramificada (por exemplo, 2-metil-pent-2-en-5-ila, 2-metil-prop-2-en-3-ila);
- R^{10} é hidrogênio, C_1 - C_5 alquila (por exemplo, metila, isopropila, pentila), ou C_2 - C_5 alquenila (por exemplo, prop-1-en-3-ila, prop-2-en-3-ila, 2-metil-prop-1-en-3-ila); e
- R é hidrogênio e R' é selecionado de hidroxila ou $-OCOR^{13}$, no qual R^{13} é hidrogênio, ou C_1 - C_3 alquila (por exemplo, etila, isopropila),
- R e R' são selecionados de metóxi e etóxi, ou
- R e R' formando junto com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados

dioxolano, dioxano, carbonila, ou C=N-OH;

com a condição que 4-acetoximenta-1,8-dieno e composto(s) de fórmula (I-Va), no(s) qual(is) R¹, R⁴ a R⁶, R⁸ e R⁹ são hidrogênio, R⁷ é metila e R+R' formam junto com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados carbonila, ou R é hidrogênio e R' é hidroxila, são excluídos.

Exemplos não-limitativos são aqueles compostos de fórmula (I-Va), nos quais pelo menos dois de R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, e R⁹ não são hidrogênio, por exemplo, compostos de fórmula (IVa), nos quais R⁴ e R⁷ são metila e R⁵, R⁶, R⁸ e R⁹ são hidrogênio.

Exemplos não-limitativos são aqueles compostos de fórmula (I-Va), nos quais dois de R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, e R⁹ são metila, preferivelmente R⁴ e R⁷ são metila, e R¹ é hidrogênio ou metila.

Exemplos não-limitativos são aqueles compostos de fórmula (I-Va), nos quais R¹ é hidrogênio e R² é C₁-C₆ alquila (por exemplo, etila, isopropila), ou C₂-C₆ alquenila (por exemplo, 1-but-1-enila), preferivelmente metila, e R³ é hidrogênio ou metila.

Os compostos de fórmula (IVa) possuem notas de odor florais e cheiro de frutas.

Em concretizações particulares, os compostos de fórmula (IVa) podem ser selecionados de

2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enocarbaldeído,

(2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil) metanol,

(2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil) etanol,

1-(2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil) etanona,

acetato de (2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil) metila,

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

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

2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído,

1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)etanol,

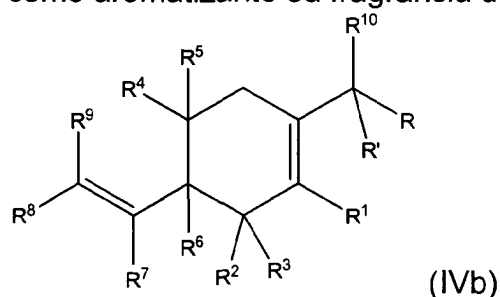
acetato de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enila) etila,

1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)-2-metilpropan-1-ol,

1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)-2-metilpropan-1-ona,

- 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)etanona,
 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ol,
 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ona,
 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)but-2-en-1-ona,
 5 1-(buta-1,3-dienil)-2,4-dimetilciclo-hex-3-enocarbaldeído,
 3,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enocarbaldeído,
 2-metil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclo-hex-3-enocarbaldeído,
 2,4-dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclo-hex-3-enocarbaldeído,
 1-(2,4-dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclo-hex-3-enil)etanol,
 10 1-ciclopentenil-2,4-dimetilciclo-hex-3-enocarbaldeído,
 4,5-dimetil-2-(2-metilprop-1-enil)-1-vinilciclo-hex-3-enocarbaldeído,
 2-metil-4-(4-metilpent-3-enil)-1-vinilciclo-hex-3-enocarbaldeído,
 3-metil-1-vinil-ciclo-hex-3-eno-carbaldeído,
 4-metil-1-vinil-ciclo-hex-3-enocarbaldeído oxima,
 15 3-metil-1-vinil-ciclo-hex-3-eno-carbaldeído oxima,
 1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído,
 1-(but-1-enil)-2,4-dimetilciclo-hex-3-enocarbaldeído,
 4-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído,
 3-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído, e
 20 1-vinilciclo-hex-3-eno carbaldeído, ou misturas destes.

Em um aspecto adicional, a presente invenção se refere ao uso como aromatizante ou fragrância de um composto de fórmula (IVb)



no qual

- 25 R¹ é hidrogênio, metila, ou etila;
 R² é hidrogênio, C₁-C₆ alquila (por exemplo, etila, isopropila), ou C₂-C₆ al-
 quenila (por exemplo, 1-but-1-enila);
 R³ é hidrogênio ou metila; ou

ou R^1 e R^3 ou R^2 e R^3 formam juntos com os átomos de carbono ao qual eles estão fixados um anel carbocíclico de 5 ou 6-membros (por exemplo, ciclopentila);

R^4 , R^5 e R^6 são hidrogênio;

- 5 R^7 e R^8 são independentemente hidrogênio, C_1 - C_6 alquila (por exemplo, metila, terc-butila, pentila), ou C_2 - C_6 alquenila (por exemplo, 2-metil-pent-2-en-5-ila);

R^9 é hidrogênio, metila ou etila; ou

- 10 $R^4 + R^9$ juntos são um resíduo bivalente selecionado de $-(CH_2)_n-$ no qual n é 1 ou 2, $-C(=C(CH_3)_2)-$, e $-C(=C(CH_2CH_3)_2)-$;

R^{10} é hidrogênio, C_1 - C_5 alquila (por exemplo, metila, etila, isopropila, pentila), ou C_2 - C_5 alquenila (por exemplo, prop-1-en-3-ila, prop-2-en-3-ila, 2-metil-prop-1-en-3-ila); e

- 15 R é hidrogênio e R' é selecionado de hidroxila ou $-OCOR^{13}$, no qual R^{13} é hidrogênio, ou C_1 - C_3 alquila (por exemplo, etila, isopropila),

R e R' são selecionados de metóxi e etóxi, ou

R e R' formando junto com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados dioxolano, dioxano, carbonila, ou $C=N-OH$;

- 20 provê que os compostos de fórmula (IVb), nos quais $R^1 - R^6$, R^8 e R^9 são hidrogênio e R^7 é metila, sejam excluídos.

Exemplos não-limitativos são aqueles compostos de fórmula (IVb), nos quais R^3 , R^4 , R^5 e R^9 são hidrogênio, e R e R' formam juntos com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados carbonila ou R é hidrogênio e R' é hidroxila.

- 25 Exemplos não-limitativos são aqueles compostos de fórmula (IVb), nos quais R^3 e R^5 são hidrogênio, R^6 e R^7 são independentemente selecionados de hidrogênio e metila, e $R^4 + R^9$ juntos é um resíduo bivalente selecionado de $-(CH_2)_n-$ no qual n é 1 ou 2, $-C(=C(CH_3)_2)-$.

- 30 Exemplos não-limitativos são aqueles compostos de fórmula (IVb), nos quais R^{10} é hidrogênio ou metila e R e R' formam juntos com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados carbonila ou $C=N-OH$.

Exemplos não-limitativos são aqueles compostos de fórmula

(IVb), nos quais R^{10} e R são independentemente selecionados de hidrogênio ou metila, e R' é hidroxila.

Os compostos de fórmula (IVb) possuem notas de odor verde.

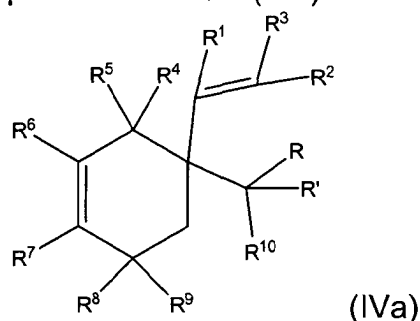
Em concretizações particulares, os compostos de fórmula (IVa)

- 5 podem ser selecionados de
4-vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído,
(4-vinilciclo-hex-1-enil) metanol,
1-(4-vinilciclo-hex-1-enil) etanol,
2-metil-4-vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído,
- 10 (2-metil-4-vinilciclo-hex-1-enil) metanol,
3a, 4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído,
3a, 4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído oxima,
(3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-inden-6-il) metanol,
1-(3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-inden-6-il) etanona,
- 15 5-metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído,
(5-metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-il) metanol,
1-(propan-2-ilideno)-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído,
2-metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído,
3-metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído,
- 20 4-etil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído,
1,4,4a,7,8,8a-hexa-hidronaftaleno-2-carbaldeído, e
4-(6-metil-hepta-1,5-dien-2-ila)ciclo-hex-1-enocarbaldeído ou misturas des-
tes.

- Ainda que alguns compostos que caem dentro da fórmula geral
- 25 (IVa) ou (IVb) foram descritos na literatura, muitos deles não foram, e são, portanto, novos. Por exemplo, a preparação de 1-(3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-inden-6 ila)etanona, isto é, um composto de fórmula (IVb) no qual R^1 a R^8 , e R^{10} são hidrogênio, R e R' formando juntos com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados carbonila, e $R^4 + R^9$ juntos é metileno, é descrito por F.
 - 30 Brion et al. (Angew. Chem, **1981**, 93, 900). Contudo, a técnica anterior permanece carente com relação a quaisquer propriedades organolépticas.

Desse modo, em outro aspecto da invenção, é provido um com-

posto de fórmula (IVa)



no qual

R¹ é hidrogênio, metila, ou etila;

- 5 R² é hidrogênio, C₁-C₆ alquila (por exemplo, etila, isopropila), ou C₂-C₆ alquenila (por exemplo, 1-but-1enila);

R³ é hidrogênio ou metila; ou

ou R¹ e R³ ou R² e R³ formam juntos com os átomos de carbono aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico 5- ou 6-membros (por exemplo, ciclo-pentenila ou ciclo-hexenila);

- 10 R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹ são independentemente selecionados de hidrogênio,

C₁-C₆ alquila linear ou ramificada (por exemplo, metila, isopropila, terc-butila, pentila), ou C₂-C₆ alquenila linear ou ramificada (por exemplo, 2-metil-pent-2-en-5-ila, 2-metil-prop-2-en-3-ila);

- 15 R¹⁰ é hidrogênio, C₁-C₅ alquila (por exemplo, metila, isopropila, pentila), ou C₂-C₅ alquenila (por exemplo, prop-1-en-3-ila, prop-2-en-3-ila, 2-metil-prop-1-en-3-ila); e

R é hidrogênio e R' é selecionado de hidroxila ou -OCOR¹³, no qual R¹³ é hidrogênio, ou C₁-C₃ alquila (por exemplo, etila, isopropila),

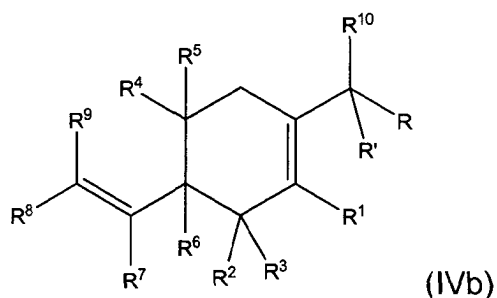
- 20 R e R' são selecionados de metóxi e etóxi, ou

R e R' formando juntos com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados dioxolano, dioxano, carbonila, ou C=N-OH;

com a condição que 4-acetoximenta-1,8-dieno e composto(s) de fórmula (IVa), no(s) qual(is) R¹, R⁴ a R⁶, R⁸ e R⁹ são hidrogênio, R⁷ é metila e R+R'

- 25 formam junto com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados carbonila, ou R é hidrogênio e R' é hidroxila, são excluídos.

A presente invenção refere-se a um aspecto adicional a compostos de fórmula (IVb)



nos quais

R^1 é hidrogênio, metila, ou etila;

R^2 é hidrogênio, C_1 - C_6 alquila (por exemplo, etila, isopropila), ou C_2 - C_6 alquenila (por exemplo, 1-but-1enila);

R^3 é hidrogênio ou metila; ou

ou R^1 e R^3 ou R^2 e R^3 formam juntos com os átomos de carbono aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico 5- ou 6-membros (por exemplo, ciclo-pentila);

R^4 , R^5 e R^6 são hidrogênio;

R^7 e R^8 são independentemente hidrogênio, C_1 - C_6 alquila (por exemplo, metila, terc-butila, pentila), ou C_2 - C_6 alquenila (por exemplo, 2-metil-pent-2-en-5-ila);

R^9 é hidrogênio, metila ou etila; ou

R^4 + R^9 juntos são um resíduo bivalente selecionado de $-(CH_2)_n-$ no qual n é 1 ou 2, $-C(=C(CH_3)_2)-$, e $-C(=C(CH_2CH_3)_2)-$;

R^{10} é hidrogênio, C_1 - C_5 alquila (por exemplo, metila, etila, isopropila, pentila), ou C_2 - C_5 alquenila (por exemplo, prop-1-en-3-ila, prop-2-en-3-ila, 2-metil-prop-1-en-3-ila); e

R é hidrogênio e R' é selecionado de hidroxila ou $-OCOR^{13}$, no qual R^{13} é hidrogênio, ou C_1 - C_3 alquila (por exemplo, etila, isopropila),

R e R' são selecionados de metóxi e etóxi, ou

R e R' formando juntos com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados dioxolano, dioxano, carbonila, ou $C=N-OH$;

provê que 1-(3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-inden-6-ila)etanona, compostos de fórmula (IVb), nos quais $R^1 - R^6$, R^8 e R^9 são hidrogênio e R^7 é metila ou 2-metil-pent-2-en-5-ila, sejam excluídos.

Conforme usado em relação aos compostos de fórmulas (Ia) a

(IVa) e (Ib) a (IVb), a menos que de outro modo indicado, "alquila" e "alquênila" se referem a alquil e alquênilas lineares e ramificadas.

Os compostos de fórmulas (IVa) e (IVb) podem ser usados sozinhos ou em combinação com um material de base. Conforme aqui usado, o

5 "material de base" inclui todas as moléculas de fragrâncias selecionadas da faixa extensiva de moléculas naturais e sintéticas atualmente disponíveis, tais como óleos essenciais e extratos, álcoois, aldeídos e cetonas, éteres e acetais, ésteres e lactonas, macrociclos e heterociclos, e/ou em mistura com um ou mais ingredientes ou excipientes convencionalmente usados em conjunto com fragrâncias em composições de fragrância, por exemplo, materiais

10 transportadores, e outros agentes auxiliares comumente usados na técnica, por exemplo, solventes tais como dipropileno glicol, miristato de isopropila e citrato de trietila.

Conforme aqui usado, "composição de fragrância" significa qualquer composição compreendendo pelo menos um composto selecionado de compostos de fórmulas (IVa) e (IVb) e um material de base, por exemplo, um diluente convencionalmente usado em conjunto com fragrâncias, tais como dipropilenoglicol (DPG), miristato de isopropila (IMP), citrato de trietila (REC), ftalato de dietila (DEP) e álcool (por exemplo, etanol).

15

20 A seguinte lista compreende exemplos de moléculas de fragrância conhecidas, que podem ser combinadas com os compostos da presente invenção:

- óleos essenciais e extratos, por exemplo, musgo de carvalho absoluto, óleo de manjerição, óleos com cheiro de fruta tropical, tais como óleo de bergamota e óleo de mandarine, almecegueira absoluta, óleo de murta, óleo
- 25 de palmarosa, óleo de patchouli, óleo de grão pequeno, óleo de absinto, óleo de lavanda, óleo de rosa, óleo de jasmim, óleo de ylang-ylang e óleo de sândalo.
- álcoois, por exemplo, cis-3-hexenol, álcool cinâmico, citronelol, Ebanol[®], eugenol, farnesol, geraniol, mentol, nerol, rodinol, Super Muguet[®], linalool, álcool fenilético, Sandalore[®], terpineol e Timberol[®] (1-(2,2,6-Trimetilciclohexil)hexan-3-ol).
- 30

- aldeídos e cetonas, por exemplo, citral, hidroxicitronelal, Lillial[®], metilnonilacetaldéido, anisalaldeído, alilionona, verbenona, nootkatona, geranilacetona, aldeído α -amilcinâmico, Georgywood[®], hidroxicitronelal, Iso E Super[®], Isoaldeine[®] (metilionona), Hedione[®], maltol, metil cedril cetona e vanilina.
- 5 – éteres e acetais, *por exemplo*, Ambrox[®], geranil metil éter, óxido de rosa ou Spirambrene[®].
- ésteres e lactonas, por exemplo, acetato de benzila, acetato de cedrila, γ -decalactona, Helvetolide[®], γ -undecalactona, acetato de vetivenila, propionato de cinamila, acetato de citronelila, acetato de decila, acetato de dimetilbenzilcarbinila, acetoacetato de etila, isobutirato de cis-3-hexenila, acetato de linalila e acetato de geranila.
- 10 – macrociclos, *por exemplo*, ambretolide, brassilato de etileno ou Exaltolide[®].
- heterociclos, *por exemplo*, isobutilquinolina.

Os compostos de fórmulas (IVa) e (IVb), ou misturas destes, podem ser usados em uma ampla faixa de aplicações de fragrância, por exemplo, em qualquer campo de perfumaria fina e funcional, tais como perfumes, produtos domésticos, produtos de lavanderia, produtos de cuidado do corpo e cosméticos. Os compostos podem ser empregados em quantidades amplamente variantes, dependendo da aplicação específica e da natureza e quantidade de outros ingredientes de fragrância. A proporção é tipicamente de 0,0001 a 2 por cento em peso da aplicação. Em uma concretização, os compostos da presente invenção podem ser empregados em um tecido mais macio em uma quantidade de 0,0001 a 0,005 por cento em peso. Em outra concretização, os compostos podem ser usados em uma solução alcoólica em quantidades de 0,01 a 3 por cento em peso, mais preferivelmente entre 0,5 e 2 por cento em peso. Contudo, estes valores são dados somente por meio de exemplo, visto que o perfumador experimentado pode também alcançar efeitos ou pode criar novos acordos com concentrações mais baixas ou mais altas, por exemplo, até cerca de 20 por cento em peso baseado na composição da fragrância.

Os compostos de fórmulas (IVa) e (IVb), ou misturas destes, podem ser empregados em uma base de produto do consumidor por mistura

direta do composto, uma mistura destes, ou uma composição de fragrância com a base de produto do consumidor, ou eles podem, em uma etapa anterior, ser presos com um material de prendimento tais como polímeros, cápsulas, microcápsulas e nanocápsulas, lipossomas, formadores de filme, absorventes tais como carbono ou zeólitos, oligossacarídeos cíclicos e misturas destes, ou eles podem ser quimicamente ligados a substratos, que são adaptados para liberar a molécula de fragrância sob aplicação de um estímulo externo tais como luz, enzima ou similares, e, em seguida, misturados com a aplicação.

Desse modo, a invenção adicionalmente proporciona um método de fabricação de uma aplicação de fragrância, compreendendo a incorporação de um composto de fórmula (IVa) e/ou fórmula (IVb), como um ingrediente de fragrância, ou por mistura diretamente do composto à base de produto do consumidor por mistura de uma composição de fragrância compreendendo um composto de fórmula (IVa) e/ou um composto de fórmula (IVb), ou precursores destes, que podem, em seguida, serem misturados com uma base de produto do consumidor, usando-se técnicas convencionais e métodos.

Através da adição de uma quantidade aceitável olfatória de um composto de fórmula (IVa) e/ou um composto de fórmula (IVb), as notas de odor de uma base de produto do consumidor serão aperfeiçoadas, aumentadas ou modificadas.

Por "precursores" é significativo, em particular, produtos de reação de um composto de fórmula (IVa) ou (IVb) com um composto compreendendo pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo de amina primária, amina secundária, sulfidril (tiol), hidroxila e carboxila, em que uma ligação covalente é formada entre pelo menos um átomo de carbono do composto de fórmulas (IVa) e (IVb) respectivamente, e pelo menos um dos heteroátomos (N, S e O) de referidos compostos compreendendo pelo menos um funcional.

Em um aspecto adicional, a invenção proporciona um método para aperfeiçoar, aumentar ou modificar uma base de produto do consumi-

dor por meio da adição de uma quantidade aceitável olfatória de um composto selecionado dos compostos de fórmulas (IVa) e (IVb), ou misturas destes.

5 A invenção também proporciona uma aplicação de fragrância compreendendo:

- a) como fragrância um composto selecionado dos compostos de fórmulas (IVa) e (IVb), e misturas destes; e
- b) uma base de produto do consumidor.

10 Conforme aqui usado, "base de produto do consumidor" significa uma composição para uso como um produto de consumidor para preencher ações específicas, tais como limpeza, amolecimento, e cuidado ou similar. Exemplos de tais produtos incluem perfumaria fina, por exemplo, perfume e água-de-colônia de toalete;

15 cuidado de tecido, produtos domésticos e produtos de cuidado pessoal tais como detergentes de cuidado de lavanderia, condicionador de enxágue, composição de limpeza pessoal, detergente para lavadora de pratos, limpador de superfície; produtos de lavanderia, por exemplo, amaciador, alvejante, detergente; produtos de cuidado do corpo, por exemplo, xampu, gel para banho; produtos de cuidado do ar e cosméticos, por exemplo, de-
20 sodorante, creme de evanescimento. Esta lista de produtos é dada por meio de ilustração e é para ser relacionada como sendo de qualquer modo limitante.

A invenção é agora adicionalmente descrita com referência aos seguintes exemplos não-limitativos. Estes exemplos são para a proposta de
25 ilustração somente e é compreendido que variações e modificações podem ser feitas por um versado na técnica.

Exemplo 1: 2,4-Dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enocarbaldeído

A uma mistura de aldeído crotônico (165,2 g, 2,36 mols), 2-metil-penta-1,3-dieno (361,6 g, 4,41 mols) e formalina (37% em água (200g, 2,46
30 mols) foi adicionada uma mistura de pirrolidina (16,0g, 0,22 mol) e ácido propiônico (17,0g, 0,23 mol). A mistura foi colocada em uma autoclave e aquecida a 60-100°C por 8 horas. A mistura de reação foi resfriada à tempe-

ratura ambiente, diluída com NaHCO_3 saturado e extraída 3 vezes com MT-BE (200 ml). As camadas orgânicas combinadas foram lavadas com salmoura (200 ml), secadas (MgSO_4) e evaporadas em vácuo. O resíduo foi purificado por destilação para dar 2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enocarbaldeído (50% de rendimento). Ponto de ebulição: 50-53°C/15Pa(0,15 mbar).

Descrição do odor: verde, fresco, canforáceo.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,52 (s, 1H, CHO), 5,79 (dd, $J = 10,9, 17,7$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,36 (bs, 1H, 3-H), 5,30 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_c\text{H}_t$), 5,11 (d, $J = 17,7$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_c\text{H}_t$), 2,49 (bs, 1H, 2-H), 2,01-1,90 (m, 2H), 1,74-1,59 (m, 2H), 1,66 (bs, 3H, 4- CH_3), 1,02 (d, $J = 7,1$ Hz, 3H, 2- CH_3) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 202,9 (d, CHO), 138,4 (d, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 134,0 (s, C-4), 124,7 (d, C-3), 177,6 (t, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 54,2 (s, C-1), 34,8 (d, C-2), 27,1 (t, C-5), 24,9 (t, C-6), 23,3 (q, 4- CH_3), 17,1 (q, 2- CH_3) ppm, GC/MS (EI), endoisômero(maior): 164 (M^+ , 11), 149 (10), 135 (22), 107 (51), 93 (38), 82 (100), 67 (86), 55 (24), 41 (26), IV (puro, v/cm^{-1}): 2965s, 2933s, 2729w, 1722s, 1631w, 1451m, 921m.

Exemplo 2: (2,4-Dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil) metanol

A uma suspensão de LiAlH_4 (0,114g, 30 mmols) em dietiléter (20 ml) foi adicionada uma solução de 2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enocarbaldeído (56 mmols) em dietiléter (10 ml) a 5°C. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 1 hora. 0,1 ml de água, 0,1 ml NaOH aquoso a 16% e 0,3 ml de água foram cuidadosamente adicionados gota a gota. A mistura foi agitada por 2 horas, foi, em seguida, filtrada e concentrada em vácuo. O resíduo foi purificado por cromatografia para dar (2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil)metanol (76% de rendimento).

Descrição do odor: floral, similar a íris, lenhoso.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,75 (dd, $J = 10,9, 17,7$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,23 (bs, 1H, 3-H), 5,19 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_c\text{H}_t$), 5,13 (d, $J = 17,7$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_c\text{H}_t$), 3,50 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{O}$), 3,42 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{O}$), 2,21 (bs, 1H, 2-H), 2,02-1,86 (m, 3H), 1,74-1,55 (m, 1H), 1,62 (s, 3H), 1,42-1,32 (m, 1H), 0,91 (d, $J = 7,2$ Hz, 3H, 2- CH_3) ppm, GC/MS (EI): 166 (M^+ , 2), 148 (11), 135 (28), 120 (11), 107 (27), 91 (27), 82

(100), 67 (59), 55 (14), 41 (15).

Exemplo 3: (2,4-Dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil) etanol

A uma solução de brometo de metilmagnésio (40 mmols, 1 M em THF) foi adicionada uma solução de 2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enocarbaldeído (34 mmols) gota a gota a 10°C. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 1 hora e foi, em seguida, resfriada a 5°C. Uma solução saturada de NH₄Cl foi adicionada gota a gota e a mistura foi extraída com MTBE (3 x 50 ml). As fases orgânicas combinadas foram lavadas com água e salmoura, secadas (MgSO₄) e concentradas em *vácuo*. O resíduo foi purificado por cromatografia para dar (2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil)etanol (53% de rendimento).

Descrição do odor: canforáceo, lenhoso.

2 Isômeros em uma proporção de 1:1. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): 5,66, 5,61 (2dd, *J* = 17,7, 10,9 Hz, 1H), 5,37-5,35 (m, 1H), 5,22, 5,20 (2d, *J* = 10,9 Hz, 1H), 5,10, 5,09 (2d, *J* = 17,7 Hz, 1H), 3,66, 3,54 (2dq, *J* = 6,8, 6,8 Hz, 1H), 2,46-1,6 (m, 4H), 1,57 (s, 3H), 1,53-1,17 (m, 2H), 1,12, 1,07, 1,01, 0,90 (4d, *J* = 6,8 Hz) ppm, GC/MS (EI): 180 (M⁺, 2), 162 (18), 147 (15), 136 (40), 121 (70), 107 (100), 93 (61), 82 (72), 67 (43), 55 (22), 41 (20).

Exemplo 4: 1-(2,4-Dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil)etanona

A uma solução de (2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil) etanol (20 mmols) em CH₂Cl₂ (40 ml) à temperatura ambiente foi adicionado PCC (40 mmol). A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante a noite e foi, em seguida, diluída com hexano, filtrada através de uma almofada de celite e concentrada em *vácuo*. O resíduo foi purificado por cromatografia para dar 1-(2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil) etanona (83% de rendimento).

Descrição do odor: verde, floral, lenhoso.

Maior (endo) isômero:

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): 5,74 (dd, *J* = 10,6, 17,7 Hz, 1H, CH=CH₂), 5,34 (bs, 1H, 3-H), 5,29 (d, *J* = 10,6 Hz, 1H, CH=CH_cH_t), 5,09 (d, *J* = 17,7 Hz, 1H, CH=CH_cH_t), 2,54-2,43 (m, 1H, 2-H), 2,05 (s, 3H, CH₃CO), 1,85-1,60 (m, 4H), 1,58 (s, 3H), 0,81 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H) ppm, GC/MS (EI): 178 (M⁺, 9), 163 (6), 145 (26), 135 (98), 120 (40), 107 (100), 93 (91), 82 (55),

67 (42), 55 (46), 43 (86), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3082w, 2963s, 1708s, 1633w, 1451m, 1355m, 1217m, 917m.

Exemplo 5: acetato de (2,4-Dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil)metila

A uma solução de (2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil) metanol
 5 (3,50 g, 21,1 mmols), trietilamina (3,83 g, 38 mmols) e uma quantidade cata-
 lítica de DMAP em Et_2O (30 ml) foi adicionado Ac_2O (3,22 g, 31,6 mmols). A
 mistura foi agitada por 5 horas, derramada em água e extraída com Et_2O . As
 camadas orgânicas combinadas foram lavadas com água e salmoura, seca-
 das e evaporadas em vácuo. O resíduo foi destilado bulbo-a-bulbo para ren-
 10 dimento (2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enila) macetato de etila (3,81 g, 86%)
 como um óleo incolor.

Descrição do odor: floral, jasmim, toranja.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,76 (dd, $J = 10,9, 17,7$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,18 (bs, 1H, 3-H), 5,07 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_c\text{H}_t$), 5,02 (d, J
 15 = 17,7Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_c\text{H}_t$), 4,01 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{O}$), 3,96 (d, $J =$
 10,9 Hz, 1H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{O}$), 2,22 (bs, 1H, 2-H), 2,01 (s, 3H, CH_3O_2), 1,91-1,79 (m,
 2H), 1,76-1,66 (m, 1H), 1,61 (s, 3H), 1,46-1,37 (m, 1H), 0,88 (d, $J = 7,5$ Hz,
 3H) ppm, GC/MS (EI): 208 (M^+ , 1), 166 (1), 148 (18), 133 (16), 120 (14), 107
 (21), 91 (19), 82 (100), 67 (55), 55 (8), 43 (31).

20 Exemplo 6: (2,4-Dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ol

Em analogia ao Exemplo 3, (2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ol (78% de rendimento) foi preparado partindo-se de 2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enocarbaldeído e cloreto de alilmagnésio.

Descrição do odor: verde, lenhoso floral.

25 2 Isômeros em uma proporção de 1:1. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 6,00-5,78 (m, 1H), 5,74-5,60 (m, 1H), 5,74- 5,60 (m, 1H), 5,36 (bs, 1H), 5,25-5,00 (m, 4H), 3,47-3,38 (m, 1H), 2,54-1,43 (m, 8H), 1,58 (s, 3H), 1,02, 0,92 (2d, $J = 6,8$ Hz, 3H) ppm, GC/MS (EI): 206 (M^+ , 1), 188 (3), 165 (40), 147 (41), 136 (39), 121 (91), 107 (100), 93 (57), 82 (63), 67 (46), 55 (36), 42
 30 (41).

Exemplo 7: (2,4-Dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ona

Seguindo o procedimento geral conforme descrito no Exemplo 4,

(2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ona (56 % de rendimento) foi preparada partindo-se de (2,4-dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ol.

Descrição do odor: verde, floral, lenhoso.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 6,00-5,87 (m, 1H), 5,76 (d, $J = 10,9$, 17,7 Hz, 1H), 5,39-5,33 (m, 1H), 5,24 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H), 5,13 (d, $J = 17,7$ Hz, 1H), 5,16-5,03 (m, 2H), 3,32-3,31 (m, 2H), 2,60-2,48 (m, 1H), 1,96-1,65 (m, 4H), 1,61 (s, 3H), 0,83 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H) ppm, GC/MS (EI): (M^+ , 2), 189 (3), 163 (29), 145 (19), 135 (100), 120 (32), 107 (83), 93 (73), 79 (36), 69 (40), 55 (34), 41 (54), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3081m, 2966s, 1710s, 1631m, 1449m, 1378w, 1141m, 917m.

Exemplo 8: 2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído

Seguindo o procedimento geral conforme descrito no Exemplo 1, 2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído (52% de rendimento; ponto de ebulição 62-65°C/15Pa (0,15 mbar)) foi preparado partindo-se de 2-metil-penta-1,3-dieno e prenal.

Descrição do odor: floral, lenhoso, térreo.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,40 (s, 1H), 5,34 (bs, 1H), 5,15 (s, 1H), 4,89 (s, 1H), 2,75-2,63 (m, 1H), 2,07-1,70 (m, 4H), 1,70 (s, 3H), 1,60 (s, 3H), 1,00 (d, $J = 7,1$ Hz) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 202,8 (d, CHO), 141,8 (s, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3$), 133,5 (s, 4-C), 124,9 (d, 3-C), 116,0 (t, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3$), 57,6 (s, 1-C), 32,0 (d, 2-C), 27,2 (t, 5-C), 23,2 (q, 4- CH_3), 22,8 (t, 6-C), 20,0 ($\text{CH}_2=\text{CCH}_3$), 17,3 (q, 2- CH_3) ppm, GC/MS (EI): 178 (M^+ , 54), 163 (28), 149 (74), 136 (35), 121 (58), 107 (60), 91 (53), 82 (100), 67 (84), 55 (15), 41 (33), IV (puro, ν/cm^{-1}): 2966s, 2693w, 1721s, 1636w, 1447m, 1378m, 900m.

Exemplo 9: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)etanol

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 3, 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)etanol foi preparado em 92% de rendimento partindo-se de 2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído.

Descrição do odor: fresco, verde, lenhoso.

Mistura de 2 isômeros em uma proporção de 6:4. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,45-5,37 (m, 1H), 5,18, 5,12 (2s, 1H), 4,84, 4,77 (2s, 1H),

3,74, 3,57 (2dq, $J_1 = 6,4$, $6,4$ Hz, $J_2 = 11,0$, $6,4$ Hz, 1H), 2,76-2,66, 2,48-2,39 (2m, 1H), 2,07-1,23 (m, 4H), 1,84 (s, 3H), 1,59 (s, 3H), 1,14, 1,09 (2d, $J = 6,4$ Hz, 3H), 1,06, 0,95 (2s, $J = 6,4$ Hz, 3H) ppm, GC/MS (EI): 194 (M^+ , 1), 176 (10), 161 (15), 150 (31), 135 (100), 121 (45), 107 (98), 91 (47), 82 (32), 67 (27), 55 (16), 41 (29), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3437br, 3085w, 2964s, 1631w, 1451m, 1373m, 833m.

Exemplo 10: acetato de 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil) etila

Em analogia ao Exemplo 5, acetato de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-ila)ciclo-hex-3-enila) etila foi preparado partindo-se de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil) etanol.

Descrição do odor: floral, picante, eugenol.

Mistura de 2 isômeros em uma proporção de 6:4. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,41-5,36, 5,32-5,28 (2m, 1H), 5,12, 5,10 (2s, 1H), 4,84, 4,77 (2s, 1H), 5,01, 4,86 (2q, $J_1 = 6,4$ Hz, $J_2 = 6,4$ Hz, 1H), 2,64-2,55, 2,48-2,38 (2m, 1H), 2,06, 2,04 (2s, 3H), 2,00-1,44 (m, 4H), 1,87, 1,84 (2s, 3H), 1,59, 1,58 (2s, 3H), 1,14, 1,10, 0,99, 0,93 (4d, $J = 6,4$ Hz, 6H) ppm, GC/MS (EI): 236 (M^+ , 1), 194 (1), 176 (37), 161 (76), 147 (24), 134 (49), 119 (75), 107 (89), 91 (46), 82 (55), IV (puro, ν/cm^{-1}): 2963s, 1738s, 1633m, 1451m, 1374m, 1247s.

Exemplo 11: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)-2-metilpropan-1-ol

A uma mistura de Mg (1,2 g, 50 mmols), Li (0,35 g, 50 mmols) e 2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído (8,9 g, 50 mmols) foi adicionado 2-bromopropano (7,5 g, 60 mmols). A mistura foi agitada por 24 horas sob uma atmosfera de argônio e foi, em seguida, derramada em solução de NH_4Cl saturada fria. A mistura foi extraída com MTBE (3 x 50 ml). As fases orgânicas combinadas foram lavadas com água e salmoura, secadas (MgSO_4) e concentradas em vácuo. O resíduo foi destilado em um forno Kugelrohr para rendimento de 8,0 g (72%) de um óleo incolor.

Descrição do odor: cheiro de fruta, verde, toranja, poderoso.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,38 (bs, 1H), 5,11, 4,99 (2s, 1H), 4,93, 4,85 (2s, 1H), 3,30-3,22 (m, 1H), 2,74-2,65, 2,58-2,50 (2m, 1H), 2,23-

2,47 (m, 5H), 1,85, 1,83 (2s, 3H), 1,58 (s, 3H), 1,05, 1,01, 0,99, 0,93, 0,86, 0,77 (6d, $J = 6,8$ Hz, 9H) ppm, GC/MS (EI): 222 (M^+ , 1), 204 (1), 189 (1), 179 (3) 161 (6), 150 (29), 135 (100), 122 (53), 107 (66), 93 (26), 82 (18), 67 (15), 55 (12), 41 (24), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3501br, 2962s, 1453m, 1374m, 1003m, 888m.

Exemplo 12: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)-2-metilpropan-1-ona

Seguindo o procedimento geral conforme descrito no Exemplo 4, 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)-2-metilpropan-1-ona foi preparada (75% de rendimento) partindo-se de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)-2-metilpropan-1-ol.

Descrição do odor: cheiro de fruta, toranja, lenhoso.

Maior (endo) isômero:

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,34-5,31 (m, 1H), 5,15 (s, 1H), 5,04 (s, 1H), 2,99 (sept, $J = 6,8$ Hz, 1H), 2,87-2,75 (m, 1H), 1,94-1,70 (m, 4H), 1,66 (s, 3H), 1,57 (s, 3H), 1,04 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H), 1,00 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H), 0,85 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 217,5 (s), 142,5 (s), 132,3 (s), 125,0 (d), 115,8 (t), 60,3 (s), 35,3 (d), 32,9 (d), 27,4 (t), 23,1 (q), 22,3 (q), 21,5 (t), 20,7 (q), 20,1 (q), 18,7 (q) ppm, GC/MS (EI): 220 (M^+ , 2), 205 (3), 187 (11), 177 (10), 159 (43), 149 (73), 121 (77), 107 (100), 91 (48), 71 (54), 55 (14), 43 (78), IV (puro, ν/cm^{-1}): 2969s, 1705s, 1637m, 1447s, 1379m, 896m.

Exemplo 13: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)etanona

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 4, 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)etanona (70% de rendimento) foi preparada partindo-se de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)etanol.

Descrição do odor: verde, cheiro de fruta, lenhoso.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,33-5,28 (m, 1H), 5,10 (s, 1H), 5,00 (s, 1H), 2,71-2,61 (m, 1H), 2,02 (s, 3H), 1,91-1,62 (m, 4H), 1,62 (s, 3H), 1,56 (s, 3H), 0,82 (s, $J = 6,7$ Hz, 3H) ppm, GC/MS (EI): 192 (M^+ , 7), 177 (14), 150 (56), 135 (47), 121 (82), 107 (100), 91 (51), 83 (29), 77 (24), 67 (22), 55 (15),

43 (56), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3091w, 2964s, 1708s, 1639m, 1446s, 1378m, 1354m, 1211m, 1155m, 898m.

Exemplo 14: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ol

Em analogia ao Exemplo 3, 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ol (91% de rendimento) foi preparado partindo-se de 2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído e cloreto de alílmagnésio

Descrição do odor: cheiro de fruta, fresco, lenhoso.

Mistura de 4 isômeros. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) 6,00-5,78 (m, 1H), 5,53-5,36 (m, 1H), 5,17-4,71 (m, 4H), 3,52-3,38 (m, 1H), 2,81-1,50 (m, 7H), 1,85, 1,83 (4s, 3H), 1,65, 1,64, 1,59, 1,58 (4s, 3H), 1,06, 0,96, 0,85, 0,80 (4d, $J = 6,8$ Hz, 3H) ppm, GC/MS (EI): maior isômero: 220 (M^+ , 1), 202 (1), 179 (12), 161 (17), 150 (25), 135 (100), 121 (43), 107 (87), 93 (40), 91 (39), 82 (22), 67 (25), 55 (17), 41 (45), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3487br, 3079m, 2962s, 1449m, 992m, 910m.

Exemplo 15: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ona

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 4, 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ona foi preparada partindo-se de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ol como uma mistura de 2 isômeros em uma proporção de 8:2.

Descrição do odor: cheiro de fruta, apimentado, fresco, lenhoso.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 6,03-5,88 (m, 1H), 5,47-5,31 (m, 1H), 5,15-5,02 (m, 4H), 3,24-3,15 (m, 2H), 2,85-2,65 (m, 1H), 2,13-1,56 (m, 4H), 1,64 (s, 3H), 1,59 (s, 3H), 0,83, 0,73 (2d, $J = 6,8$ Hz, 3H) ppm, GC/MS (EI): 218 (M^+ , 5), 203 (5), 177 (26), 159 (17), 149 (77), 135 (36), 121 (82), 107 (100), 91 (42), 69 (38), 41 (52), IV (puro, ν/cm^{-1}): 2962s, 1710s, 1631s, 1446m, 1139w, 897m.

Exemplo 16: 1-(2,4-Dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)but-2-en-1-ona

Uma solução de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enil)but-3-en-1-ona (2,5 g, 11,5 mmols) e trietilamina (2 g) em CH_2Cl_2 foi agitada à temperatura ambiente durante a noite. O solvente e excesso de trietilamina foram evaporados e o resíduo destilado bulbo-a-bulbo para produção

do composto do título (80%) como um óleo levemente amarelo.

Descrição do odor: picante, pimenta preta, damascone, cheiro de fruta.

Mistura de 4 isômeros, maior isômero: ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 6,94 (dq, $J = 15,5, 7,1$ Hz, 1H), 6,37 (d, $J = 15,5$ Hz, 1H), 5,31 (bs, 1H), 5,12 (s, 1H), 5,03 (s, 1H), 2,68-2,55 (m, 1H), 1,85-1,53 (m, 13H), 0,80 (d, $J = 7,1$ Hz, 3H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 201,2 (s), 143,0 (s), 141,9 (d), 132,6 (s), 127,0 (d), 124,6 (d), 115,1 (t), 58,2 (s), 32,8 (d), 27,3 (t), 23,2 (q), 21,1 (t), 19,9 (q), 18,2 (q), 18,1 (q) ppm, GC/MS (EI): 218 (M^+ , 5), 203 (8), 176 (24), 133 (57), 121 (59), 107 (72), 91 (37), 69 (100), 41 (49), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3089m, 2968s, 1696s, 1631s, 1445s, 1377m, 1142m, 895s.

Exemplo 17: 1-(Buta-1,3-dienil)-2,4-dimetilciclo-hex-3-enocarbaldeído

Seguindo o procedimento geral conforme descrito no Exemplo 1, o composto do título foi preparado (50% de rendimento) partindo-se de 2-metil-penta-1,3-dieno e aldeído sórbico.

Descrição do odor: cheiro de fruta, maçã, floral suave.

4 Isômeros em uma proporção de 9:5:2:1. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,62, 9,51, 9,47, 9,39 (4s, 1H), 6,44-6,01 (m, 2H), 5,63-5,05 (m, 4H), 2,62-2,40 (m, 1H), 1,95-1,60 (m, 7H), 0,99, 0,98, 0,92, 0,91 (4d, $J = 7,1$ Hz, 3H) ppm, Maior isômero: ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 202,1 (d), 136,7 (d), 134,1 (s), 134,0 (d), 133,3 (d), 124,6 (d), 117,4 (t), 53,6 (s), 35,2 (d), 27,1 (t), 25,0 (t), 23,3 (q), 17,16 (q) ppm, GC/MS (EI): 190 (M^+ , 37), 175 (5), 161 (16), 147 (12), 133 (12), 119 (27), 105 (40), 91 (45), 82 (100), 67 (65), 55 (13), 41 (20), IV (puro, ν/cm^{-1}): 2963s, 2710m, 1718s, 1449m, 1378m, 1006m, 907m.

Exemplo 18: 3,4-Dimetil-1-vinilciclo-hex-3-enocarbaldeído

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o composto do título foi preparado partindo-se de 2,3-dimetil-buta-1,3-dieno e aldeído crotônico.

Descrição do odor: fresco, verde, terpênico, cheiro de fruta, canforáceo.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,33 (s, 1H), 5,67 (dd, $J = 17,6, 10,5$ Hz, 1H), 5,23 (d, $J = 10,5$ Hz, 1H), 5,09 (d, $J = 17,6$ Hz, 1H), 2,36-1,60 (m,

6H), 1,66 (s, 3H), 1,57 (s, 3H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 202,1 (d), 138,1 (d), 125,7 (s), 122,8 (s), 116,7 (t), 52,4 (s), 35,8 (t), 28,4 (t), 27,6 (t), 19,2 (q), 18,8 (q) ppm, GC/MS (EI): 164 (M^+ , 32), 149 (23), 135 (71), 121 (42), 107 (93), 91 (100), 79 (86), 67 (80), 55 (41), 41 (56), IV (puro, ν/cm^{-1}): 2920s, 1729s, 1441m, 997w, 921m.

Exemplo 19: 2-Metil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclo-hex-3-enocarbaldeído

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o composto do título foi preparado partindo-se de penta-1,3-dieno e 4-metil-pent-2-enal.

10 Exemplo 20: 2,4-Dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclo-hex-3-enocarbaldeído

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o composto do título foi preparado partindo-se de 2-metilpenta-1,3-dieno e 4-metil-pent-2-enal. 2 Isômeros em uma proporção de 9:1.

Descrição do odor: cheiro de fruta, maçã, pétala de rosa, água

15 ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,41 (s, 1H), 5,28 (s, 1H), 4,95 (s, 1H), 2,34-2,24 (m, 1H), 1,90-1,70 (m, 4H), 1,71 (s, 3H), 1,61 (s, 3H), 1,49 (s, 3H), 0,85 (d, $J = 7,1$ Hz, 3H) ppm. ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 203,3 (d), 137,6 (s), 134,6 (s), 124,8 (d), 124,1 (d), 52,9 (s), 36,9 (d), 27,4 (t), 27,1 (q), 23,3 (q), 21,9 (t), 18,6 (q), 17,3 (q) ppm, GC/MS (EI): 192 (M^+ , 63), 177 (21), 20 163 (31), 135 (19), 121 (27), 107 (69), 95 (35), 82 (100), 67 (46), 55 (14), 41 (23), IV (puro, ν/cm^{-1}): 2912s, 2712m, 1721s, 1449m, 1378m, 821w.

Exemplo 21: 1-(2,4-Dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclo-hex-3-enil) etanol

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 3, o composto do título foi preparado partindo-se de 2,4-dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclo-hex-3-enocarb-aldeído. 2 Isômeros na proporção de 1:1.

Descrição do odor: térreo, lenhoso seco, canforáceo.

30 ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,33-5,20 (m, 1H), 4,81, 4,76 (2bs, 1H), 2,80-3,70, 3,61-3,52 (2m, 1H), 2,41-2,31 (m, 1H), 1,84, 1,76, 1,75, 1,73, 1,60, 1,60 (6s, 9H), 2,01-1,39 (m, 5H), 1,18, 1,10 (2d, $J = 6,4$ Hz, 3H), 1,00, 0,87 (2d, $J = 7,2$ Hz, 3H) ppm, GC/MS (EI): 208 (M^+ , 5), 190 (4), 175 (5), 163 (61), 135 (20), 121 (42), 107 (100), 93 (52), 83 (34), 69 (30), 55 (23), 41 (22), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3422br, 2967s, 1451m, 1374m, 1102m.

Exemplo 22: 1-Ciclopentenil-2,4-dimetilciclo-hex-3-enocarbaldeído

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o composto do título foi preparado (20%) partindo-se de 2-metilpenta-1,3-dieno e 2-ciclopentilideno-acetaldeído. 2 isômeros em uma proporção de 8:2.

5 Descrição do odor: "muguet", cheiro de fruta.

Maior isômero: ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,40 (s, 1H), 5,58 (s, 1H), 5,33 (s, 1H), 2,67 (bs, 1H), 2,36-1,70 (m, 10H), 1,60 (s, 3H), 0,98 (d, $J = 6,9$ Hz, 3H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 202,2 (d), 141,5 (s), 133,4 (s), 129,5 (d), 125,0 (d), 54,6 (s), 33,0 (d), 32,8 (t), 32,0 (t), 27,3 (t), 23,3 (q), 23,2 (2t), 17,3 (q) ppm, GC/MS (EI): 204 (M^+ , 30), 189 (4), 175 (10), 147 (19), 133 (10), 119 (14), 105 (20), 91 (31), 82 (100), 67 (49), 55 (10), 41 (23).

Exemplo 23: 4,5-Dimetil-2-(2-metilprop-1-enil)-1-vinilciclo-hex-3-enocarbaldeído

15 Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o composto do título foi preparado partindo-se de aloocimeno e aldeído crotônico. (2 isômeros em uma proporção de 85:15.

Descrição do odor: levemente cheiro de fruta, verde, fraco

Maior isômero: ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,13 (s, 1H), 5,70-5,59 (m, 1H), 5,24-4,76 (m, 4H), 3,32-3,19 (m, 1H), 2,12-1,15 (m, 4H), 1,63, 1,59, 1,59 (3s, 9H), 0,99 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 201,4 (d), 138,2 (s), 137,9 (d), 133,6 (s), 123,7 (d), 121,5 (d), 118,0 (t), 55,4 (s), 38,8 (d), 32,7 (t), 30,6 (d), 25,9 (q), 21,1 (q), 19,3 (q), 18,3 (q) ppm, GC/MS (EI): 218 (M^+ , 4), 203 (1), 189 (2), 175 (1), 161 (1), 147 (3), 136 (56), 121 (100), 105 (12), 91 (12), 77 (6), 67 (2), 55 (4), 41 (5), IV (puro, v/cm^{-1}): 2967s, 1725s, 1445m, 1377m, 921w.

Exemplo 24: 2-Metil-4-(4-metilpent-3-enil)-1-vinilciclo-hex-3-enocarbaldeído

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o composto do título foi preparado (50% de rendimento) partindo-se de 2-metil-6-metilenenona-2,7-dieno e aldeído crotônico.

30 Descrição do odor: "muguet", cheiro de fruta.

(Endo:exoisômeros em uma proporção de 8:2). Endoisômero: ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,49 (s, 1H), 5,76 (dd, $J = 17,7, 10,9$ Hz, 1H),

5,37-5,33 (m, 2H), 5,27 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H), 5,08 (d, $J = 17,7$ Hz, 1H), 2,55-2,43 (m, 1H), 2,09-2,65 (m, 8H), 1,67 (s, 3H), 1,58 (s, 3H), 1,00 (d, $J = 7,1$ Hz, 3H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 203,0 (d), 138,3 (d), 137,5 (s), 131,4 (s), 124,4 (d), 124,0 (d), 117,4 (t), 54,3 (s), 37,3 (t), 34,7 (d), 26,4 (t), 25,7 (q), 25,3 (t), 25,0 (t), 17,7 (q), 17,2 (q) ppm, GC/MS (EI): 232 (M^+ , 5), 217 (6), 203 (14), 189 (12), 171 (6), 150 (22), 135 (20), 119 (23), 107 (100), 91 (35), 79 (30), 69 (92), 55 (28), 41 (68).

Exemplo 25: 4-Metil-1-vinil-ciclo-hex-3-enocarbaldeído, 3-metil-1-vinil-ciclo-hex-3-eno-carbaldeído e Perila aldeído (proporção 5,5:3:1,5)

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, uma mistura de 4-metil-1-vinil-ciclo-hex-3-enocarbaldeído, 3-metil-1-vinil-ciclo-hex-3-eno-carbaldeído e Perila aldeído (proporção 5,5:3:1,5) foi obtida (31% de rendimento) partindo-se de isopreno e aldeído crotônico. Os componentes foram separados por cromatografia (eluente hexano:MTBE 50:1 a 10:1). Os dados analíticos de Perilla aldeído racêmico obtidos desse modo foram idênticos com aqueles de uma amostra autêntica.

Descrição do odor da mistura: poderoso, fresco verde, cheiro de fruta, picante.

4-Metil-1-vinil-ciclo-hex-3-enocarbaldeído: ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,35 (s, 1H), 5,69 (dd, $J = 17,7, 10,7$ Hz, 1H), 5,40 (bs, 1H), 5,26 (d, $J = 10,7$ Hz, 1H), 5,13 (d, $J = 17,7$ Hz, 1H), 2,44 (bs, 1H), 2,41 (bs, 1H), 2,10-1,64 (m, 5H), 1,63 (s, 3H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 202,0 (d), 138 (d), 134,4 (s), 118,0 (d), 116,9 (t), 51,4 (s), 29,8 (t), 27,3 (t), 26,9 (t), 22,0 (q) ppm, GC/MS (EI): 150 (M^+ , 23), 135 (24), 121 (45), 107 (33), 93 (100), 79 (98), 67 (54), 55 (37), 39 (38).

3-Metil-1-vinil-ciclo-hex-3-enocarbaldeído: ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,36 (s, 1H), 5,71 (dd, $J = 10,7, 17,7$ Hz, 1H), 5,37 (bs, 1H), 5,27 (d, $J = 10,7$ Hz, 1H), 5,12 (d, $J = 17,7$ Hz, 1H), 2,37 (bs, 1H), 2,33 (bs, 1H), 2,10-1,64 (m, 5H), 1,72 (s, 3H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 201,7 (d), 137,9 (d), 131,2 (s), 120,9 (d), 116,8 (t), 52,2 (s), 34,1 (t), 26,7 (t), 23,6 (q), 22,2 (t) ppm, GC/MS (EI): 150 (M^+ , 10), 135 (16), 121 (78), 107 (29), 93 (100), 79 (88), 67 (32), 55 (31), 39 (32), IV (puro, v/cm^{-1}): 2917s, 2854m, 2707w,

1726s, 1632w, 1439m, 921m.

Exemplo 26: 4-Metil-1-vinil-ciclo-hex-3-enocarbaldeído oxima, 3-metil-1-vinil-ciclo-hex-3-eno-carbaldeído oxima (proporção 6:4)

Uma solução de uma mistura de 4-metil-1-vinil-ciclo-hex-3-enocarbaldeído e 3-metil-1-vinil-ciclo-hex-3-eno-carbaldeído (6:4, 1,5 g, 10 mmols), cloridrato de hidroxilamina (1,04 g, 15 mmols) e NaHCO₃ (1,26 g, 15 mmols) em EtOH/Água (20 ml, 3:1) foi agitada a 50°C por 4 horas. A mistura foi diluída com água e extraída 3 vezes com MTBE. As camadas orgânicas combinadas foram lavadas com água e salmoura, secadas (MgSO₄) e evaporadas em vácuo. 4-Metil-1-vinil-ciclo-hex-3-enocarbaldeído oxima e 3-metil-1-vinil-ciclo-hex-3-eno-carbaldeído oxima foram obtidos após destilação bulbo-a-bulbo (proporção 6:4, 70% de rendimento) como um óleo incolor.

Descrição do odor da mistura: floral, folha de violeta, verde.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): 8,43, 8,35 (2bs, 1H), 7,32 (s, 1H), 5,82 (dd, *J* = 17,7, 10,6 Hz, 1H), 5,38 (bs, 1H), 5,14-5,01 (m, 2H), 2,28-1,64 (m, 6H), 1,70, 1,65 (2s, 3H) ppm, GC/MS (EI): 165 (M⁺, 2), 148 (24), 131 (24), 120 (25), 105 (100), 91 (44), 79 (30), 68 (96), 53 (28), 39 (25), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3315 br, 2927s, 1635m, 1439s, 922s.

Exemplo 27: 1-(Prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído

Seguindo o procedimento geral conforme descrito no Exemplo 1, o composto do título foi preparado (31% de rendimento) partindo-se de 1,3-butadieno e prenatal.

Descrição do odor: fresco, verde, canforáceo, aldeído similar à perila.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): 9,23 (s, 1H), 5,72-5,60 (m, 2H), 5,07 (s, 1H), 4,91 (s, 1H), 2,54-2,44 (m, 1H), 2,18-2,71 (m, 5H), 1,68 (s, 3H) ppm, ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃): 201,4 (d), 143,0 (s), 126,8 (d), 124,4 (d), 114,4 (t), 54,4 (s), 29,0 (t), 25,5 (t), 22,4 (t), 19,5 (q) ppm, GC/MS (EI): 150 (M⁺, 9), 135 (17), 121 (36), 107 (21), 93 (73), 79 (100), 67 (21), 55 (24), 41 (27), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3028w, 2923s, 2698m, 1725s, 1668m, 1634m, 1440m, 1377m, 901m.

Exemplo 28: 1-(But-1-enil)-2,4-dimetilciclo-hex-3-enocarbaldeído

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o composto do título (71% de rendimento) foi preparado partindo-se de 2-metil-penta-1,3-dieno e 2-hexenal.

5 Descrição do odor: cheiro de fruta, similar à maçã, floral.

4 isômeros em uma proporção de 5:2:7:1. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,62, 9,53, 9,45, 9,36 (4s, 1H), 5,60-5,14 (m, 3H), 2,63-2,33 (m, 1H), 2,13-1,61 (m, 9H), 1,01-0,90 (m, 6H) ppm. ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): Maior isômero: 203,3 (d), 137,3 (d), 134,6 (s), 129,0 (d), 124,1 (d), 53,3 (s), 36,6 (d), 27,3 (t), 27,1 (t), 23,3 (q), 22,7 (t), 17,2 (q), 14,1 (q) ppm, GC/MS (EI): 192 (M^+ , 20), 163 (20), 135 (13), 121 (16), 107 (35), 93 (24), 82 (100), 67 (46), 55 (18), 41 (20), IV (puro, v/cm^{-1}): 1964s, 2874m, 2711w, 1721s, 1451m.

15 Exemplo 29: 4-Metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído e 3-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, uma mistura de 4-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído e 3-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído (31% de rendimento) foi preparada partindo-se de isopreno e prenatal.

20 Descrição do odor: verde, cheiro de fruta, manga, damascone, ameixa.

Mistura de isômeros em uma proporção de 6:4. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,22, 9,21 (2s, 1H), 5,04-4,83 (m, 3H), 2,51-2,33 (m, 2H), 2,17-1,72 (m, 5H), 1,70, 1,68, 1,67, 1,60 (4s, 6H) ppm, 4-metil-1-(prop-1-en-2-ila)ciclo-hex-3-enocarbaldeído: ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 201,7 (d), 143,0 (s), 134,0 (s), 118,4 (d), 114,4 (t), 54,2 (s), 29,3 (t), 27,2 (t), 26,0 (t), 23,2 (q), 19,6 (q) ppm, GC/MS (EI): 164 (M^+ , 20), 149 (31), 135 (68), 121 (35), 107 (71), 93 (100), 79 (64), 67 (40), 55 (28), 41 (38), 3-Metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclo-hex-3-enocarbaldeído: ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 201,5 (d), 143,0 (s), 131,6 (s), 120,6 (d), 114,3 (t), 55,0 (s), 33,7 (t), 25,4 (t), 23,6 (q), 22,4 (t), 19,6 (q) ppm, GC/MS (EI): 164 (M^+ , 18), 149 (32), 135 (68), 121 (34), 107 (72), 93 (100), 79 (64), 67 (41), 55 (27), 41 (38), IV (puro, v/cm^{-1}): 2967m,

2921s, 1726s, 1635m, 1441m, 1377m, 899m.

Exemplo 30: 1-Vinilciclo-hex-3-eno carbaldeído e 4-vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído

5 Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, uma mistura de 1-vinilciclo-hex-3-eno carbaldeído e 4-vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído (42% de rendimento) foi preparada partindo-se de 1,3-butadieno e aldeído do crotônico.

Descrição do odor da mistura: verde, cheiro de fruta, maçã, melão, floral, violeta.

10 1-Vinilciclo-hex-3-eno carbaldeído: ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,38 (s, 1H), 5,77-5,63 (m, 3H), 5,29 (d, $J = 10,6$ Hz, 1H), 5,16 (d, $J = 17,7$ Hz, 1H), 2,53-1,67 (m, 6H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 201,8 (d), 137,9 (d), 127,1 (d), 123,9 (d), 117,0 (t), 51,7 (s), 29,4 (t), 26,9 (t), 22,0 (t) ppm, GC/MS (EI): 136 (M^+ , 5), 118 (17), 107 (28), 91 (46), 79 (100), 67 (9), 53
15 (14), 39 (23).

4-Vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído: ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,41 (s, 1H), 6,79 (bs, 1H), 5,81 (ddd, $J = 17,0, 10,2, 6,6$ Hz, 1H), 5,04 (d, $J = 17,0$ Hz, 1H), 4,99 (d, $J = 10,2$ Hz, 1H), 2,55-2,05 (m, 5H), 1,91-1,83 (m, 1H), 1,44-1,30 (m, 1H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 194,0 (d), 150,1 (d),
20 142,0 (d), 141,3 (s), 113,5 (t), 37,1 (d), 32,0 (t), 27,2 (t), 20,8 (t) ppm, GC/MS (EI): 136 (M^+ , 21), 121 (14), 107 (60), 91 (41), 79 (88), 67 (27), 54 (100), 39 (49), IV (puro, v/cm^{-1}): 2928s, 1686s, 1643m, 1420w, 1178w, 916w.

Exemplo 31: (4-Vinilciclo-hex-1-enil)metanol

25 Seguindo o procedimento geral conforme descrito no Exemplo 2, o composto do título (85% de rendimento) foi preparado partindo-se de 4-vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído.

Descrição do odor: picante, cinamon, róseo, cheiro de fruta, verde.

30 ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,48 (ddd, $J = 17,0, 10,2, 6,4$ Hz, 1H), 5,68 (bs, 1H), 5,03 (d, $J = 17,0$ Hz, 1H), 4,96 (d, $J = 10,2$ Hz, 1H), 4,00 (s, 2H), 2,27-1,81 (m, 6H), 1,60 (bs, OH), 1,48-1,35 (m, 1H) ppm, GC/MS (EI): 138 (M^+ , 9), 120 (26), 105 (58), 91 (64), 79 (100), 67 (33), 55 (57), 41

(35), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3332br, 3079m, 2914s, 1640m, 1435m, 995s, 912s.

Exemplo 32: 1-(4-Vinilciclo-hex-1-enil) etanol

Seguindo o procedimento geral conforme descrito no Exemplo 3, o composto do título (66% de rendimento) foi preparado partindo-se de 4-
5 vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído.

Descrição do odor: cinâmico, cheiro de fruta, maçã, verde

Mistura de 2 isômeros na proporção de 1:1. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,92-5,80 (m, 1H), 5,66 (bs, 1H), 5,05-4,93 (m, 2H), 4,24-4,12 (m, 1H), 2,32-1,79 (m, 6H), 1,48-1,31 (m, 1H), 1,25 (2d, $J = 6,5$ Hz, 3H) ppm,
10 GC/MS (EI): maior isômero: 152 (M^+ , 9), 134 (35), 119 (33), 105 (53), 91 (60), 79 (100), 67 (34), 55 (24), 43 (68), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3369br, 3080m, 2973m, 2925s, 1436m, 1071m, 912m.

Exemplo 33: 2-Metil-4-vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o com-
15 posto do título (12% de rendimento) foi preparado partindo-se de 1,3-butadieno e prenal.

Descrição do odor: verde, cheiro de fruta, cinamon.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 10,12 (s, 1H), 5,79 (ddd, $J = 17,0$, 10,2, 6,1 Hz, 1H), 5,06-4,95 (m, 2H), 2,48-1,22 (m, 7H), 2,14 (s, 3H) ppm,
20 ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 191,0 (d), 155,2 (s), 142,2 (d), 133,3 (s), 113,4 (t), 39,2 (t), 37,0 (d), 27,5 (t), 21,9 (t), 18,3 (q) ppm, GC/MS (EI): 150 (M^+ , 42), 135 (45), 121 (47), 107 (55), 93 (87), 79 (100), 67 (94), 54 (57), 41 (54), IV (puro, ν/cm^{-1}): 2921s, 1714s, 1666s, 1440m, 1379m, 1244m, 914m.

Exemplo 34: (2-Metil-4-vinilciclo-hex-1-enil)metanol

25 Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 2, o composto do título (92% de rendimento) foi preparado partindo-se de 2-metil-4-vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído.

Descrição do odor: metálico, floral, róseo.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,82 (ddd, $J = 17,0$, 10,2, 6,4 Hz, 1H), 5,01 (d, $J = 17,0$ Hz, 1H), 4,95 (d, $J = 10,2$ Hz, 1H), 4,16 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H), 4,07 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H), 2,26-1,92 (m, 7H), 1,71 (s, 3H) ppm, GC/MS
30 (EI): 152 (M^+ , 7), 134 (43), 119 (77), 93 (100), 91 (98), 79 (94), 69 (43), 55

(36), 41 (54), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3349br, 3079w, 2920s, 1640w, 1436s, 995s, 910m.

Exemplo 35: 3a, 4,7,7a-Tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o composto do título (40% de rendimento; ponto de ebulição: 65-70°C/54Pa(0,54mbar)) foi preparado partindo-se de ciclopentadieno e aldeído do crotônico.

Descrição do odor: verde, melão, pepino, maçã, marinho, floral.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,40 (s, 1H), 6,93 (dd, $J = 4,9, 4,9$ Hz, 1H), 5,65-5,53 (m, 2H), 2,99-2,91 (m, 1H), 2,58-2,35 (m, 4H), 2,23-2,13 (m, 1H), 2,05-1,91 (m, 2H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 192,7 (d), 152,4 (d), 142,7 (s), 134,9 (d), 130,4 (d), 43,0 (d), 39,8 (t), 34,6 (d), 29,3 (t), 24,3 (t) ppm, GC/MS (EI): 148 (M^+ , 26), 133 (6), 120 (10), 105 (6), 91 (18), 77 (13), 66 (100), 55 (6), 39 (12), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3050m, 2924s, 2717m, 1678s, 1171m.

Exemplo 36: 3a, 4,7,7a-Tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído oxima

Em analogia ao Exemplo 26, o composto do título foi preparado partindo-se de 3a, 4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído em um rendimento de 65%.

Descrição do odor: picante, floral, fraco.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 8,85 (br, OH), 7,74 (s, 1H), 6,16 (dd, $J = 5,1, 5,1$ Hz, 1H), 5,69-5,66 (m, 1H), 5,59-5,56 (m, 1H), 2,90 (bs, 1H), 2,57-2,35 (m, 4H), 2,15-1,96 (m, 3H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 152,5 (d), 136,3 (s), 135,2 (d), 134,2 (s), 130,2 (d), 42,8 (d), 39,8 (d), 34,7 (t), 28,5 (t), 26,6 (t) ppm, GC/MS (EI): 163 (M^+ , 17), 146 (18), 129 (6), 115 (7), 91 (9), 77 (9), 66 (100), 39 (8), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3302br, 3047m, 2924s, 1631m, 1446m, 1311w, 953s.

Exemplo 37: (3a,4,7,7a-Tetra-hidro-1H-inden-6-il)metanol

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 2, o composto do título (53% de rendimento) foi preparado partindo-se de 3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído.

Descrição do odor: pepino, verde, nonadienol.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,78-5,73 (m, 1H), 5,65-5,53 (m, 2H), 3,97 (s, 2H), 2,88-2,78 (m, 1H), 2,56-1,79 (m, 8H) ppm, GC/MS (EI): 150 (M^+ , 1), 132 (30), 117 (25), 104 (4), 91 (16), 79 (14), 66 (100), 55 (5), 39 (9).

5 Exemplo 38: 1-(3a,4,7,7a-Tetra-hidro-1H-inden-6 il)etanona

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 4, o composto do título (30% de rendimento) foi preparado partindo-se de 1-(3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-inden-6-il)etanol.

Descrição do odor: verde, cheiro de fruta, floral, melão.

10 ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 7,05 (dd, $J = 5,3, 5,3$ Hz, 1H), 5,67-5,63 (m, 1H), 5,56-5,51 (m, 1H), 2,97-2,88 (m, 1H), 2,70-2,34 (m, 4H), 2,28 (s, 3H), 2,11-1,92 (m, 3H) ppm, GC/MS (EI): 162 (M^+ , 27), 147 (6), 119 (26), 97 (20), 91 (18), 77 (9), 66 (100), 53 (8), 43 (40).

Exemplo 39: 5-Metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído

15 Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o composto do título (35% de rendimento; ponto de ebulição: 90°C/41Pa (0,41 mbar)) foi preparado partindo-se de ciclopentadieno e prenatal.

Descrição do odor: verde, cheiro de fruta, melão.

20 ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 10,04 (s, 1H), 5,61-5,58 (m, 1H), 5,46-5,43 (m, 1H), 3,04-2,94 (m, 1H), 2,59-2,46 (m, 2H), 2,40-2,28 (m, 2H), 2,16 (s, 3H), 2,13-2,00 (m, 2H), 1,93-1,81 (m, 1H) ppm, ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 188,8 (d), 159,7 (s), 135,0 (s), 133,3 (d), 130,9 (d), 44,1 (d), 40,0 (t), 37,7 (t), 34,4 (d), 25,6 (t), 18,8 (q) ppm, GC/MS (EI): 162 (M^+ , 46), 147 (22), 131 (10), 115 (6), 105 (9), 91 (20), 77 (14), 66 (100), 51 (6), 39 (12), IV (puro, v/cm^{-1}): 3048m, 2925s, 2848s, 1665s, 1632m, 1434m, 1377m.

25 Exemplo 40: (5-Metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-il)metanol

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 2, o composto do título (98% de rendimento) foi preparado partindo-se de 5-metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído.

30 Descrição do odor: picante, "hyacinth", cheiro de fruta, maçã, verde.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 5,67-5,63 (m, 1H), 5,53-5,47 (m,

1H), 5,17-4,08 (m, 2H), 2,96-2,85 (m, 1H), 2,61-2,44 (m, 2H), 2,27-2,15 (m, 2H), 2,04-1,82 (m, 4H), 1,75 (s, 3H) ppm, GC/MS (EI): 164 (M^+ , 1), 146 (69), 131 (87), 117 (19), 105 (30), 91 (40), 79 (33), 66 (100), 53 (7), 41 (13), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3327br, 3047m, 2925s, 1668w, 1444m, 996s.

5 Exemplo 41: rac-1-(Propan-2-ilideno)-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o composto do título (42% de rendimento) foi preparado partindo-se de 6,6-dimetil fulveno e aldeído crotônico.

10 Descrição do odor: cheiro de fruta, verde, lenhoso.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,44 (s, 1H, CHO), 6,95 (ddd, $J = 5,9, 4,5, 1,5$ Hz, 1H, 5-H), 6,34 (dd, $J = 5,7, 2,3$ Hz, 1H, 2-H), 5,70 (bd, $J = 5,7$ Hz, 1H, 3-H), 3,24-3,17 (m, 1H, 3a-H), 2,92 (ddd, $J = 7,5, 7,5, 7,5$ Hz, 1H, 7a-H), 2,72-2,62 (m, 2H, 4-H_a, 7-H_a), 2,27-2,17 (dddd, $J = 16,6, 6,1, 4,5, 1,5$ Hz, 1H, 4-H_b), 1,91 (dd, $J = 15,5$ Hz, 8,3 Hz, 1H, 7-H_b), 1,79 (s, 3H, (CH₃)_a), 1,74 (s, 3H, (CH₃)_b) ppm. ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 192,1 (d, CHO), 151,8 (d, C-5), 143,7 (s, C-6), 142,9 (s, C-1), 136,7 (d, C-3), 131,4 (d, C-2), 122,6 (s, C(CH₃)₂), 43,4 (d, C-3a), 39,4 (d, C-7a), 29,3 (t, C-4), 23,8 (t, C-7), 21,1 (q, (CH₃)_a), 21,0 (q, (CH₃)_b) ppm, GC/MS (EI): 188 (M^+ , 30), 173 (4), 159 (2), 145 (5), 128 (6), 115 (7), 106 (100), 91 (40), 77 (7), 65 (6), 53 (4), 39 (5), IV (puro, ν/cm^{-1}): 2910s, 2716m, 1681s, 1443m, 1374m.

Exemplo 42: 2-Metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído e 3-metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído (mistura com uma proporção de 2:1)

25 Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, uma mistura de 2-metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído e 3-metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído (35% de rendimento) foi preparada partindo-se de metil ciclopentadieno e aldeído crotônico.

30 Descrição do odor: verde, fresco, picante, cheiro de fruta, cumínico, anísico.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,45, 9,44 (2s, 1H), 6,99-6,96 (m, 1H), 5,28-5,27, 5,18-5,17 (2m, 1H), 2,98-2,93, 2,74-2,68 (2m, 1H), 2,59-2,39

(m, 4H), 2,24-2,16 (m, 1H), 2,07-2,02 (m, 1H), 1,94-1,85 (m, 1H), 1,69, 1,67 (2s, 3H) ppm, GC/MS (EI): maior isômero: 162 (M^+ , 21), 147 (5), 134 (6), 115 (5), 105 (5), 91 (13), 80 (100), 65 (6), 53 (7), 39 (10), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3037m, 2917s, 2842m, 1679s, 1442m, 1377m, 1176m, 831m.

5 Exemplo 43: 4-Etil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o composto do título (42% de rendimento) foi preparado partindo-se de ciclopentadieno e 2-hexenal.

Descrição do odor: verde, cheiro de fruta, fraco.

10 ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,42, 9,40 (2s, 1H), 6,84-6,83, 6,74-6,72 (2m, 1H), 5,74-5,53 (m, 2H), 3,26-3,13 (m, 1H), 2,87-2,75 (m, 1H), 2,66-1,46 (m, 7H), 1,06, 1,02 (2t, $J = 7,5$ Hz, 3H) ppm, Maior isômero: ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) 192,7 (d), 157,3 (d), 142,4 (s), 132,5 (d), 130,3 (d), 49,1 (d), 41,2 (d), 41,0 (t), 34,4 (d), 25,1 (t), 24,9 (t), 12,44 (q) ppm, GC/MS (EI): 176
15 (M^+ , 28), 147 (23), 117 (13), 105 (8), 91 (21), 77 (14), 66 (100), 41 (10), Isômero menor: ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 192,7 (d), 156,3 (d), 142,5 (s), 133,9 (d), 130,2 (d), 49,4 (d), 41,9 (d), 39,4 (t), 35,5 (d), 27,1 (t), 24,7 (t), 11,63 (q) ppm, IV (puro, ν/cm^{-1}): 3054m, 2961s, 2929s, 1683s, 1447m.

Exemplo 44: 1,4,4a,7,8,8a-hexa-hidronaftaleno-2-carbaldeído

20 Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o composto do título (19% de rendimento) foi preparado partindo-se de ciclohexadieno e aldeído crotônico.

Descrição do odor: floral, verde, picante, lenhoso.

25 ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): 9,39 (s, 1H), 6,70 (s, 1H), 5,59 (s, 2H), 2,60-2,49 (m, 1H), 2,39-1,98 (m, 7H), 1,54 (d, $J = 12,8$ Hz, 1H), 1,51 (d, $J = 12,8$ Hz, 1H) PPM. ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): 194,4 (d), 149,1 (d), 140,1 (s), 131,0 (d), 127,1 (d), 32,1 (d), 31,5 (t), 29,5 (d), 25,0 (t), 24,6 (t), 24,1 (t) ppm, GC/MS (EI): 162 (M^+ , 53), 147 (9), 133 (16), 139 (15), 115 (6), 105 (12), 91 (39), 80 (100), 65 (9), 53 (9), 39 (13), IV (puro, ν/cm^{-1}): 3018m,
30 2923s, 2719w, 1684s, 1647m, 1455m, 1175m.

Exemplo 45: 4-(6-Metil-hepta-1,5-dien-2-il)ciclo-hex-1-enocarbaldeído

Seguindo o procedimento geral descrito no Exemplo 1, o com-

posto do título (10% de rendimento) foi preparado partindo-se de mirceno e aldeído crotônico.

Descrição do odor: verde, cheiro de fruta, gorduroso.

- Os dados analíticos estão de acordo com os dados de referência de Raharivelomanana et al, Journal of Natural Products, Vol, 56(2), 1993, 272-274.

Exemplo 46: Composição de fragrância

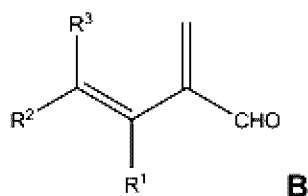
Uma composição de fragrância com caráter de cheiro de fruta, maçã e picante

10	Agrumex (acetato de 2-terc-butilciclo-hexila)	300
	1-Vinilciclo-hex-3-eno carbaldeído	13
	4-Vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído	7
	Belambre (1,7,7-trimetil-2'-(1-metiletil)espiro[biciclo[2.2.1]heptano-2,4'-[1,3]dioxano]) a 50% em IPM	10
15	ciclo-hexil propionato de alila	15
	Etil vanilina	1
	Fraise pura (glicidato de etil metil fenila)	3
	Galaxolida (ciclopenta[g]-2-benzopirano, 1,3,4,6,7,8-hexa-hidro-4,6,6,7,8,8-hexa-metila) a 66% em DEP	200
20	Galbanone 10 (1-(5,5-dimetilciclo-hex-1-enil)pent-4-en-1-ona)	50
	Jasmacyclene (4,7-Metano-1H-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-Hexa-hidro-, acetato)	50
	Peche puro (5-heptildi-hidrofuran-2(3H)-ona)	50
	Dietilftalato	50
25	Pomarose (5,6,7-trimetilocta-2,5-dien-4-ona)	1
	Hercolyn DW (di-hidroabietato de metila)	<u>250</u>
		1000

- Neste perfume, 1-vinilciclo-hex-3-eno carbaldeído e 4-vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído concedem um aroma de fruta natural fresco com uma nota de topo cintilante.

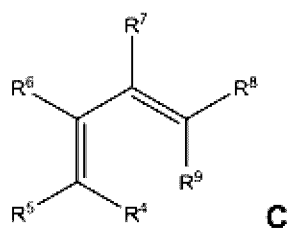
REIVINDICAÇÕES

1. Processo compreendendo reagir formilbutadieno de fórmula **B**



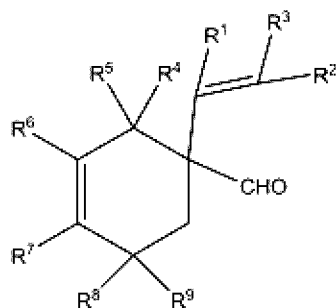
no qual

- 5 R^1 é hidrogênio, metila ou etila;
 R^2 é hidrogênio, C_1 - C_6 alquila ou C_2 - C_6 alquênica;
 R^3 é hidrogênio, metila ou etila; ou
 ou R^1 e R^3 ou R^2 e R^3 formam juntos com os átomos de carbono
 aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros;
 com um dieno de fórmula C



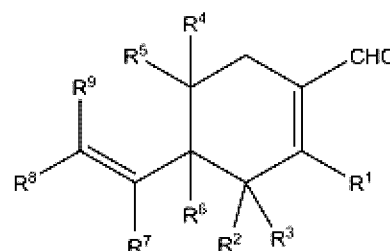
10 no qual

- R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 são independentemente selecionados de
 hidrogênio, C_1 - C_6 alquila ou C_2 - C_6 alquênica; ou
 R^4 + R^9 juntos são um resíduo bivalente selecionado de –
 $(CH_2)_n$ – no qual n é 1 ou 2, – $C(=C(CH_3)_2)$ – e – $C(=C(CH_2CH_3)_2)$ –;
 15 resultando em compostos de fórmulas (Ia) e/ou (Ib)



(Ia)

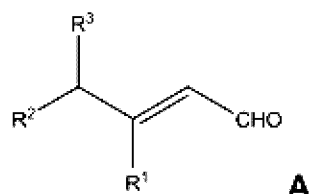
e/ou



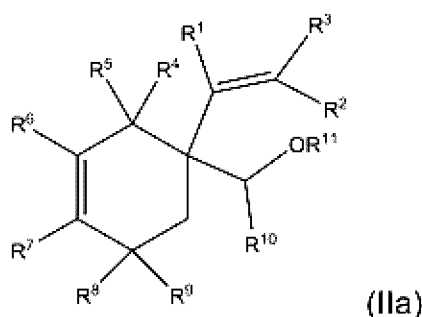
(Ib)

caracterizado pelo fato de ser na presença de um catalisador de metilação

e formalina, o formilbutadieno de fórmula **B** é preparado *in situ* de um aldeído α,β -insaturado de fórmula **A**



2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende a redução subsequente de um composto de fórmula (Ia) resultando em compostos de fórmula (IIa)



no qual

R^1 é hidrogênio, metila ou etila;

R^2 é hidrogênio, C_1 - C_6 alquila ou C_2 - C_6 alquenila;

R^3 é hidrogênio, metil ou etila; ou

ou R^1 e R^3 ou R^2 e R^3 formam juntos com os átomos de carbono aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros;

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 são independentemente selecionados de hidrogênio, C_1 - C_6 alquila ou C_2 - C_6 alquenila; ou

R^4 + R^9 juntos são um resíduo bivalente selecionado de $-(CH_2)_n-$ no qual n é 1 ou 2, $-C(=C(CH_3)_2)-$, e $-C(=C(CH_2CH_3)_2)-$;

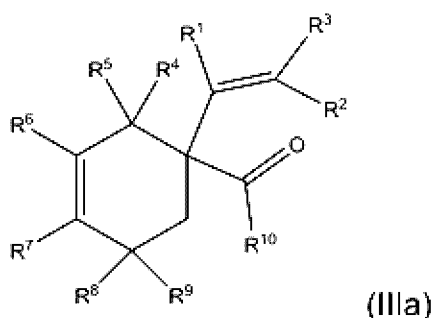
R^{10} é hidrogênio, C_1 - C_5 alquila linear ou ramificada, ou C_2 - C_5 alquenila linear ou ramificada; e

R^{11} é hidrogênio.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que compreende a esterificação subsequente de um composto de fórmula (IIa) na presença de um haleto de ácido carboxílico e uma base resultando em compostos de fórmula (IIa), nos quais R^{11} é COR^{12} , no qual R^{12}

é hidrogênio, ou C₁-C₃ alquila linear ou ramificada.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que compreende a oxidação subsequente de um composto de fórmula (IIa) na presença de um agente de oxidação resultando em compostos de fórmula (IIIa)



nos quais

R¹ é hidrogênio, metila ou etila;

R² é hidrogênio, C₁-C₆ alquila ou C₂-C₆ alquenila;

R³ é hidrogênio, metila ou etila; ou

10 ou R¹ e R³ ou R² e R³ formam juntos com os átomos de carbono aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros;

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹ são independentemente selecionados de hidrogênio, C₁-C₆ alquila ou C₂-C₆ alquenila; ou

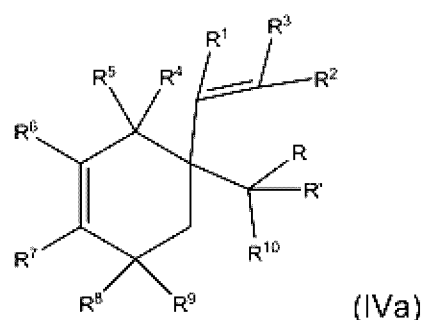
15 R⁴ + R⁹ juntos são um resíduo bivalente selecionado de – (CH₂)_n– no qual n é 1 ou 2, – C(=C(CH₃)₂) –, e – C(=C(CH₂CH₃)₂) –; e

R¹⁰ é C₁-C₅ alquila linear ou ramificada ou C₂-C₅ alquenila linear ou ramificada.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 4, caracterizado pelo fato de que compreende a transformação subsequente do grupo carbonila de um composto selecionado de compostos de fórmulas (Ia) e (IIIa) na presença de

- a) hidroxilamina;
- b) metanol ou etanol; ou
- c) um diol;

25 resultando em compostos de fórmula (IVa)



nos quais

R^1 é hidrogênio, metila ou etila;

R^2 é hidrogênio, C_1-C_6 alquila ou C_2-C_6 alquenila;

R^3 é hidrogênio, metila ou etila; ou

5 ou R^1 e R^3 ou R^2 e R^3 formam juntos com os átomos de carbono aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros;

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 são independentemente selecionados de hidrogênio, C_1-C_6 alquila ou C_2-C_6 alquenila; e

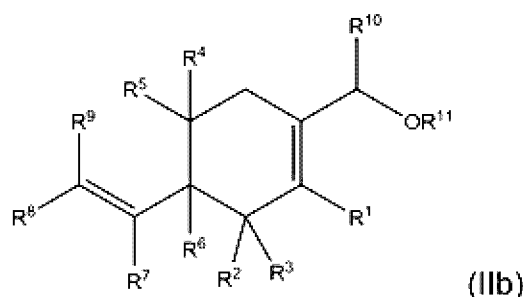
10 R^{10} é hidrogênio, C_1-C_5 alquila linear ou ramificada ou C_2-C_5 alquenila linear ou ramificada;

R é hidrogênio e R' é selecionado de hidroxila ou $-OCOR^{13}$, no qual R^{13} é hidrogênio, ou C_1-C_3 alquila;

R e R' são selecionados de metóxi e etóxi; ou

15 R e R' formando junto com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados dioxolano, carbonila, dioxano ou $C=N-OH$.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende a redução subsequente de um composto de fórmula (Ib) resultando nos compostos de fórmula (IIb)



nos quais

20 R^1 é hidrogênio, metila ou etila;

R^2 é hidrogênio, C_1-C_6 alquila ou C_2-C_6 alquenila;

R^3 é hidrogênio, metila ou etila; ou

ou R^1 e R^3 ou R^2 e R^3 formam juntos com os átomos de carbono aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros;

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 são independentemente selecionados de

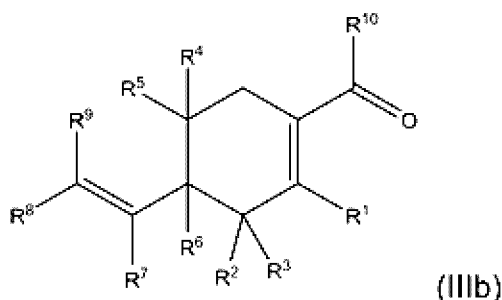
$R^4 + R^9$ juntos é um resíduo bivalente selecionado de $-(CH_2)_n-$ no qual n é 1 ou 2, $-C(=C(CH_3)_2)-$ e $-C(=C(CH_2CH_3)_2)-$;

R^{10} é hidrogênio, C_1-C_5 alquila linear ou ramificada, ou C_2-C_5 alquenila linear ou ramificada; e

R^{11} é hidrogênio.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende a esterificação subsequente de um composto de fórmula (IIb), no qual R^{11} é hidrogênio na presença de haletos de ácido carboxílico e uma base resultando nos compostos de fórmula (IIb), no qual R^{11} é COR^{12} , no qual R^{12} é hidrogênio, ou C_1-C_3 alquila linear ou ramificada.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende a oxidação subsequente de um composto de fórmula (IIb) na presença de um agente de oxidação resultando nos compostos de fórmula (IIIb)



no qual

R^1 é hidrogênio, metila ou etila;

R^2 é hidrogênio, C_1-C_6 alquila ou C_2-C_6 alquenila;

R^3 é hidrogênio, metila ou etila; ou

ou R^1 e R^3 ou R^2 e R^3 formam juntos com os átomos de carbono aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros;

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 são independentemente selecionados de

hidrogênio, C₁-C₆ alquila ou C₂-C₆ alquenila; ou

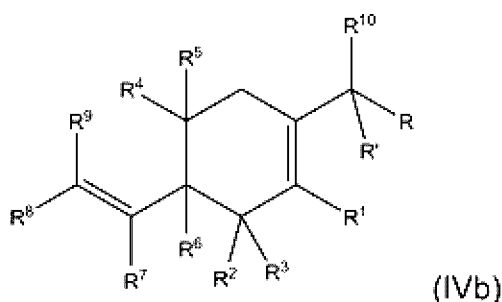
R⁴ + R⁹ juntos são um resíduo bivalente selecionado de – (CH₂)_n– no qual n é 1 ou 2, – C(=C(CH₃)₂) – e – C(=C(CH₂CH₃)₂) –; e

5 R¹⁰ é C₁-C₅ alquila linear ou ramificada ou C₂-C₅ alquenila linear ou ramificada.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizado pelo fato de que compreende a transformação subsequente do grupo carbonila de um composto selecionado de compostos de fórmulas (Ib) e (IIIb) na presença de

- 10 a) hidroxilamina;
b) metanol ou etanol; ou
c) um diol;

resultando em compostos de fórmula (IVb)



nos quais

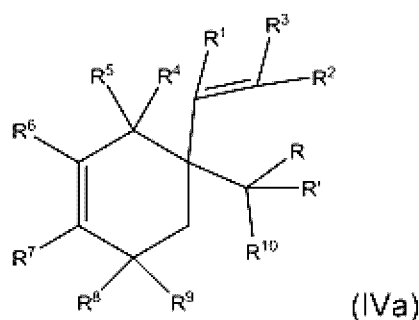
- 15 R¹ é hidrogênio, metila ou etila;
R² é hidrogênio, C₁-C₆ alquila ou C₂-C₆ alquenila;
R³ é hidrogênio, metila ou etila; ou
ou R¹ e R³ ou R² e R³ formam juntos com os átomos de carbono aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros;
- 20 R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹ são independentemente selecionados de hidrogênio, C₁-C₆ alquila ou C₂-C₆ alquenila; ou
R⁴ + R⁹ juntos são um resíduo bivalente selecionado de – (CH₂)_n– no qual n é 1 ou 2, – C(=C(CH₃)₂) – e – C(=C(CH₂CH₃)₂) –; e
R¹⁰ é hidrogênio, C₁-C₅ alquila linear ou ramificada, ou C₂-C₅
- 25 alquenila linear ou ramificada;
R é hidrogênio e R' é selecionado de hidroxila ou –OCOR¹³, no

qual R^{13} é hidrogênio ou C_1-C_3 alquila;

R e R' são selecionados de metóxi e etóxi; ou

R e R' formando junto com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados dioxolano, carbonila, dioxano, ou $C=N-OH$.

- 5 10. Compostos, caracterizados pelo fato de que apresentam a fórmula (IVa)



nos quais

R^1 é hidrogênio, metila ou etila;

R^2 é hidrogênio, C_1-C_6 alquila ou C_2-C_6 alquenila;

- 10 R^3 é hidrogênio, metila ou etila; ou

ou R^1 e R^3 ou R^2 e R^3 formam juntos com os átomos de carbono aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros;

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 são independentemente selecionados de hidrogênio, C_1-C_6 alquila ou C_2-C_6 alquenila; e

- 15 R^{10} é hidrogênio, C_1-C_5 alquila linear ou ramificada, C_2-C_5 alquenila linear ou ramificada;

R é hidrogênio e R' é selecionado de hidroxila ou $-OCOR^{13}$, no qual R^{13} é hidrogênio ou C_1-C_3 alquila;

R e R' são selecionados de metóxi e etóxi; ou

- 20 R e R' formando junto com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados dioxolano, dioxano, carbonila, ou $C=N-OH$;

com a condição que 4-acetoximenta-1,8-dieno e composto(s) de fórmula (IVa), no(s) qual(is) R^1 , R^4 a R^6 , R^8 e R^9 são hidrogênio, R^7 é metila e R+R' formam junto com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados um grupo carbonila ou R é hidrogênio, e R' é hidroxila, são excluídos.

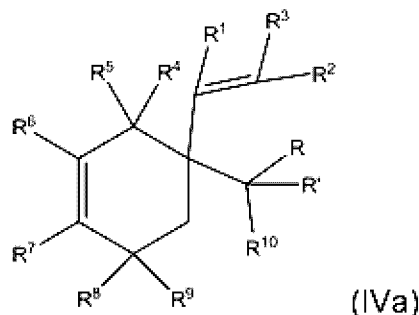
- 25

11. Compostos de fórmula (IVa), de acordo com a reivindicação

- 10, caracterizados pelo fato de que são selecionados de
- 2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enocarbaldeído,
- (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)metanol,
- (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)etanol,
- 5 1-(2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)etanona,
- acetato de (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)metila,
- (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)but-3-en-1-ol,
- (2,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enil)but-3-en-1-ona,
- 2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldeído,
- 10 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)etanol,
- acetato de 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)etila,
- 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)-2-metilpropan-1-ol,
- 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)-2-metilpropan-1-ona,
- 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)etanona,
- 15 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)but-3-en-1-ol,
- 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)but-3-en-1-ona,
- 1-(2,4-dimetil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enil)but-2-en-1-ona,
- 1-(buta-1,3-dienil)-2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldeído,
- 3,4-dimetil-1-vinilciclohex-3-enocarbaldeído,
- 20 2-metil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enocarbaldeído,
- 2,4-dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enocarbaldeído,
- 1-(2,4-dimetil-1-(2-metilprop-1-enil)ciclohex-3-enil)etanol,
- 1-ciclopentenil-2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldeído,
- 4,5-dimetil-2-(2-metilprop-1-enil)-1-vinilciclohex-3-enocarbaldeído,
- 25 2-metil-4-(4-metilpent-3-enil)-1-vinilciclohex-3-enocarbaldeído,
- 3-metil-1-vinil-ciclohex-3-eno-carbaldeído,
- 4-metil-1-vinil-ciclohex-3-enocarbaldeído oxima,
- 3-metil-1-vinil-ciclohex-3-eno-carbaldeído oxima,
- 1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldeído,
- 30 1-(but-1-enil)-2,4-dimetilciclohex-3-enocarbaldeído,
- 4-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldeído,
- 3-metil-1-(prop-1-en-2-il)ciclohex-3-enocarbaldeído, e

1-vinilciclohex-3-eno carbaldeído.

12. Uso de um composto de fórmula (IVa)



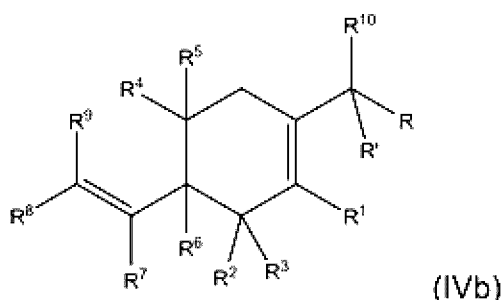
no qual

- 5 R^1 é hidrogênio, metila ou etila;
 R^2 é hidrogênio, C_1 - C_6 alquila ou C_2 - C_6 alquenila;
 R^3 é hidrogênio, metila ou etila; ou
ou R^1 e R^3 ou R^2 e R^3 formam juntos com os átomos de carbono
aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros;
 R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 são independentemente selecionados de
10 hidrogênio, C_1 - C_6 alquila ou C_2 - C_6 alquenila; e
 R^{10} é hidrogênio, C_1 - C_5 alquila linear ou ramificada, C_2 - C_5 alque-
nila linear ou ramificada;
 R é hidrogênio e R' é selecionado de hidroxila ou $-OCOR^{13}$, no
qual R^{13} é hidrogênio ou C_1 - C_3 alquila;
15 R e R' são selecionados de metóxi e etóxi; ou
 R e R' formando junto com o átomo de carbono ao qual eles são
fixados dioxolano, carbonila, dioxano ou $C=N-OH$;
com a condição que 4-acetoximenta-1,8-dieno e composto(s) de
fórmula (IVa), no(s) qual(is) R^1 , R^4 a R^6 , R^8 e R^9 são hidrogênio, R^7 é metila
20 e $R+R'$ formam juntos com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados
um grupo carbonila ou R é hidrogênio e R' é hidroxila, são excluídos,
caracterizado pelo fato de ser como um aromatizante ou fra-
grância.

13. Método para aperfeiçoar, aumentar ou modificar uma base
25 de produto de consumidor, caracterizado pelo fato de que é por meio da adi-
ção de um composto de fórmulas (IVa) como definido na reivindicação 12,

ou misturas deste.

14. Compostos, caracterizados pelo fato de que apresentam a fórmula (IVb)



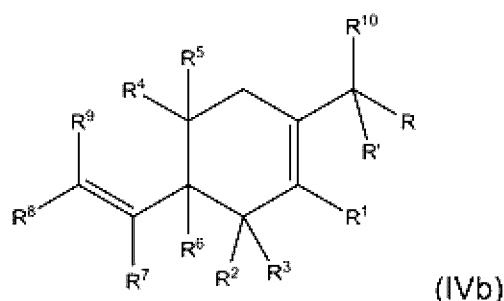
nos quais

- 5 R^1 é hidrogênio, metila, ou etila;
 R^2 é hidrogênio, C_1 - C_6 alquila ou C_2 - C_6 alquenila;
 R^3 é hidrogênio, metila ou etila; ou
ou R^1 e R^3 ou R^2 e R^3 formam juntos com os átomos de carbono aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros;
- 10 R^4 , R^8 e R^9 são independentemente selecionados de hidrogênio, C_1 - C_6 alquila ou C_2 - C_6 alquenila;
 R^5 , R^6 e R^7 são hidrogênio, ou
 R^4 + R^9 juntos são um resíduo bivalente selecionado de $-(CH_2)_n-$ no qual n é 1 ou 2, $-C(=C(CH_3)_2)-$, e $-C(=C(CH_2CH_3)_2)-$; e
- 15 R^{10} é hidrogênio, C_1 - C_5 alquila linear ou ramificada, ou C_2 - C_5 alquenila linear ou ramificada;
 R é hidrogênio e R' é selecionado de hidroxila ou $-OCOR^{13}$, no qual R^{13} é hidrogênio ou C_1 - C_3 alquila;
 R e R' são selecionados de metóxi e etóxi; ou
- 20 R e R' formando junto com o átomo de carbono ao qual eles são fixados dioxolano, dioxano, carbonila, ou $C=N-OH$;
com a condição que 1-(3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-inden-6il) etano-na seja excluído.

15. Compostos de fórmula (IVb), de acordo com a reivindicação 14, caracterizados pelo fato de que são selecionados de 4-vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído, (4-vinilciclo-hex-1-enil)metanol, 1-(4-vinilciclo-hex-1-enil)

etanol, 2-metil-4-vinilciclo-hex-1-eno carbaldeído, (2-metil-4-vinilciclo-hex-1-enil)metanol, 3a, 4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído, 3a, 4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído oxima, (3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-inden-6-il)metanol, 5-metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído, (5-metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-il)metanol, 1-(propan-2-ilideno)-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído, 2-metil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído, 4-etil-3a,4,7,7a-tetra-hidro-1H-indeno-6-carbaldeído e 1,4,4a,7,8,8a-hexa-hidronaftaleno-2-carbaldeído.

16. Uso de um composto de fórmula (IVb)



no qual

R¹ é hidrogênio, metila ou etila;

R² é hidrogênio, C₁-C₆ alquila ou C₂-C₆ alquenila;

R³ é hidrogênio, metila ou etila; ou

ou R¹ e R³ ou R² e R³ formam juntos com os átomos de carbono

aos quais eles estão fixados um anel carbocíclico de 5- ou 6-membros;

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹ são independentemente selecionados de hidrogênio, C₁-C₆ alquila ou C₂-C₆ alquenila; ou

R⁴ + R⁹ juntos são um resíduo bivalente selecionado de -(CH₂)_n- no qual n é 1 ou 2, -C(=C(CH₃)₂)-, e -C(=C(CH₂CH₃)₂)-; e

R¹⁰ é hidrogênio, C₁-C₅ alquila linear ou ramificada, ou C₂-C₅ alquenila linear ou ramificada;

R é hidrogênio e R' é selecionado de hidroxila ou -OCOR¹³, no qual R¹³ é hidrogênio ou C₁-C₃ alquila;

R e R' são selecionados de metóxi e etóxi; ou

R e R' formando junto com o átomo de carbono ao qual eles estão fixados dioxolano, dioxano, carbonila, ou C=N-OH;

com a condição que compostos de fórmula (IVb), nos quais R^1 – R^6 , R^8 e R^9 são hidrogênio e R^7 é metila, sejam excluídos, caracterizado pelo fato de ser como um aromatizante ou fragrância.

5 17. Método para aperfeiçoar, aumentar ou modificar uma base de produto de consumidor, caracterizado pelo fato de que é por meio da adição de um composto de fórmula (IVb), como definido na reivindicação 16, ou misturas deste.

10 18. Aplicação de fragrância, caracterizada pelo fato de que compreende:

- a) como fragrância um composto selecionado dos compostos de fórmula (IVa), como definidos na reivindicação 12, e compostos de fórmula (IVb), como definidos na reivindicação 16, e misturas destes; e
- b) uma base de produto de consumidor.