CH 633 008 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: C 07 D 311/94
// A 61 K 7/46
C 11 B 9/00

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

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

(11) 633 008

(21) Numéro de la demande: 9449/78

(22) Date de dépôt: 08.09.1978

(30) Priorité(s): 26.09.1977 LU 78181

(24) Brevet délivré le: 15.11.1982

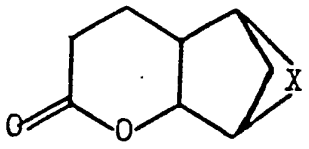
(45) Fascicule du brevet publié le: 15.11.1982

(73) Titulaire(s):
Firmenich S.A., Genève 8

(72) Inventeur(s):
Werner Skorianetz, Dardagny
Günther Ohloff, Bernex

(54) Composés polycycliques oxygénés et procédé pour leur préparation.

(57) On divulgue des composés polycycliques oxygénés nouveaux, utiles à l'industrie des parfums et arômes et que l'on peut définir au moyen de la formule

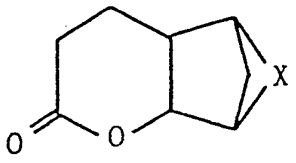


dans laquelle le symbole X représente un radical bivalent de formule

$$-CH(-CH_2)-CH_3 \quad \text{ou} \quad -C(=CH-CH_3)-CH_2-$$

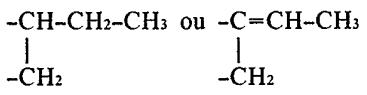
REVENDICATIONS

1. Composés de formule



I

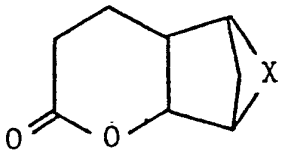
dans laquelle le symbole X représente un radical bivalent de formule



2. A titre de composé de formule I selon la revendication 1, l'un des composés mentionnés ci-après:

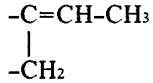
3-oxa-9-éthylidène-tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undécane-4-one,
3-oxa-10-éthylidène-tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undécane-4-one,
3-oxa-9-éthyl-tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undécane-4-one et
3-oxa-10-éthyl-tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undécane-4-one.

3. Procédé pour la préparation d'un composé de formule

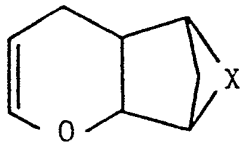


Ia

dans laquelle le symbole X représente un radical bivalent de formule



caractérisé en ce qu'on fait réagir l'acroléine avec de l'éthylidène-norbornène pour obtenir un composé de formule



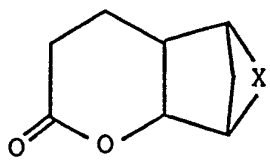
II

dans laquelle le symbole X est défini comme indiqué ci-dessus pour la formule Ia, on soumet ledit composé de formule II à un traitement aqueux et finalement oxyde le produit résultant dudit traitement.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la réaction de l'acroléine avec l'éthylidène-norbornène s'effectue à une température comprise entre 150 et 250°C et à une pression comprise entre 15 et 150 atmosphères.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'oxydation du produit résultant du traitement aqueux du composé de formule II s'effectue à l'aide d'un oxyde d'un métal de transition.

6. Procédé de préparation du composé de formule

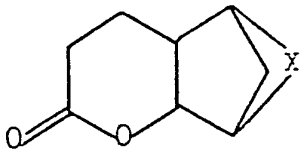


Ib

dans laquelle le symbole X représente un radical de formule

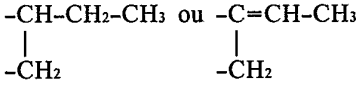
caractérisé en ce qu'on prépare un composé de formule Ia par le procédé selon la revendication 3 et que l'on soumet ledit composé de formule Ia à une hydrogénation catalytique.

L'invention se rapporte à des composés polycycliques oxygénés nouveaux, utiles à l'industrie des parfums et arômes, et que l'on peut décrire au moyen de la formule



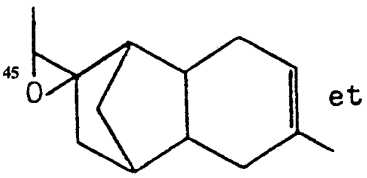
I

dans laquelle le symbole X représente un radical bivalent de formule

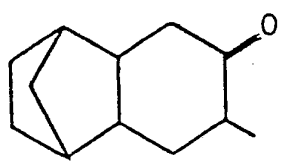


L'invention est définie aux revendications.

L'une des préoccupations de l'industrie des parfums consiste à chercher à remplacer des matières d'origine naturelle fort coûteuses à reproduire des notes olfactives originales au moyen de produits synthétiques, préparés dans la mesure du possible à partir de matières premières bon marché. Parmi les nombreux corps odorants synthétisés dans un passé récent, on peut citer à titre d'exemple des composés à structure bi-, tri- ou polycyclique dérivant de la décaline, du bicyclo[2.2.2.]octane, du cédrène, du caryophyllène ou du patchoulène. Les composés tricycliques de formules

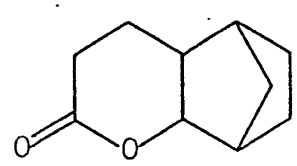


et



par exemple, sont appréciés dans l'art pour leur odeur originale, de type floral, boisé, épicé [voir à ce sujet Brevets suisses no. 547, 850 et 557, 870, respectivement].

La 3-oxa-tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undécane-4-one, de formule



est également citée dans la litérature [voir à ce sujet Synth. Comm. 5, 347 (1975)], mais son intérêt pour l'industrie des parfums n'a pas été reconnu.

Il a été trouvé que les composés polycycliques définis au moyen de la formule I ci-dessus possédaient d'intéressantes propriétés organoleptiques et qu'ils pouvaient être de ce fait avantageusement utilisés dans l'industrie des parfums, à titre d'ingrédients pour la préparation de bases ou compositions parfumantes par exemple.

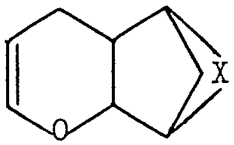
Les composés de formule I développent une odeur originale que l'on peut caractériser de très naturelle, verte, fraîche, herbacée et légèrement grasse, voire épicée selon les cas. Selon la nature des produits auxquels on les ajoute, lesdits composés peuvent développer des notes olfactives extrêmement variées, telles des notes vertes, fruitées, aromatiques, rappelant dans certains cas celles des fèves de tonka ou de tisanes médicinales. On peut de ce fait utiliser lesdits composés pour l'élaboration de compositions parfumantes de type fruité, chypre, lavande ou fougère par exemple, compositions destinées tant à la préparation de parfums de luxe que de produits parfumés tels que savons, détergents, produits cosmétiques ou produits d'entretien par exemple.

Dans le domaine des arômes, les composés de formule I se caractérisent par une note gustative de type gras, cuminique et carvone, rappelant dans certains cas le goût de la noix de coco.

Les composés de formule I peuvent être préparés au moyen d'un procédé dont la première étape consiste à faire réagir l'acroléine avec l'éthylidène-norbornène.

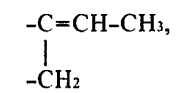
Ladite réaction constitue formellement une cyclo-addition selon Diels-Alder et s'effectue selon les techniques usuelles [voir par exemple H.O. House, Modern Synthetic Reactions, W.A. Benjamin Inc. (1972), p. 817 et suivantes]. Une fois mélangés, les réactifs sont portés à une température pouvant varier de 150 à 250°C environ, notamment selon la pression utilisée. Cette dernière peut être en effet comprise entre 15 et 150 atmosphères et dépend du type d'appareillage mis en service. Ladite réaction peut s'effectuer en outre sous atmosphère inerte, telle l'azote ou l'argon, et en présence également d'un inhibiteur de polymérisation, l'hydroquinone ou le pyrogallol par exemple.

On recueille ainsi un composé de formule

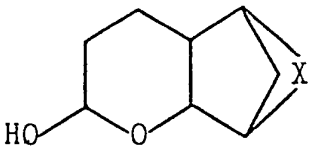


II

dans laquelle le symbole X représente un radical bivalent de formule



que l'on soumet ensuite à un traitement aqueux pour obtenir un composé de formule

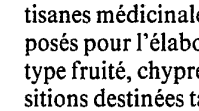


III

dans laquelle le symbole X est défini comme indiqué ci-dessus. Ledit traitement aqueux peut s'effectuer en présence d'un solvant organique inerte, l'acétone par exemple, et en présence d'un acide protonique, l'acide sulfurique par exemple. La température de réaction ne constitue pas un paramètre déterminant pour l'obtention du produit désiré, un léger chauffage permettant tout de même de réduire le temps de réaction. A pression ambiante, on opère de façon convenable aux environs de 50°C.

Le composé de formule III ci-dessus est ensuite converti en dérivé correspondant de formule I par oxydation. Ladite oxydation s'effectue au moyen des réactifs usuels, par exemple au moyen d'oxydes de métaux de transition tels que le chrome, le manganèse ou le fer.

Le composé de formule I tel qu'obtenu ci-dessus peut être finalement converti par hydrogénation catalytique en dérivé saturé correspondant, c'est-à-dire en un composé de formule I dans laquelle le symbole X représente un radical bivalent de formule



On effectue ladite hydrogénation en présence d'un catalyseur métallique tel que l'oxyde de platine, le palladium sur charbon ou le nickel de Raney par exemple.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention de façon plus détaillée. Dans lesdits exemples, les températures sont indiquées en degrés centigrades et les abréviations possèdent le sens usuel dans l'art.

Exemple 1

3-Oxa-9- et 3-oxa-10-éthylidène-tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undécane-4-one

a) 2 autoclaves en acier inoxydable ont été chargés chacun avec respectivement 288 g (2,4 mole) d'éthylidène-norbornène, 44,8 g (0,8 mole) d'acroléine et 1 g d'hydroquinone, puis portés à 190° durant 15 h. Le contenu des deux réacteurs une fois combiné a été distillé sur une colonne à bande tournante pour donner 430 g d'éthylidène-norbornène de départ et 150 g de 3-oxa-9- et 3-oxa-10-éthylidène-tricyclo [6.2.1.$0^{2,7}$]undéc-4-ène ayant Eb. 45-55°/0,1 Torr (rdt 70% calculé sur l'éthylidène-norbornène consommé).

IR: 3060, 2920, 1640, 1440, 1375, 1211, 1155, 1088, 1050, 1031, 988, 934, 895, 832, 808, 720 cm^{-1}
RMN: 1,0-2,5 (12H); 4,65 (1H, m); 4,90 (2H, m); 6,30 (1H, m) δ ppm
SM: M^+ = 176 (52); m/e = 147 (11), 132 (23), 119 (42), 105 (83), 91 (100), 79 (65), 66 (81), 56 (60), 41 (73).

b) 176 g (1 mole) du mélange de 3-oxa-9- et 3-oxa-10-éthylidène-tricyclo[6.2.1.$o^{2,7}$]undéc-4-ène obtenu ci-dessus, 250 ml d'eau, 8 g d'acide sulfurique concentré et 1500 ml d'acétone ont été chauffés durant 2 h à 55°. Après refroidissement à température ambiante, le mélange réactionnel a été dilué avec 1000 ml d'une solution aqueuse saturée en NaCl, puis extrait à l'éther (3×1000 ml). Après neutralisation des extraits organiques combinés, lavage, séchage sur Na_2SO_4 et évaporation des fractions volatiles sur $NaHCO_3$, on a recueilli 186 g (95%) de 3-oxa-4-hydroxy-9- et 3-oxa-4-hydroxy-10-éthylidène-tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undécane.

IR: 3340, 2920, 1725, 1685, 1450, 1385, 1325, 1290, 1250, 1230, 1195, 1085, 926, 900, 848, 834, 808 cm^{-1}
RMN: 0,75-2,85 (18H); 3,90 (2H, m); 5,18 (2H, m) δ ppm
SM: M^+ = 194 (9); m/e = 176 (16), 165 (4), 147 (4), 132 (8), 119 (17), 105 (23), 94 (100), 93 (48), 79 (54), 66 (14), 55 (14), 41 (23), 27 (14).

c) 7,0 g de CrO_3, 10 ml d'eau et 11,2 g de H_2SO_4 conc. ont été premièrement mélangés et maintenus à 0°. Cette solution a ensuite été ajoutée, à 20°, à 19,4 g du mélange obtenu sous lettre b) dissous dans 100 ml d'acétone. Après agitation du mélange réactionnel durant 2 h à température ambiante, dilution avec H_2O, neutralisation, extraction et finalement distillation fractionnée, on a recueilli 13,4 g (71%) de 3-oxa-9- et 3-oxa-10-éthylidène-tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undécane-4-one, Eb. 128–134°/0,1 Torr.

IR: 2930, 1745, 1430, 1335, 1245, 1212, 1165, 1130, 1060, 1025, 982, 943, 818, 709 cm^{-1}
RMN: 1,0–3,0 (14H); 4,2 (1H, m); 5,4 (1H, m) δ ppm
SM: M^+ = 192 (26); m/e = 119 (12), 105 (12), 93 (100), 92 (68), 79 (40), 65 (7), 55 (14).

Selon une seconde variante de l'étape c) ci-dessus, on a procédé à ladite oxydation de la façon suivante:

1,95 g du mélange obtenu sous lettre b) dissous dans 60 ml de CH_2Cl_2 ont été agités durant 24 h à température ambiante, en présence de 25 g de MnO_2. Après filtration, évaporation et distillation fractionnée (150°/0,15 Torr), on a recueilli 1,5 g (78%) du produit désiré. Le produit ainsi obtenu s'est révélé identique à celui résultant de l'étape c) décrite plus haut.

Exemple 2

3-Oxa-9- et 3-oxa-10-éthyl-tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undécane-4-one

3,84 g du mélange de 3-oxa-9- et 3-oxa-10-éthylidène-tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undécane-4-one obtenu conformément à l'Exemple 1, dissous dans 50 ml d'éthanol ont été hydrogénés à pression ambiante et à une température de l'ordre de 12°, en présence de 3 g de palladium à 5% sur charbon. Après filtration, évaporation et distillation du résidu (Eb. 160°/0,15 Torr), on a isolé 3,7 g (94%) de 3-oxa-9- et 3-oxa-10-éthyl-tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undécane-4-one.

IR: 2940, 1745, 1460, 1355, 1332, 1250, 1220, 1162, 1118, 1100, 1058, 1030, 943, 741 cm^{-1}
RMN: 0,8–2,6 (17H); 4,1 (1H, m) δ ppm
SM: M^+ = 194 (9); m/e = 165 (7), 138 (13), 121 (13), 109 (15), 95 (75), 94 (100), 79 (25), 67 (35), 55 (31), 41 (35).