



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 677 604 A5

⑤① Int. Cl.⁵: A 61 K 7/46**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

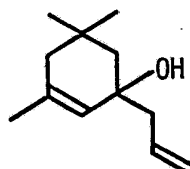
⑳ Numéro de la demande: 1253/89

㉔ Date de dépôt: 05.04.1989

㉔ Brevet délivré le: 14.06.1991

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 14.06.1991㉔ Titulaire(s):
Firmenich S.A., Genève 8㉔ Inventeur(s):
Fehr, Charles, Versoix⑤④ **Alcool allylique odorant.**

⑤⑦ Le composé de formule

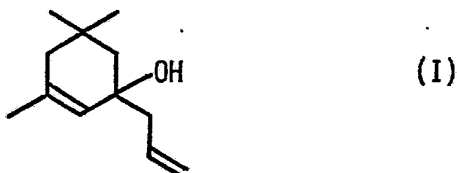


(I)

ou 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol, est utilisé à titre d'ingrédient parfumant pour préparer des compositions parfumantes et produits parfumés auxquels il confère des notes de type fleuri-fruité.

Description

La présente invention a trait au domaine de la parfumerie. Elle concerne plus particulièrement l'utilisation à titre d'ingrédient parfumant d'un composé de formule



ou 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol.

L'invention a également pour objet une composition parfumante ou un produit parfumé contenant à titre d'ingrédient parfumant le 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol.

L'invention a encore trait à un procédé pour conférer, améliorer ou renforcer les propriétés odorantes d'une base constituée par une composition parfumante, un parfum ou un article sélectionné parmi les savons, cosmétiques, shampoings, désodorisants corporels ou d'air ambiant, détergents ou adoucissants textiles, caractérisé en ce qu'on ajoute à ladite base une quantité efficace de 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol.

Le 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol est un composé chimique de structure connue et décrit notamment par H.O. House et W.F. Fischer, Jr. dans J. Org. Chem. 34, 3615 (1969). Ces auteurs se sont limités à synthétiser le composé de formule (I) dans le cadre d'une étude de réactions d'addition conjuguées de carbonyles-alpha,bêta insaturés avec le diallylcuprate de lithium sans avoir reconnu les propriétés odorantes intrinsèques du composé en question.

Nous avons maintenant découvert que le 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol possède des propriétés odorantes fort intéressantes et qu'il peut de ce fait être utilisé pour la préparation de compositions parfumantes telles que les parfums et eaux de toilette, ainsi que pour le parfumage de produits divers tels que les savons, shampoings, désodorisants corporels ou d'air ambiant, détergents et adoucissants textiles. En effet, le composé de formule (I) sert à développer des notes de type fleuri et fruité, et son odeur rappelle un peu celle de certaines damascones. Cependant, la note fruitée caractéristique de ce composé se rapproche plus de l'odeur de la prune ou de la mirabelle que de l'odeur de la «pomme», cette dernière note n'étant que très peu représentée.

Les proportions dans lesquelles le 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol peut être ajouté à des compositions de base pour obtenir les effets parfumants désirés varient dans une gamme de valeurs très étendue. Nous avons établi que cet alcool se marie bien avec toutes les compositions de type fleuri, fruité, poudré et bien d'autres encore, dans des proportions qui peuvent aller jusqu'à 10%, voire même 20% ou plus, en poids, par rapport au poids de la composition dans laquelle il est incorporé. Il peut même représenter la note de base de la composition, c'est-à-dire constituer son ingrédient principal auquel on ajoute d'autres ingrédients parfumants d'utilisation courante et de la nature la plus diverse. Ainsi, les propriétés odorantes du composé faisant l'objet de l'invention sont telles qu'il peut être utilisé pour toutes sortes d'applications, aussi bien en parfumerie fine qu'en parfumerie technique.

Le 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol a été préparé par une addition du type de Grignard, de la façon suivante: 50 g d'isophorone (0,362 mole) ont été introduits dans une solution de chlorure d'allylmagnésium dans le tétrahydrofurane (THF, 287 ml d'une solution 1,64 M; le chlorure d'allylmagnésium a été préparé avec un rendement de 85% à partir de 42,2 g de chlorure d'allyle, 16,1 g de magnésium et 280 ml de THF) en maintenant la température à 40°C. Une fois cette introduction terminée (30 minutes) on a laissé réagir encore une heure à 40°C. Le mélange réactionnel a été versé sur H₂O/glace, extrait (Et₂O), lavé (H₂O, puis NaCl saturé), séché sur Na₂SO₄, filtré et concentré. On a obtenu 66,8 g de produit. Ce dernier a été distillé (colonne Vigreux) sur Na₂CO₃ (5 g). On a obtenu deux fractions, à savoir:

fraction 1: 74-78°C/3,5 Torr, 8,6 g

fraction 2: 78-79°C/3,5 Torr, 54,6 g

résidus : 1,2 g

rendement calculé sur les deux fractions: 63,2 g (95%)

Les données analytiques du produit obtenu sont indiquées ci-après dans les unités usuelles dans la technique:

IR: 3330, 3060, 2870, 1640, 1420, 1380, 1160, 990, 960, 900 cm⁻¹;

RMN (¹H, 360 MHz): 5,86(ddt, J=17,10,7,1H); 5,34(s, 1H); 5,13(d, J=10,1H); 5,10(d, J=17,1H); 2,23(d, J=7,2H); 1,76(d, J=17,1H); 1,70(d, J=17,1H); 1,70(s, 3H); 1,62(s, 1H, disparaît avec D₂O); 1,52(d, J=16,1H); 1,49(d, J=16,1H); 1,04(s, 3H); 0,97(s, 3H) delta ppm;

RMN (¹³C): 136,0(s); 134,1(d); 125,5(d); 118,4(t); 70,9(s); 48,7(t); 47,9(t); 44,6(t); 31,6(q); 30,1(s); 27,6(q); 24,0(q) delta ppm;

CH 677 604 A5

SM: M⁺ = 165(1), 162(3), 147(5), 140(11), 139(100), 105(13), 97(17), 91(14), 83(16), 79(13), 69(94), 55(16), 43(25).

L'invention est illustrée, de façon non limitative, par les exemples suivants.

5 Exemple 1

100 g de savon en copeaux, obtenus à partir d'une base de savon au sodium préparée avec de l'huile de coco et de sulf, ont été mélangés avec 1 g de 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol et on a ainsi obtenu un produit dont la note propre originale a été bien couverte par une note fleurie et fruitée.

10

Exemple 2

Composition parfumante pour détergent en poudre

15

Une base détergente solide a été préparée en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids):

	Ingrédient	Parties en poids
20	Alkyl-benzène sulphonate lin. de sodium (longueur de la chaîne C ₁₁₋₅)	8,0
	Alcool de suif éthoxylé (14 EO)	2,9
25	Savon au sodium (longueur de la chaîne C ₁₂₋₁₆ 13-26%; C ₁₈₋₂₂ 74-87%)	3,5
	Triphosphate de sodium	43,8
	Silicate de sodium	7,5
	Silicate de magnésium	1,9
30	Carboxyméthylcellulose	1,2
	Sodium EDTA	0,2
	Sulphate de sodium	21,2
35	Eau	9,8
	Total	100,0

Cette base détergente a été parfumée à l'aide de la composition suivante, à raison de 0,25% en poids:

40

	Ingrédient	Parties en poids
	1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol	400
	Salicylate de benzyle	290
45	Phénéthylol	150
	Galaxolide (marque enregistrée) 50 ¹	100
	alpha-Damascone à 10%*	30
	Florol (marque enregistrée) ²	20
50	Damascone à 100%*	10
	Total	1000
	* dans le dipropylène glycol (DIPG)	
55	¹ 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexaméthyl-cyclopenta- gamma-2-benzopyranne; origine: IFF Inc.	
	² tétrahydro-2-isobutyl-4-méthyl-4(2H)-pyranol; origine: Firmenich SA, Genève	

60

Cette composition parfumante, contenant 25% en poids du composé faisant l'objet de l'invention, a conféré à la base détergente une note fleurie et fruitée.

65

CH 677 604 A5

Exemple 3

On a préparé une composition de base avec les ingrédients suivants:

5		
	Ingrédient	Parties en poids
	Salicylate de benzyle	200
	Acétate de p-tert-butyl-cyclohexyle	120
10	Phénéthylol	80
	Acétate de diisobutylcarbynyl	70
	Acétate de styrallyle	60
	Lilial (marque enregistrée) ¹	60
15	Linalol	50
	Hédione (marque enregistrée) ²	40
	Acétate de géranyle	40
	Iralia (marque enregistrée) ³	30
20	Essence de jasmin synthétique	30
	Florol (marque enregistrée) ⁴	20
	Benzoate d'isobutyle	20
25	Isobutyrate de phénoxyéthyle	20
	Tonalid (marque enregistrée) ⁵	20
	Cétone de framboise à 10%*	20
	Aldéhyde undécylénique à 10%*	15
30	Undécanol à 10%*	10
	Aldéhyde C10 à 10%*	10
	Salicylate de cis-hexényle	5
	Total	920
35	* dans le DIPG	
	¹ aldéhyde alpha-méthyl-p-tert-butyl hydrocinnamique; origine: L. Givaudan SA, Genève	
	² dihydrojasmonate de méthyle; origine: Firmenich SA, Genève	
40	³ alpha-méthylionone; origine: Firmenich SA, Genève	
	⁴ tétrahydro-2-isobutyl-4-méthyl-4(2H)-pyranol; origine: Firmenich SA, Genève	
	⁵ 6-acétyl-1,1,3,4,4,6-hexaméthyl tétrahydronaphtalène; origine: PFW Inc.	
45		

50 A cette composition de base qui représente une note entièrement fleurie on ajoute 80 parties en poids de 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol. La composition prend alors une note plus montante, plus vivace, fraîche et légèrement fruitée. Cette nouvelle composition convient parfaitement pour un shampoing parfumé, préparé à partir des ingrédients suivants et contenant environ 0,5% en poids de composition.

55

60

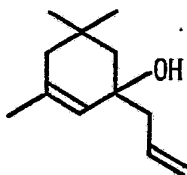
65

Ingrédient	Parties en poids
Eau déminéralisée	50,2
Chlorure de sodium	0,5
Acide citrique	0,2
Texapon (marque enregistrée) N25 ¹	40,0
Medialan (marque enregistrée) LD ²	1,0
Amphotensid (marque enregistrée) 9M ³	5,0
Comperlan (marque enregistrée) KD ⁴	2,5
Kathon (marque enregistrée) CG ⁵	0,1
Composition parfumante	0,5
Total	100

¹ sulfate de sodium laureth; origine: Henkel
² sarcosinate de sodium lauroyle; origine: Hoechst
³ cocoamphocarboxyglycinate; origine: Zschwimmer & Schwarz
⁴ cocamide DEA (diéthanolamide); origine: Henkel
⁵ méthylchloroisothiazolinone [et] méthylisothiazolinone;
origine: Rohm & Haas

Revendications

1. Utilisation d'un composé de formule



(I)

ou 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol à titre d'ingrédient parfumant.

2. Composition parfumante caractérisée en ce qu'elle contient à titre d'ingrédient parfumant le 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol.

3. Produit parfumé caractérisé en ce qu'il contient à titre d'ingrédient parfumant le 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol.

4. A titre de produit parfumé selon la revendication 3, un parfum ou une eau de toilette, un savon, un shampoing, une préparation cosmétique ou un désodorisant corporel.

5. A titre de produit parfumé selon la revendication 3, un détergent liquide ou en poudre ou un adoucissant textile.

6. Procédé pour conférer, améliorer ou renforcer les propriétés odorantes d'une base constituée par une composition parfumante, un parfum ou un article sélectionné parmi les savons, cosmétiques, shampoings, désodorisants corporels ou d'air ambiant, détergents ou adoucissants textiles, caractérisé en ce qu'on ajoute à ladite base une quantité efficace de 1-allyl-3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-ol.