



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

(11) PI 0600464-4 B1

(22) Data do Depósito: 01/02/2006

(45) Data de Concessão: 29/11/2016



(54) Título: COMPOSTO, MÉTODO PARA APRIMORAR, AUMENTAR OU MODIFICAR UMA FORMULAÇÃO DE FRAGRÂNCIA, FORMULAÇÃO DE FRAGRÂNCIA, E, PRODUTO DE FRAGRÂNCIA

(51) Int.Cl.: C07C 33/03; C07C 49/21; C07C 49/213; C11B 9/00

(30) Prioridade Unionista: 10/02/2005 US 11/055,146

(73) Titular(es): INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC

(72) Inventor(es): ANUBHAV P. S. NARULA; EDWARD MARK ARRUDA; PASCAL GAURIN

"COMPOSTO, MÉTODO PARA APRIMORAR, AUMENTAR OU MODIFICAR UMA FORMULAÇÃO DE FRAGRÂNCIA, FORMULAÇÃO DE FRAGRÂNCIA, E, PRODUTO DE FRAGRÂNCIA".

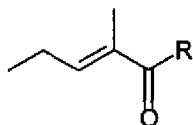
5 A presente patente de privilégio de invenção se refere a novas entidades químicas e à incorporação e uso das novas entidades químicas como materiais de fragrância.

10 Existe uma necessidade contínua na indústria de fragrâncias de se fornecer novos produtos químicos para que os perfumistas e outros profissionais possam criar novas fragrâncias para perfumes, colônias e produtos de cuidados pessoais. Pessoas com habilidade na técnica irão perceber como as diferenças na estrutura química da molécula podem
15 resultar em diferenças significantes no odor, nas notas e nas características de uma molécula. Essas variações e a necessidade contínua de se descobrir e utilizar os novos produtos químicos no desenvolvimento de novas fragrâncias permitem que os perfumistas apliquem os
20 novos compostos na criação de novas fragrâncias.

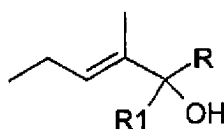
A presente invenção fornece produtos químicos novos e o uso dos produtos químicos para aprimorar a fragrância de perfumes, águas de toalete, colônias, produtos pessoais e outros. Além
25 disso, a presente invenção é voltada para o uso dos produtos químicos para aprimorar a fragrância de perfumes, águas de toalete, colônias, produtos pessoais e outros.

Mais especificamente, a presente
30 invenção é voltada aos compostos novos,

representados pelas estruturas gerais da Fórmula I e da Fórmula II colocadas a seguir:



Fórmula I



Fórmula II

caracterizadas pelo fato de que R é uma porção de hidrocarbono consistindo de 2 a 10 átomos de carbono, incluindo ciclopentil, cicloexil, fenil, benzil ou feniletil. R1 é metil ou etil.

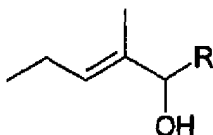
Outra configuração da invenção é um método para aprimorar um perfume pela incorporação de uma quantidade olfativamente aceitável dos compostos acima fornecidos.

Essas e outras configurações da presente invenção serão evidentes por meio da leitura da especificação a seguir.

Na Fórmula I e Fórmula II acima, R representa um grupo de hidrocarbono, cíclico ou aromático que consiste de 2 a 10 átomos de carbono, mais preferivelmente, R é um grupo pentil. Grupos R de hidrocarbono, cíclicos ou aromáticos incluem, mas não se limitam às cadeias retas alquil, cíclicas e aromáticas. Porções retas de hidrocarbono adequadas incluem etil, propil, butil, ciclopentil, cicloexil e outros. Porções ramificadas de hidrocarbono adequadas incluem isopropil, sec-butil, terci-butil, 2-etil-propil e outros. Porções de hidrocarbono adequadas contendo ligações químicas duplas e triplas incluem eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, penta-1-

3-deína, hepta-1,3,5-trieno, butino, hex-1-ína e outros. Porções aromáticas adequadas incluem fenil, benzil, feniletil e outros. Na Fórmula II acima, R1 representa um grupo metil ou etil. Pessoas especializadas na técnica
 5 perceberão que o composto da Fórmula I da presente invenção tem um centro quiral, com isso fornecendo vários isômeros do composto reivindicado. Conforme aqui utilizado, os compostos aqui descritos incluem as misturas isoméricas dos compostos, assim como os isômeros que podem ser separados usando
 10 técnicas conhecidas por pessoas especializadas na técnica. Técnicas de separação adequadas incluem cromatografia, em especial cromatografia de gel.

Os compostos da presente invenção podem ser preparados a partir do composto a seguir
 15 da Fórmula III:



Fórmula III

A preparação e uso do composto da Fórmula III são discutidos na patente americana nº 4.585.662, cujo conteúdo é incorporado neste por meio de referência. Na Fórmula III, R tem a mesma definição conforme
 20 acima colocado.

O composto da Fórmula I pode ser preparado a partir do composto da Fórmula III seguindo-se o procedimento de reação de oxidação Oppenauer (ver Exemplo A). A quantidade de cetona recuperada após a reação

ser completada é de cerca de 70% a cerca de 95% por peso da mistura do produto. Descobrimos que os compostos da Fórmula I têm notas verdes agradáveis que são convenientes para uso como ingrediente de fragrância.

5 O composto da Fórmula II pode ser preparado por adição nucleofílica de um reagente Grignard alquil, cíclico ou aromático ou alquil lítio adequadamente substituído ao composto da Fórmula I (ver Exemplo C). Descobrimos que os compostos da Fórmula II têm
10 uma nota frutada de banana com violeta, tons verdes suaves que são bem adequados para uso como ingrediente de fragrância.

O uso do composto da presente invenção é amplamente aplicável em produtos de perfumaria
15 atuais, incluindo a preparação de perfumes e colônias, aromatização de produtos de cuidados pessoais como sabonetes, géis de banho e produtos de cuidados capilares, assim como aromatizadores de ambiente e preparações cosméticas. A presente invenção também pode ser usada para
20 perfumar produtos de limpeza, como por exemplo, (e não se limitando a) detergentes, produtos para lavar louças, composições esfoliantes, limpadores de janela e outros.

Nessas preparações, os compostos da presente invenção podem ser usados sozinhos ou
25 em combinação com outras composições aromatizantes, solventes, adjuvantes e outros. A natureza e variedade dos outros ingredientes que podem ser empregados são conhecidas pelas pessoas especializadas na técnica.

Muitos tipos de fragrâncias podem ser empregados na presente invenção, a única limitação é a compatibilidade com os outros componentes a serem empregados. Fragrâncias adequadas incluem, mas não se limitam a, frutas como amêndoas, maçã, cereja, uva, pêra, abacaxi, laranja, morango, framboesa; almíscar, aromas florais como lavandas, rosas, íris, cravos. Outros aromas agradáveis incluem aromas ervais e amadeirados derivados de pinho, abeto vermelho e outros cheiros da floresta. As fragrâncias também podem ser derivadas de óleos variados, como óleos essenciais, ou de materiais de plantas como hortelã, menta e outros.

Há uma lista de fragrâncias adequadas, fornecida na patente americana nº 4.534.891, cujo conteúdo é incorporado em sua totalidade neste por meio de referência. Outra fonte de fragrâncias adequadas é encontrada em *Perfumes, Cosmetics and Soaps* [Perfumes, Cosméticos e Sabões, segunda edição, editada por W. A. Poucher, 1959]. Entre as fragrâncias fornecidas neste tratado estão acácia, cassis, chipre, ciclâmen, samambaia, gardênia, espinheiro, heliotrópio, madressilva, jacinto, jasmim, lilás, lírio, magnólia, mimosa, narciso, feno recém-cortado, flor de laranjeira, orquídea, resedá, ervilha de cheiro, trevo, angélica, baunilha, violeta, goivos amarelos e outros.

Entende-se como quantidade olfativamente eficaz a quantidade de composto em composições de perfume com a qual o componente individual irá contribuir

para suas características olfativas, mas o efeito olfativo da composição de perfume será a soma dos efeitos dos ingredientes de perfume ou fragrância. Assim os compostos da invenção podem ser usados para alterar as características do
5 aroma da composição de perfume, ou pela modificação da reação olfativa contribuída por outro ingrediente na composição. A quantidade irá variar dependendo de muitos fatores incluindo outros ingredientes, suas quantidades relativas e o efeito que é desejado.

10 O nível de composto da invenção empregado no artigo de perfumaria varia de cerca de 0,005 a cerca de 10 por cento por peso, preferivelmente de cerca de 0,5 a cerca de 8 e mais preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 7 por cento por peso. Em adição aos compostos,
15 outros agentes podem ser usados em conjunto com a fragrância. Materiais bem conhecidos como surfactantes, emulsificantes, polímeros para encapsular a fragrância também podem ser empregados sem fugir do escopo da presente invenção.

20 Outro método para relatar o nível de compostos da invenção na composição perfumada, isto é, os compostos na forma de uma porcentagem por peso dos materiais adicionados para resultar na fragrância desejada. Os compostos da invenção podem variar amplamente de 0,005 a
25 cerca de 70 por cento por peso da composição perfumada, preferivelmente, de cerca de 0,1 a cerca de 50 e mais preferivelmente de cerca de 0,2 a cerca de 25 por cento por peso. Pessoas especializadas na técnica poderão empregar o

nível desejado dos compostos da invenção para fornecer a fragrância e intensidade desejadas.

A seguir são colocados exemplos específicos de configurações da presente invenção.

5 Outras modificações desta invenção serão facilmente evidentes a pessoas especializadas na técnica. Tais modificações são entendidas como estando dentro do escopo desta invenção. Conforme aqui aplicadas, todas as porcentagens são por peso a menos que de outra forma
10 observado, ppm quer dizer partes por milhão e g quer dizer gramas. IFF, conforme aplicado nos exemplos, quer dizer International Flavors & Fragrances Inc.

Exemplo A

Preparação de 4-metil-3-deceno-5-ona

15 A um frasco seco de fundo arredondado multi-neck de 2 litros equipado com um agitador mecânico de ar, condensador de entrada de nitrogênio e um funil de adição, foram adicionados 208 g de uma solução a 98% de alumínio isopropil óxido e 400 g de acetona (obtida
20 da Acros Organic). A mistura resultante foi agitada e gentilmente aquecida. Quando a temperatura da mistura atingiu 64°C, 378 g de solução a 90% de 3-deceno-4-metil-5-ol foram adicionados lentamente por 90 minutos. A mistura resultante foi reservada por 90 minutos. Nesse momento, a
25 temperatura alcançou 80°C e uma primeira amostra do produto foi retirada. Duas horas mais tarde, quando a temperatura alcançou 85°C, uma segunda amostra foi retirada. A mistura foi mantida na temperatura constante de 85°C por 35 minutos,

a fonte de calor foi retirada e 100 ml de acetona foram adicionados. Após 25 minutos, quando a mistura alcançou 80°C, a mistura foi esfriada e banhada com 1 litro de ácido clorídrico a 10%. Os produtos foram colocados para
 5 sedimentar. Então a camada orgânica foi separada da camada de ácido, lavada com água e neutralizada com solução de NaHCO₃ a 10%.

O espectro de ressonância magnética nuclear de 4-metil-3-deceno-5-ona é conforme
 10 segue: 0,88 ppm (m, 3H); 0,96 ppm (m 3H); 1,39 (m, 2H); 1,51 ppm (m, 2H); 1,82 ppm (s 3H); 2,21 ppm (m, 2H); 2,71 ppm (m, 2H); 6,27 ppm (m, 1H).

Exemplo B

Incorporação de 4-metil-3-deceno-5-ona em uma formulação de
 15 fragrância.

Uma fragrância foi preparada de acordo com a formulação a seguir:

Material	Partes
TRIPLAL EXTRA	1,00
AMBROXAN DIST	10,00
SAL DE AMILO	5,00
GERANIUM EGYPT ESPECIAL	4,00
MET OCTINA CARBONATO 10% DPG	2,00
MET IONONA BETA COEUR	10,00
TIMBEROL DRAG	5,00
TONALID	50,00
ISO E SUPER	100,00
IONONA BETA EXTRA	8,00
ISO GAMMA SUPER	40,00
LYRAL	50,00
ÓLEO DE TANGERINA GATTO AMARELO	30,00
POLYSANTOL (ELINCS)	5,00
VERAMOSS	5,00
ANETOL (farmacopéia americana)	1,00
PATCHULI INDONÉSIA MD REF A LMR	2,00
PEACH ALD COEUR ESPECIAL 10% DPG	0,50
LIFFAROME "PFG" 10% DPG	7,00

Continuação da Tabela	
CUMARIM	5,00
ÓLEO DE LARANJA SWEET GUINEA PECT +BHA	35,00
ÓLEO DE BERGAMOTA GATTO DEFUROCUMARINIZADO	42,00
FLORHYDRAL (ELINCS)	0,50
ACETATO DE HEXENIL, CIS-3	1,00
ETH LINALOOL HLR	45,00
ADOXAL	0,50
ACETATO DE ESTIRALRIL	2,00
SANJINOL	50,00
LAVANDIN SUPREME CHAU	8,00
DIIDRO MICENOL	60,00
ROSEMARRY FRENCH VILLECROZE	1,00
ALIL AMIL GLICOLATO	5,00
HELIONAL	15,00
CANTOXAL	15,00
CICLOGALBANATO	3,00
FLORALAZOLA	5,00
LILIAL	50,00
NONADIENAL, 2-TH-6-CIS-"F+F" 0,1% DEP	6,00
RODINOL COEUR	9,00
GALAXOLIDA BENZ SAL 50 PCT	250,00
SÂNDALO RECO 2004 YC-973	15,00
GALBASCON 1% DPG	5,00
MANDARINAL 32048 SAE	3,00
DAMAROSE	0,50
CARVONE ESPECIAL L-10% DPG	8,00
AURANTIOL GIV 10% DPG	6,00
SÁLVIA ESCLARÉIA ÓLEO FRANCÊS REF A LMR	4,00
HEXENIL SAL, CIS-3	15,00
AMBREÍNA PURA 181400/3 MARROM 1% DEP	3,00
3-DECENO-4-METIL-5-ONA	5,00

Foi descoberto que a
 fragrância acima é uma fragrância agradável com notas verdes
 agradáveis. A formulação da fragrância acima foi apresentada
 para demonstrar que a eficácia dos compostos da presente
 5 invenção estava aprimorando, aumentando ou modificando a
 performance das formulações em que foram incorporadas.

Exemplo C

Preparação de 4,5-Dimetil-3-deceno-5-ol

A um frasco seco de fundo
 10 arredondado multi-neck de 5 litros equipado com um agitador

mecânico de ar, condensador de entrada de nitrogênio e um
 funil de adição, 1,617 g de CH_3Li , 336 g de 4-metil-3-
 deceno-5-ona (ver exemplo A da preparação de 3-deceno-4-
 metil-5-ona) foram adicionados em gotas por 105 minutos. A
 5 temperatura da reação subiu para 63°C . A mistura de reação
 foi reservada por 150 minutos e uma primeira amostra do
 produto foi retirada a 37°C . 30 minutos mais tarde, uma
 segunda amostra foi retirada a 30°C . A mistura foi lavada
 com ácido acético, colocada para sedimentar e as camadas
 10 foram separadas. A camada aquosa foi lavada duas vezes com
 100 ml de tolueno. Os extratos de tolueno foram adicionados
 à camada orgânica e lavados com NaHCO_3 .

O espectro de ressonância
 magnética nuclear de 4,5-dimetil-3-deceno-5-ol é conforme
 15 segue: 0,88 ppm (t, 3H); 0,94 ppm (t, 3H); 1,28 ppm (s, 3H);
 1,15-1,35 ppm (m, 6H); 1,50 ppm (s, 1H); 1,55 ppm (s, 1H);
 2,05 ppm (m, 2H); 5,45 ppm (m, 1H).

O espectro infravermelho de
 4,5-dimetil-3-deceno-5-ol é conforme segue: amplo
 20 estiramento de OH a 3416 cm^{-1} , estiramento de CH saturado a
 2960, 2933, 2872 cm^{-1} , duplo estiramento de ligação de átomo
 a 1680 cm^{-1} , 1462 e 1372 em função do estiramento de CH.

Exemplo D

Preparação de Alfa-[1-Metil-1-Butenil]-Ciclopentanometanol

25 A um frasco seco de fundo
 arredondado multi-neck de 2 litros equipado com um agitador
 mecânico de ar, condensador de entrada de nitrogênio e um
 funil de adição, 800 ml de 2 M de cloreto de ciclopentil

magnésio foram adicionados e então agitados. 139 g de 2-metil-2-pentenal foram adicionados nos próximos 90 minutos. A mistura de reação foi reservada por mais 90 minutos e a primeira amostra foi retirada. 25 minutos mais tarde, a
 5 mistura de reação foi lavada com água, reservada por 30 minutos, e a camada orgânica foi separada e lavada com 2 porções de um litro d'água.

O espectro de ressonância magnética nuclear de Alfa-[1-Metil-1-Butenil]-
 10 Ciclopentanometanol é conforme segue: 1,00 ppm (s, 3H); 1,1 - 1,2 ppm (s, 1H); 1,4 - 1,5 ppm (s, 2H); 1,51-1,7 ppm (m, 4H); 1,8 ppm (s, 1H); 2,1 ppm (m, 3H); 3,7 ppm (d, 1H); 5,4 ppm (t, 1H).

Exemplo E

15 Preparação de 1-Fenil-4-Metil-4-Hepteno-3-ona

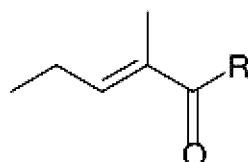
A um frasco seco de fundo arredondado multi-neck de 2 litros, equipado com um agitador mecânico de ar, condensador de entrada de nitrogênio e um funil de adição, 168g de 1-Fenil-4-Metil-4-Hepteno-3-ol,
 20 51g de alumínio isopropil óxido a 98% (obtido da Acros Organic) e 200g de acetona e 200g de tolueno foram adicionados e agitados. A mistura de reação foi lentamente aquecida em refluxo a 85°C. As amostras foram coletadas a cada hora quando a temperatura estava entre 70°C e
 25 80°C.

O espectro de ressonância magnética nuclear do 1-Fenil-4-Metil-4-Hepteno-3-ona é conforme segue: 1,0 ppm (t, 3H); 1,8 ppm (s, 3H); 2,2 ppm

REIVINDICAÇÕES

1. "COMPOSTO", caracterizado pelo fato de apresentar fórmula

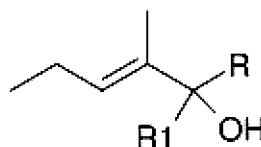
5



em que R é $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$.

2. "COMPOSTO", caracterizado pelo fato de que apresentar fórmula

10



em que R é $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ e R1 é um

15 grupo metil ou etil.

3. "MÉTODO PARA APRIMORAR, AUMENTAR OU MODIFICAR UMA FORMULAÇÃO DE FRAGRÂNCIA", caracterizado pelo fato de ser por meio da adição de uma quantidade olfativamente aceitável do composto como

20 definido na reivindicação 1 ou 2.

4. "MÉTODO" de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a fragrância é incorporada em um produto selecionado de perfumes, colônias, águas de toalete, produtos

25 cosméticos, produtos de cuidados pessoais, produtos de cuidados com tecidos, produtos de limpeza e aromatizadores de ar.

5. "MÉTODO" de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o

produto de limpeza é selecionado do grupo que consiste de detergentes, produtos para lavar louças, composições esfoliantes e limpadores de janela.

5 6. "MÉTODO" de acordo com as reivindicações 3 a 5, caracterizado pelo fato de que a quantidade incorporada em uma fragrância é de cerca de 0,005 a cerca de 10 por cento por peso.

10 7. "MÉTODO" de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a quantidade incorporada em uma fragrância é de cerca de 0,5 a cerca de 8 por cento por peso.

15 8. "MÉTODO" de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a quantidade incorporada em uma fragrância é de cerca de 1 a cerca de 7 por cento por peso.

 9. "FORMULAÇÃO DE FRAGRÂNCIA", caracterizada pelo fato de conter uma quantidade olfativamente eficaz do composto como definido na reivindicação 1 ou 2.

20 10. "PRODUTO DE FRAGRÂNCIA", caracterizado pelo fato de conter o composto como definido na reivindicação 1 ou 2.