

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 81 02245

⑤④ Utilisation de composés hétérocycliques azotés, de la classe des pyridines, à titre d'ingrédients parfumants et composition les contenant.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). A 61 K 7/46; C 07 D 213/00.

②② Date de dépôt..... 5 février 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Suisse, 6 février 1980, n° 934/80-3.

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 32 du 7-8-1981.

⑦① Déposant : FIRMENICH SA, résidant en Suisse.

⑦② Invention de : Régula Naf, Wilhelm Pickenhagen et Anthony Francis Morris.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

L'invention se rapporte au domaine des parfums. Elle a pour objet en particulier l'utilisation de composés hétérocycliques azotés à titre d'ingrédients parfumants. Elle concerne également les compositions parfumantes contenant

5 lesdits composés.

Les composés dont il est question dans la présente invention appartiennent à la classe des pyridines; plus précisément il s'agit des composés suivants:

- (a) 2-isopropényl-pyridine,
- 10 (b) 3-isopropényl-pyridine,
- (c) 2-isopropyl-5-méthyl-pyridine,
- (d) 2-méthyl-5-isopropényl-pyridine,
- (e) 2-isopropyl-5-acétyl-pyridine,
- (f) 2-méthyl-5-acétyl-pyridine, et
- 15 (g) 2-méthyl-5-isopropyl-pyridine.

L'invention a également pour objet une composition parfumante caractérisée en ce qu'elle contient, à titre d'ingrédient actif, au moins un des composés mentionnés ci-dessus.

20 Certains composés hétérocycliques azotés sont utilisés, quoique de façon peu étendue, dans l'art de la parfumerie. Parmi ceux-ci, il convient de citer tout particulièrement certains composés pyraziniques, notamment les alkyl- ou les alcoxy-pyrazines [voir à ce sujet : DE-OS 20 28 097]. Les

25 dérivés de la pyridine, par contre, n'ont trouvé à ce jour aucune utilisation pratique; leur odeur âcre, piquante et particulièrement puissante se marie assez mal avec la plupart des bases parfumantes usuelles.

On a maintenant trouvé que les composés pyridiniques (a) à (g) mentionnés plus haut développent à grande dilution des propriétés olfactives intéressantes. Un aspect qui

30 mérite d'être souligné est l'absence, dans le spectre des propriétés odorantes desdits composés, du caractère typique de pyridine; ils possèdent en effet des notes vertes, herbacées pouvant rappeler certains aspects de l'odeur de l'essence de petit grain ou même du tabac. Grâce à leurs propriétés, lesdits

35 composés peuvent donc trouver une utilisation étendue, tout particulièrement cependant dans la reconstitution de certaines huiles essentielles, l'aromaise par exemple, essence fort prisée dans la parfumerie.

Les composés pyridiniques dont il est question dans la présente invention peuvent être utilisés isolément ou,

plus fréquemment, en combinaison avec d'autres ingrédients par-
fumants, des solvants, diluants ou supports. Les quantités
dans lesquelles ils servent à développer les caractères odo-
rants désirés peuvent naturellement varier dans une gamme
5 de valeurs assez étendue ; il faut cependant remarquer qu'en
considération de leur puissance olfactive, ce n'est qu'à
très grande dilution que leurs effets les meilleurs sont
observés. C'est ainsi que des concentrations de l'ordre de
10 à 100 ppm (parties par million) en poids du produit con-
10 sidéré par rapport au poids de la composition dans laquelle
ils sont incorporés, peuvent déjà être considérées comme
suffisantes. De telles quantités ne sont cependant pas à
considérer de façon stricte, des proportions supérieures ou
inférieures aux limites données ci-dessus peuvent être aussi
15 envisagées, selon notamment la nature du problème à résoudre,
la nature des coingrédients ou l'effet recherché par exemple.
Parmi les composés pyridiniques (a) à (g) cités plus haut, il
convient tout particulièrement de mentionner, comme ingrédient
préférentiel, la 2-isopropyl-5-acétylpyridine.

20 Lesdits composés présentent également un intérêt pour
l'industrie des arômes. Par exemple, la 2-isopropényl-
pyridine développe des notes gustatives de type vert, ter-
reux et végétal.

A l'exception de la 2-isopropyl-5-acétyl-pyridine, les
25 composés pyridiniques de l'invention sont des entités chi-
miques connues.

En regard de chacun desdits composés, on indique
ci-dessous une source de littérature décrivant sa prépa-
ration.

- 30 (a) 2-isopropényl-pyridine : Ber. 40, 1328 (1907)
(b) 3-isopropényl-pyridine : Chemisches Zentralblatt 1926 I
3336
(c) 2-isopropyl-5-méthyl-pyridine : Ber. 60, 1719 (1927)
(d) 2-méthyl-5-isopropényl-pyridine : Chem. Abstr. 83,
35 28057m (1975)
(e) 2-isopropyl-5-acétyl-pyridine : composé nouveau (voir
ci-dessous)
(f) 2-méthyl-5-acétyl-pyridine : Ber. 28, 1765 (1895)

(g) 2-méthyl-5-isopropyl-pyridine : Chemisches Zentralblatt
1930 I 3556

Les composés (a) à (d), (f) et (g), utilisés conformément
à l'invention, présentent les caractères analytiques

5 suivants :

- (a) RMN : 2,25 (3H, s) ; 5,3 (1H, t, J=1 Hz) ; 5,7 (1H, s) ;
7,3 et 8,6 (3H, m) δ ppm
SM : m/e = 118(100), 119(77), 79(30), 52(17), 104(13),
58,5(11), 93(10), 39(9)
- 10 (b) RMN : 2,1 (3H, s) ; 5,15 (1H, s) ; 5,4 (1H, s) ; 7,2 ;
7,7 et 8,6 (3H, m) δ ppm
SM : m/e = 119(100), 118(56), 104(36), 91(20), 51(18),
39(14), 77(11), 65(6), 58,5(5)
- (c) SM : m/e = 120(100), 134(38), 107(34), 106(33), 135(26),
15 93(20), 65(16), 39(14)
- (d) RMN : 2,07 (3H, s) ; 2,56 (3H, s) ; 5,26 (1H, s) ; 5,39
(1H, s) ; 7,06 ; 7,65 et 8,6 (3H, m) δ ppm
SM : m/e = 133(100), 118(51), 91(27), 132(23), 117(22),
39(20), 65(17), 51(12), 77(8).
- 20 (f) RMN : 2,6 (6H, 2s) ; 7,2 ; 8,1 et 9,0 (3H, m) δ ppm
SM : m/e = 120(100), 92(86), 65(41), 135(40), 43(20),
39(19)
- (g) SM : m/e = 120(100), 135(31), 77(9), 92(8), 39(6),
65(5).

25 Préparation de la 2-isopropyl-5-acétyl-pyridine composé (e)

A une solution de 2,75 g (27,5 mmole) de diisopropylamine dans 15 ml de tétrahydrofurane (THF) anhydre, on ajoute goutte à goutte à $0^{\circ}/-10^{\circ}\text{C}$ 17,5 ml d'une solution de butyl-lithium 1,5 N, puis une solution de 680 g (5,03 mmole)
30 de 2-méthyl-5-acétyl-pyridine dans 7 ml de THF anhydre, suivie d'une solution de 4,25 g (29,9 mmole) d'iodure de méthyle dans 10 ml de THF anhydre. La température atteint ainsi environ 15° . Après refroidissement à 0° , on laisse le mélange au repos pendant 30 minutes, puis on verse le
35 tout sur de la glace et extrait à l'éther.

Après évaporation des parties volatiles sous pression réduite, on a obtenu le produit désiré par distillation fractionnée. Eb. $125^{\circ}/10$ Torr ; 550 mg (rendement 67%).

RMN (60 MHz) : 1,33 (6H, d, J=7 Hz) ; 2,60 (3H, s) ; 3,20
 (1H, q, J=7 Hz) ; 7,22 (1H, m) ; 8,12 (1H, m) ;
 9,05 (1H, large s) δ ppm

SM : m/e = 163(3), 162(38), 161(42), 149(11), 148(100),
 5 135(30).

Les températures données ci-dessus sont indiquées en degrés centigrades.

L'invention est illustrée d'une manière plus détaillée à l'aide des exemples ci-après, lesquels exemples ne pré-
 10 sentent aucun caractère limitatif.

Exemple 1

Composition parfumante

On a préparé une composition parfumante de base en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids) :

15	Camphène	85
	Camphre	170
	Eucalyptol	85
	Linalol	330
	Plicatone*	330
20	Total	1000

* origine : FIRMENICH SA, Genève : voir DE-PS 22 49376
 = 5-méthyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undécane-4-one

En ajoutant à la base indiquée ci-dessus de la 2-isopropyl-5-acétyl-pyridine à raison de 80 ppm, on obtient une
 25 nouvelle composition ayant un caractère herbacé marqué, caractère qui rappelle la note odorante de l'essence d'ar-
 moise (*Artemisia vulgaris*), de l'aspic, du lavandin ou de la sauge sclarée.

Exemple 2

Composition parfumante

On a préparé une composition parfumante de base en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids) :

	Acétate de géranyle	200
	cis-Hex-3-énol à 1% *	120
35	Butyrate de cis-hex-3-énol à 1% *	120
	Linalol synthétique	7360

2474861

Acétate de linalyle synthétique	1800
Acétate de terpényle	200
Terpinéol	100
Total	<u>9900</u>

5 * dans le phtalate diéthylique

L'addition à la composition indiquée ci-dessus de 100 parties en poids d'une solution à 1% de 2-méthyl-5-isopropényl-pyridine a provoqué l'adoucissement du caractère odorant chimique imparti par les esters présents. La nouvelle composition qui en a résulté présentait une note élégante, du type bergamote ou sauge sclarée avec une tonalité légèrement verte et herbale.

REVENDICATIONS

1. Utilisation à titre d'ingrédients parfumants pour la préparation de parfums et produits parfumés de l'un quelconque des composés hétérocycliques azotés indiqués ci-après:

- (a) 2-isopropényl-pyridine,
- 5 (b) 3-isopropényl-pyridine,
- (c) 2-isopropyl-5-méthyl-pyridine,
- (d) 2-méthyl-5-isopropényl-pyridine,
- (e) 2-isopropyl-5-acétyl-pyridine,
- (f) 2-méthyl-5-acétyl-pyridine, et
- 10 (g) 2-méthyl-5-isopropyl-pyridine.

2. Composition parfumante, caractérisée en ce qu'elle contient à titre d'ingrédient actif, un quelconque des composés hétérocycliques azotés (a) à (g) définis à la revendication 1.