

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

(21) PI 0809064-5 A2



* B R P I 0 8 0 9 0 6 4 A 2 *

(22) Data de Depósito: 27/03/2008
(43) Data da Publicação: 02/09/2014
(RPI 2278)

(51) Int.Cl.:
A61K 8/40
A61Q 13/00
C11B 9/00

(54) Título: NITRILAS PERFUMANTES

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 28/03/2007 IB PCTIB2007051085

(73) Titular(es): Firmenich SA

(72) Inventor(es): Alexandre Winter, Léa Winter

(74) Procurador(es): Guerra ADV.

(86) Pedido Internacional: PCT IB2008051152 de 27/03/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/117254de
02/10/2008

NITRILAS PERFUMANTES

Campo técnico

A presente invenção está relacionada ao campo da perfumaria. Mais particularmente, refere-se ao uso de derivados insaturados de ciclohexano-1-acetonitrila como ingredientes perfumantes. A presente invenção refere-se ainda às
5 composições ou artigos contendo tais compostos.

Estado da técnica

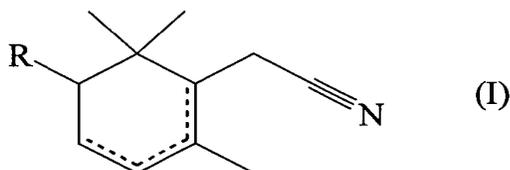
Dentre os compostos da fórmula (I), 2,6,6-trimetil-1-ciclohexeno-1-acetonitrila é conhecido a partir do estado da técnica. Esse composto foi relatado por A. Murai et
10 al. em *Chem.Lett.*, **1981**, 1125 ou por T. Kato et al. em *Biorganic Chemistry*, **1975**, 188. O composto 2,6,6-trimetil-2-ciclohexeno-1-acetonitrila também é relatado na literatura (vide T. Kato et al., assim como A. F. Mateos et al., em *J. Org. Chem.*, **1995**, 3580 ou em *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 621).

Contudo, os documentos do estado da técnica relatam apenas sua preparação e/ou
15 uso como intermediários para a preparação de outros compostos. Esses documentos não relatam nem sugerem nenhuma propriedade organoléptica dos compostos de fórmula (I) nem qualquer uso de tal composto no campo da perfumaria.

O análogo estrutural mais próximo descrito para um possível uso em perfumaria é
20 2,2-dimetil-1-3-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-propionitrila (vide W.S. Brud et al. em *Int. Congr. Essent. Oils*, 6th (1974), 73, pg 61, além de S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, USA, N° 1064). No entanto, não apenas a estrutura mas também as propriedades organolépticas desse composto são um tanto diferentes daquelas da presente invenção. Assim, esse composto do
25 estado da técnica não antecipa a presente invenção.

Descrição da invenção

Surpreendentemente, descobrimos que um derivado insaturado de 2-ciclohexano-1-acetonitrila, de fórmula

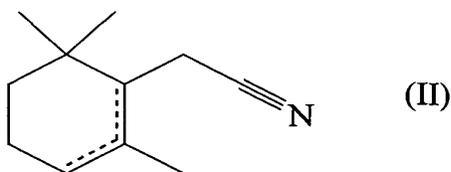


5 onde R representa um átomo de hidrogênio ou um grupo metil, uma linha pontilhada representa uma ligação dupla carbono-carbono e as outras linhas pontilhadas representam uma ligação simples carbono-carbono;

pode ser usado como ingrediente perfumante, por exemplo para conferir notas odoríferas do tipo patchuli.

10 De acordo com uma aplicação particular da invenção, pode-se usar os compostos onde R representa um átomo de hidrogênio.

De acordo com outra aplicação particular da invenção, pode-se usar os compostos de fórmula



15 onde uma linha pontilhada representa uma ligação dupla carbono-carbono e a outra linha pontilhada representa uma ligação simples carbono-carbono.

Particularmente, pode-se usar ainda 2,6,6-trimetil-1-ciclohexeno-1-acetonitrila.

O composto de fórmula (I) ou (II) pode ser usado na forma de qualquer um de seus isômeros ópticos (como (+)-2-ciclohexeno-1-acetonitrila ou (-)-2-ciclohexeno-1-

20 acetonitrila) ou uma mistura destes.

Além disso, também é possível usar misturas de vários compostos de fórmula (I)

e/ou (II) (como, por exemplo, misturas de 2-ciclohexeno-1-acetonitrila e 1-ciclohexeno-1-acetonitrila).

Como exemplo específico e não limitante dos compostos da invenção, pode-se citar 2,6,6-trimetil-1-ciclohexeno-1-acetonitrila, que apresenta um odor caracterizado por um caráter muito agradável de patchuli amadeirado, com uma nota um tanto terrosa. O odor desenvolve ainda um aspecto de fundo muito agradável de damascone e tabaco.

É um tanto raro para uma nitrila apresentar uma nota tabaco amadeirada forte que lembre imediatamente o odor do patchuli. Além disso, a presença do aspecto tipo damascone torna esse composto ainda mais interessante para os perfumistas.

A qualidade e a intensidade do caráter patchuli desse composto o tornam um substituto interessante para o patchuli natural (que tem problemas de disponibilidade no mercado) em algumas aplicações.

Outro exemplo é 2,6,6-trimetil-2-ciclohexeno-1-acetonitrila.

Quando o odor dos compostos da invenção é comparado ao do composto do estado da técnica mencionado acima, o composto da invenção distingue-se por possuir uma nota de patchuli e um aspecto damascone-tabaco, ao contrário do composto do estado da técnica. Além disso, o composto da invenção não apresenta a nota doce e pungente tão característica do composto do estado da técnica.

Conforme mencionado acima, a invenção refere-se ao uso de um composto de fórmula (I) como ingrediente perfumante. Em outras palavras, refere-se a um método para conferir, reforçar, aprimorar ou modificar as propriedades odoríficas de uma composição perfumante ou de um artigo perfumado, cujo método compreende adicionar tal composição ou artigo a uma quantidade efetiva de pelo menos um composto de fórmula (I). O composto da invenção pode ser usado, particularmente,

para conferir notas odoríferas do tipo patchuli.

Por “uso de um composto de fórmula (I)” deve-se entender também o uso de qualquer composição contendo o composto (I) e que possa ser empregado com vantagens na indústria de perfumaria como ingrediente ativo.

- 5 Tais composições, que na verdade podem ser empregadas com vantagens como ingrediente perfumante, também são objeto da presente invenção.

Portanto, outro objeto da presente invenção é uma composição perfumante compreendendo:

- 10 i) como ingrediente perfumante, pelo menos um composto da invenção, conforme definido acima;
- ii) pelo menos um ingrediente selecionado do grupo composto por um veículo e uma base de perfumaria; e
- iii) opcionalmente, pelo menos um adjuvante de perfumaria.

15 Por “veículo de perfumaria” queremos dizer um material que é praticamente neutro, do ponto de vista da perfumaria, ou seja, que não altera significativamente as propriedades organolépticas de ingredientes perfumantes. Esse veículo pode ser líquido ou sólido.

20 Como veículo líquido pode-se citar, a título de exemplo e sem limitação, um sistema emulsificante, ou seja, um solvente e um sistema surfatante, ou um solvente comumente usado em perfumaria. Uma descrição detalhada da natureza e do tipo de solventes comumente usados em perfumaria não pode ser exaustiva. No entanto, pode-se citar como exemplo não limitante solventes como dipropilenoglicol, dietilftalato, miristato de isopropila, benzoato de benzila, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol ou citrato de etila, que são os comumente usados.

25 Como veículo sólido pode-se citar, como exemplos não limitantes, gomas ou

polímeros absorventes ou materiais encapsuladores. Exemplos desses materiais podem compreender materiais plastificantes e para formação de parede, como mono, di ou trissacarídeos, amidos naturais ou modificados, hidrocoloides, derivados de celulose, acetatos de polivinila, polivinilálcoois, proteína ou pectinas ou
5 ainda os materiais citados em textos de referência como H. Scherz, Hydrokolloids : Stabilisatoren, Dickungs- und Gehermittel in Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996. A encapsulação é um processo bem conhecido de uma pessoa capacitada na área e pode ser realizada, por exemplo, usando técnicas como secagem spray,
10 aglomeração ou extrusão; ou consiste em uma encapsulação de revestimento, incluindo técnicas de coacervação e coacervação complexa.

Por “base de perfumaria” queremos dizer uma composição compreendendo ao menos um coingrediente perfumante.

Tal coingrediente perfumante não corresponde à fórmula (I). Ademais, por
15 “coingrediente perfumante” pretende-se um composto usado em preparação ou composição perfumante para conferir um efeito agradável. Em outras palavras, esse coingrediente, a ser considerado como perfumante, deve ser reconhecido por um especialista na área como capaz de conferir ou modificar de maneira positiva ou agradável o odor de uma composição, não apenas ter um odor.

20 A natureza e o tipo dos coingredientes perfumantes presentes na base não garantem uma descrição mais detalhada aqui, que em qualquer caso não seria exaustiva. O especialista na área é capaz de selecioná-los com base em seu conhecimento geral e de acordo com o uso ou aplicação pretendido e com o efeito organoléptico desejado. Em termos gerais, esses coingredientes perfumantes
25 pertencem a classes químicas variadas como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres,

éteres, acetatos, nitrilas, hidrocarbonetos de terpeno, compostos heterocíclicos nitrogenados ou sulfurosos e óleos essenciais. Podem ainda ter origem natural ou sintética. Muitos desses coingredientes estão, em qualquer caso, listados em textos de referência como o livro de S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, 5 Montclair, New Jersey, EUA, ou suas versões mais recentes, ou em outros trabalhos de natureza semelhantes, assim como na abundante literatura de patentes no campo da perfumaria. Entende-se ainda que esses coingredientes também podem ser compostos conhecidos por liberar de maneira controlada vários tipos de compostos perfumantes.

10 Para as composições que compreendem tanto veículo quanto base de perfumaria, outro veículo de perfumaria adequado, além dos especificados anteriormente, pode ser também etanol, misturas de água/etanol, limoneno ou outros terpenos, isoparafinas como aquelas conhecidas pela marca comercial Isopar[®] (origem: Exxon Chemical) ou glicol éteres e ésteres de glicol éter como aqueles conhecidos pela 15 marca comercial Dowanol[®](origem: Dow Chemical Company).

Por “adjuvante de perfumaria” queremos dizer um ingrediente capaz de conferir vantagem adicional como cor, resistência particular à luz, estabilidade química, etc. Uma descrição detalhada da natureza e do tipo do adjuvante comumente usado em bases perfumantes não pode ser exaustiva, mas deve-se mencionar que tais 20 ingredientes são bem conhecidos de uma pessoa especializada na área.

Uma composição da invenção, compreendendo pelo menos um composto de fórmula (I) e pelo menos um veículo de perfumaria, representa uma aplicação particular da invenção, assim como uma composição perfumante compreendida por pelo menos um composto de fórmula (I), pelo menos um veículo de perfumaria, pelo 25 menos uma base de perfumaria e, opcionalmente, pelo menos um adjuvante de

perfumaria.

De acordo com a aplicação específica da invenção, composições perfumantes de interesse particular são aquelas compostas por 2,6,6-trimetil-1-ciclohexeno-1-acetonitrila e patchuli natural (em quantidades iguais, por exemplo) ou aquelas
5 compostas por 2,6,6-trimetil-1-ciclohexeno-1-acetonitrila, 2,6,10,10-tetrametil-1-oxaspiro[4,5]decan-6-ol e 4-tert-butil-1-ciclohexanol.

Na verdade, os compostos da invenção, e em particular 2,6,6-trimetil-1-ciclohexeno-1-acetonitrila, podem ser usados para substituir total ou parcialmente o patchuli nas composições perfumantes.

10 É útil mencionar que a possibilidade de ter nas composições mencionadas acima mais de um composto de fórmula (I) é importante por permitir que o perfumista prepare harmonizações e perfumes que possuam a tonalidade odorífera de vários compostos da invenção, criando assim novas ferramentas para seu trabalho.

Preferivelmente, nenhuma mistura diretamente resultante de uma síntese química,
15 ou seja, sem uma purificação adequada, na qual o composto da invenção estaria envolvido como produto inicial, intermediário ou final, poderia ser considerada como composição perfumante de acordo com a invenção.

Além disso, o composto da invenção pode ser usado com vantagens em todos os campos da perfumaria moderna para conferir ou modificar positivamente o odor de
20 um produto de consumo ao qual esse composto (I) é adicionado.

Conseqüentemente, um artigo perfumado composto por:

- i) como ingrediente perfumante, pelo menos um composto de fórmula (I), conforme definido acima, ou uma composição perfumante da invenção; e
- ii) uma base de produto de consumo;

25 também é um objeto da presente invenção.

Para fins de clareza, deve-se mencionar que, por “base de produto de consumo”, queremos dizer um produto para o consumidor que seja compatível com ingredientes perfumantes. Em outras palavras, um artigo perfumado de acordo com a invenção compreende a formulação funcional, assim como agentes benéficos
5 adicionais, correspondendo a um produto de consumo, como um detergente ou purificador de ar, e uma quantidade olfativamente eficiente de pelo menos um composto da invenção.

A natureza e o tipo dos componentes do produto de consumo não garantem uma descrição mais detalhada aqui, que em qualquer caso não seria exaustiva. O
10 especialista na área é capaz de selecioná-los com base em seu conhecimento geral e de acordo com a natureza e o efeito desejado para o produto.

Exemplos de bases adequadas de produtos de consumo incluem detergentes sólidos ou líquidos e amaciantes de tecido, assim como todos os outros artigos comuns em perfumaria, qual sejam perfumes, colônias ou loções pós-barba, sabões
15 perfumados, sais, musses, óleos ou géis de banho ou ducha, produtos de higiene ou cuidados com os cabelos como xampus, produtos para o corpo, desodorantes ou antitranspirantes, purificadores de ar e preparações cosméticas. Para os detergentes, existem aplicações indicadas como composições detergentes ou produtos de limpeza para lavar ou limpar várias superfícies, ou seja, indicadas para
20 tecidos, louças ou tratamento de superfícies duras, sejam elas indicadas para uso doméstico ou industrial. Outros artigos perfumados são eliminadores de odor para tecidos, água para passar roupas, papéis, lenços umedecidos ou alvejantes.

Algumas das bases de produto para consumo acima mencionadas podem representar um meio agressivo para o composto da invenção, de modo que pode
25 ser necessário protegê-lo da decomposição prematura, por exemplo por

encapsulação.

As proporções nas quais os compostos da invenção podem ser incorporados nos vários artigos ou composições supramencionados variam muito. Esses valores dependem da natureza do artigo a ser perfumado e do efeito organoléptico desejado, além da natureza dos coingredientes em uma dada base quando os compostos da invenção são misturados com coingredientes perfumantes, solventes ou aditivos comumente usados na área.

Por exemplo, no caso de composições perfumantes, as concentrações normais são da ordem de 0,1% a 40% em peso, ou mais, dos compostos da invenção, com base no peso da composição ao qual são incorporados. Concentrações menores, na ordem de 1% a 25% em peso, podem ser usadas quando esses compostos são incorporados a artigos perfumados, sendo que o percentual é relativo ao peso do artigo.

Exemplos

A invenção será agora descrita em mais detalhes por meio dos exemplos a seguir, nos quais as abreviações têm o significado usual da área, as temperaturas são indicadas em graus centígrados ($^{\circ}\text{C}$), os dados espectrais de NMR em CDCl_3 (se não afirmado em contrário) com uma máquina de 360 ou 400 MHz para ^1H e ^{13}C , os deslocamentos químicos δ são indicados em ppm com relação a TMS como padrão, as constantes de ligação J são expressas em Hz. Os dados de IV são dados em cm^{-1} e são registrados com o espectrômetro Perkin-Elmer 1600 FT-IR.

Exemplo 1

Preparação de uma composição perfumante

Uma composição perfumante do tipo patchuli foi preparada adicionando-se e misturando-se os seguintes ingredientes:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes em peso</u>
	Absinto	5
	Álcool fenchílico	5
	Cânfora	40
5	Óleo essencial de cedro	150
	Eugenol	5
	Gaiac	80
	Óleo essencial de gálbano a 1%*	20
	Per-hidro-4 α ,8 β -dimetil-4a-naftalenol a 10%*	10
10	Bálsamo de gurjum	100
	Isobutil quinoleína a 10%*	10
	2-tert-butil-1,4-dimerhoxibenzeno	80
	Octalactona a 10%*	25
	Etil enantato	5
15	2,6,10,10-tetrametil-1-oxaspirol[4,5]decan-6-ol	200
	4-tert-butil-1-ciclohexanol	110
	Ionona	<u>5</u>
		850

* em dipropilenoglicol

20 A adição de 150 partes em peso de 2,6,6-trimetil-1-ciclohexeno-1-acetonitrila à composição descrita acima resultou em um efeito sinérgico entre o 2,6,10,10-tetrametil-1-oxaspirol[4,5]decan-6-ol, o 4-tert-butil-1-ciclohexanol e o composto da invenção, que permitiu conferir um caráter patchuli incrivelmente próximo ao que teria sido conferido pelo patchuli natural.

25

Exemplo 2

Preparação de uma composição perfumante

Uma colônia masculina foi preparada adicionando-se e misturando-se os seguintes ingredientes:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes em peso</u>
5	Óleo essencial de bergamota	330
	Citral	20
	Óleo essencial de limão	50
	Citrolenol	80
	Civette a 50%*	30
10	4-Ciclohexil-2-metil-2-butanol	50
	Óleo essencial de gerânio	30
	Cumarina	80
	2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)- 4-penten-1-ol	50
15	Lavandim	180
	Lyrál ^{® 1)}	300
	Óleo essencial da mandarina	60
	Musse Chêne absoluto	20
	Hedione ^{® 2)}	700
20	Sclareolate ^{® 3)}	350
	Vanilina	20
	Vertofix ^{® cœur 4)}	<u>450</u>
		2800

* em dipropilenoglicol

25 1) 4/3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldeído; origem: International

Flavors & Fragrances, EUA

2) Metil dihidrojasmonato; origem: Firmenich SA, Genebra, Suíça

3) Propil (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato; origem: Firmenich SA, Genebra, Suíça

5 4) Metil cedril cetona; origem: International Flavors & Fragrances, EUA

A adição de 700 partes em peso de 2,6,6-trimetil-1-ciclohexeno-1-acetonitrila à composição descrita acima conferiu uma conotação exclusiva e maravilhosa, devido ao casamento da nota terrosa/patchuli com a nota frutosa/adamascada.

Quando foram adicionadas 350 partes em peso de 2,6,6-trimetil-1-ciclohexeno-1-acetonitrila e 350 partes em peso de patchuli obteve-se um efeito olfativo semelhante ao obtido pela adição de 700 partes em peso de patchuli. No entanto, a composição obtida adicionando-se os dois compostos perfumantes apresentou uma nota de cabeça mais forte e tendendo a patchuli/tabaco que a obtida adicionando-se apenas patchuli.

15

Exemplo 3

Preparação de trans-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)acetonitrila

a) Preparação de trans-2,6,6-trimetil-3-ciclohexeno-1-metanol

Uma solução de metil trans-2,6,6-trimetil-3-ciclohexeno-1-carboxilato (10,0 g, pureza 98%, 54 mmol) em THF (50 ml) foi adicionada gota a gota a uma suspensão agitada de LiAlH_4 (1,55g, 41 mmol) em THF (50 ml), a temperatura ambiente. Depois de duas horas em temperatura ambiente, a mistura foi diluída com éter (150 ml), acetona (3 ml) foi adicionada gota a gota e em seguida NaOH aquoso 1 N (8 ml) foi adicionado e a mistura foi agitada em temperatura ambiente por 30 minutos. Adicionou-se Na_2SO_4 , os sólidos foram removidos por filtração e o filtrado foi concentrado. Uma destilação fechada (balão a balão), à temperatura de 160°C/16

25

mbar, produziu trans-2,6,6-trimetil-3-ciclohexeno-1-metanol como líquido incolor (8,40 g, pureza >99%, rendimento 99%).

IV (puro): 3351, 1657

NMR-¹H: 5,57-5,51 (*m*, 1H), 5,46 (*br d*, J=10, 1H), 3,82 (*dd*,

5 J=11, J=4, 1H), 3,71 (*dd*, J=11, J=3, 1H), 2,14-2,02 (*m*, 1H), 1,95 (*br d*, J=17, 1H),

1,66 (*dd*, J=17, J=5, 1H), 1,51 (*br s*, 1H), 1,1 (*d*, J=7, 3H), 1,05 (*s*, 3H), 0,89 (*s*, 3H).

NMR-¹³C: 132,8 (*d*), 124,3 (*d*), 62,4 (*t*), 52,9 (*d*), 42,1 (*t*), 32,2 (*s*), 31,1

(*d*), 29,7 (*q*), 21,9 (*q*), 20,3 (*q*).

b) Preparação de trans-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)acetonitrila

10 Uma solução agitada de trans-2,6,6-trimetil-3-ciclohexeno-1-metanol (37,3 g, pureza 98%, 237 mmol) em CH₂Cl₂ (150 ml) e piridina (150 ml) foi resfriada a 0°C e adicionou-se cloreto de sulfonil metano (33,2 g, 284 mmol) gota a gota, dentro de 15 minutos. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 15 horas, colocada em água gelada e éter (300 ml) foi adicionado. A mistura foi agitada à temperatura

15 ambiente durante 15 minutos, a fase orgânica foi lavada com H₂O, HCl aquoso a 10%, H₂O, NaHCO₃ aquoso saturado, salmoura, seca (Na₂SO₄) e concentrada.

A uma solução agitada desse material bruto, em DMSO (500 ml), foi adicionado NaCN (16,9 g, 346 mmol) à temperatura ambiente e a mistura foi aquecida a 60°C por 48 horas. A mistura resfriada foi diluída com éter e H₂O, a fase orgânica foi

20 lavada duas vezes com H₂O, lavada com salmoura, seca (Na₂SO₄) e concentrada. A destilação (em coluna Widmer de 10 cm) produziu trans-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)acetonitrila na forma de óleo (28,2 g, pureza 98%, rendimento 72%), pe 57°C/0,3 mbar.

Esse composto apresentou uma nota odorífera tendendo a aldeído e patchuli

25 (terrosa e enraizada).

IV (puro): 2243, 1658

NMR ¹H: 5,60-5,53 (*m*, 1H), 5,44 (*br d*, J=10, 1H), 2,47 (*dd*, J=17, J=6, 1H), 2,36 (*dd*, J=17, J=4, 1H), 2,20-2,09 (*m*, 1H), 1,98 (*br d*, J=17, 1H), 1,74 (*dd*, J=17, J=5, 1H), 1,43-1,37 (*m*, 1H), 1,11 (*d*, J=10, 3H), 1,04 (*s*, 3H), 0,92, (*s*, 3H).

5 NMR-¹³C: 131,6 (*d*), 124,6 (*d*), 120,1 (*s*), 47,4 (*d*), 41,4 (*t*), 33,6 (*d*), 32,8 (*s*), 29,4 (*q*), 20,2 (*q*), 19,9 (*q*), 15,9 (*t*).

Exemplo 4

Preparação de trans-(2,6,6,trimetilciclohexil)acetonitrila

A uma solução de trans-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)acetonitrila, obtida no
 10 exemplo 3b) (3,0 g, pureza 98%, 18 mmol) em AcOEt (30 ml), foi adicionado Pd-C a
 10% e a mistura foi fortemente agitada sob H₂ (1 atm), à temperatura ambiente, por
 3 dias. O catalisador foi removido por filtração através de celite e o filtrado foi
 concentrado. A destilação fechada (balão a balão), com temperatura de 80°C/0,3
 mbar, produziu trans-(2,6,6,trimetilciclohexil)acetonitrila (2,88 g, pureza 99%,
 15 rendimento 98%).

O composto apresentou um odor de patchuli com notas amadeiradas,
 adamskadas, terrosas e canforadas.

IV (puro): 2924, 2243.

NMR-¹H: 2,47 (*dd*, J=17, J=7, 1H), 2,30 (*dd*, J=17, J=4, 1H), 1,77-1,68
 20 (*m*, 1H), 1,68-1,57 (*m*, 1H), 1,52-1,43 (*m*, 2H), 1,43-1,38 (*m*, 1H), 1,27-1,17 (*m*, 1H),
 1,17-1,09 (*m*, 1H), 1,05-0,91 (*m*, 1H), 1,00 (*d*, J=7, 3H), 0,96 (*s*, 3H), 0,92 (*s*, 3H).

NMR-¹³C: 120,2 (*s*), 49,9 (*d*), 41,9 (*t*), 35,9 (*t*), 34,3 (*s*), 32,4 (*d*), 30,9 (*q*),
 21,8 (*t*), 20,7 (*q*), 20,1 (*q*), 16,1 (*t*).

Exemplo 5

25 Preparação de trans-(2,5,6,6,tetrametil-2-ciclohexen-1-il)acetonitrila

Uma solução agitada de trans-2,5,6,6-tetrametil-2-ciclohexeno-1-metanol (9,66 g, pureza 65%, 37 mmol) em CH₂Cl₂ (30 ml) e piridina (30 ml) foi resfriada a 0°C e adicionou-se cloreto de sulfonil metano (7,81 g, 66,8 mmol) gota a gota, dentro de 15 minutos. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 2 horas, em seguida colocada em água gelada e finalmente éter (120 ml) foi adicionado. A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 30 minutos, a fase orgânica foi lavada com H₂O, HCl aquoso a 10%, H₂O, NaHCO₃ aquoso saturado, salmoura, seca (Na₂SO₄) e concentrada.

O material bruto foi dissolvido em DMSO (120 ml), adicionou-se NaCN (5,2 g, 106 mmol) e a mistura foi aquecida a 60°C durante 3 dias. A mistura à temperatura ambiente foi colocada em água gelada e éter (200 ml), a fase orgânica foi lavada com H₂O e salmoura, seca (Na₂SO₄) e concentrada. A destilação fechada (balão a balão) à temperatura de 90°C/0,3 mbar produziu a nitrila, que passou por coluna cromatográfica em sílica com ciclohexano-éter 9:1 como eluente. Em seguida, sofreu destilação fechada (balão a balão) para produzir trans-(2,5,6,6-tetrametil-2-ciclohexen-1-il)acetonitrila (2,49 g, pureza 82%, rendimento 31%) na forma de óleo.

O composto apresentou um odor do patchuli, de tipo cedro-amadeirado e nitrílico.

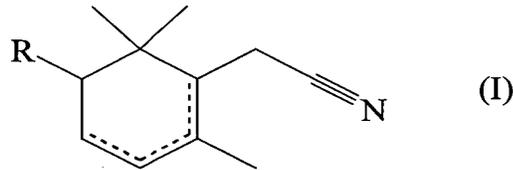
IV (puro): 2965, 2877, 2243.

NMR-¹H: 5,46 (*br s*, 1H), 2,50 (*dd*, J=17, J=7, 1H), 2,38 (*dd*, J=17, J=4, 1H), 2,10-2,00 (*m*, 1H), 1,90-1,85 (*m*, 1H), 1,76 (*br s*, 3H), 1,01 (*s*, 3H), 0,85 (*d*, J=7, 3H), 0,81 (*s*, 3H).

NMR-¹³C: 132,7 (*s*), 123,9 (*d*), 120,3 (*s*), 48,4 (*d*), 35,0 (*s*), 32,1 (*t*), 31,2 (*d*), 25,8 (*q*), 22,8 (*q*), 21,1 (*q*), 17,5 (*t*), 15,1 (*q*).

REIVINDICAÇÕES

1. USO COMO INGREDIENTE PERFUMANTE DE UM COMPOSTO DE FÓRMULA (I)



5 **caracterizado por** R representar um átomo de hidrogênio ou um grupo metil, uma linha pontilhada representar uma ligação dupla carbono-carbono e as outras linhas pontilhadas representarem uma ligação simples carbono-carbono; tal composto tendo a forma de qualquer um de seus isômeros ópticos ou de uma mistura destes.

10 **2. USO COMO INGREDIENTE PERFUMANTE DE UM COMPOSTO DA FÓRMULA (I)**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** composto ser 2,6,6-trimetil-1-ciclohexeno-1-acetonitrila.

3. COMPOSIÇÃO PERFUMANTE, caracterizada por compreender:

- i) como ingrediente perfumante, pelo menos um composto de fórmula (I), conforme definido na reivindicação 1 ou 2;
- 15 ii) pelo menos um ingrediente selecionado do grupo composto por um veículo e uma base de perfumaria; e
- iii) opcionalmente, pelo menos um adjuvante de perfumaria.

4. COMPOSIÇÃO PERFUMANTE, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada por** conter 2,6,6-trimetil-1-ciclohexeno-1-acetonitrila e patchuli ou
 20 2,6,10,10-tetrametil-1-oxaspiro[4,5]decan-6-ol e 4-tert-butil-1-ciclohexanol.

5. ARTIGO PERFUMADO caracterizado por ser composto por:

- i) como ingrediente perfumante, pelo menos um composto de fórmula (I), conforme definido na reivindicação 1 ou 2; e

ii) uma base de produto de consumo.

6. **ARTIGO PERFUMADO** de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pela** base do produto de consumo ser um detergente sólido ou líquido, um amaciante de tecido, um perfume, uma colônia ou loção pós-barba, um sabão perfumado, sais, 5 musse, óleos ou géis de banho ou ducha, um produto de higiene, um produto para cuidados com os cabelos, um xampu, um produto para o corpo, um desodorante ou antitranspirante, um purificador de ar, uma preparação cosmética, um eliminador de odor para tecidos, uma água para passar roupas, um papel, um lenço umedecido ou um alvejante.

RESUMO

NITRILAS PERFUMANTES. A presente invenção refere-se ao uso de alguns derivados insaturados de 2,6,6-trimetil-ciclohexano-1-acetonitrila como ingredientes perfumantes. Esses compostos são odorificantes patchuli valiosos.