CH 627 434 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: C 07 C 69/025
A 23 L 1/226
A 61 K 7/46

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) **627 434**

(21) Numéro de la demande: 1259/78

(22) Date de dépôt: 06.02.1978

(24) Brevet délivré le: 15.01.1982

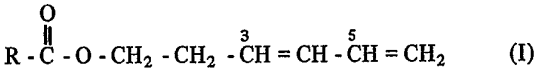
(45) Fascicule du brevet publié le: 15.01.1982

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

(72) Inventeur(s):
Ferdinand Näf, Genève
Anton Furrer, Palo Alto/CA (US)
Walter Thommen, Grand-Lancy

(54) Esters aliphatiques polyinsaturés et leur utilisation en tant qu'ingrédients aromatisants et parfumants.

(57) Les esters aliphatiques polyinsaturés de formule

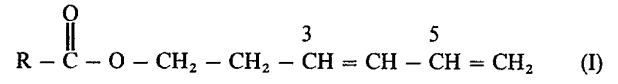


(I)

dans laquelle le symbole R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 5 atomes de carbone et dans laquelle la double liaison à la position 3 possède la configuration cis, sont des composés chimiques nouveaux et possèdent des propriétés organoleptiques intéressantes. Ils servent à développer des notes gustatives variées, notamment fruitées, ainsi que des notes olfactives fraîches, fleuries, fruitées et vertes.

REVENDICATIONS

1. Un ester aliphatique polyinsaturé de formule



(I)

dans laquelle le symbole R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 5 atomes de carbone et dans laquelle la double liaison à la position 3 possède la configuration cis.

2. En tant que composé suivant la revendication 1, l'acétate d'hexa-3-cis,5-diène-1-yle.

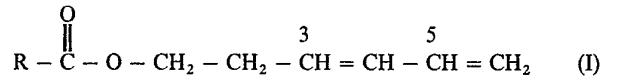
3. En tant que composé suivant la revendication 1, le butyrate d'hexa-3-cis,5-diène-1-yle.

4. En tant que composé suivant la revendication 1, le valérate d'hexa-3-cis,5-diène-1-yle.

5. Utilisation d'un ester aliphatique polyinsaturé de formule (I), tel qu'indiqué à la revendication 1, en tant qu'ingrédient parfumant pour la préparation de parfums et produits parfumés, et pour l'aromatisation d'aliments, de boissons, de préparations pharmaceutiques et du tabac.

6. Aliment résultant de l'utilisation suivant la revendication 5.

La présente invention se rapporte au domaine des arômes et à celui de la parfumerie. Elle a trait, en particulier, à l'utilisation d'esters aliphatiques polyinsaturés de formule



(I)

dans laquelle le symbole R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 5 atomes de carbone et dans laquelle la double liaison à la position 3 possède la configuration cis, en tant qu'ingrédients parfumants pour la préparation de parfums et produits parfumés, et pour l'aromatisation d'aliments, de boissons, de préparations pharmaceutiques et du tabac.

L'invention a également trait à un aliment contenant, en tant qu'ingrédient aromatisant, un ester aliphatique polyinsaturé de formule (I).

L'invention est définie comme indiqué aux revendications.

Les composés de formule (I) sont des composés nouveaux.

Il a été maintenant découvert qu'ils possèdent des propriétés organoleptiques intéressantes. Ils servent, en effet, à développer des notes gustatives variées, notamment fruitées, et ont la faculté d'améliorer le caractère naturel de certains fruits exotiques, tout particulièrement de l'ananas, du fruit de la passion et même de l'orange. Leur utilisation, par conséquent, permet de reproduire plus fidèlement le goût propre de ces fruits, plus spécialement de leurs jus, en renforçant leur caractère gustatif. Les composés de l'invention trouvent une utilisation fort appréciée dans l'aromatisation d'aliments et de boissons de nature diverse, mais surtout dans l'aromatisation de produits laitiers, des yogourts, par exemple, de jus de fruits et de sirops. Ils peuvent également servir à l'aromatisation de produits destinés à la boulangerie ou à la pâtisserie, ou des confitures et des bonbons par exemple, ou des chewing-gums dans lesquels la note fruitée est désirée.

Les proportions dans lesquelles les composés de formule (I) développent des effets aromatisants intéressants sont comprises dans une gamme étendue de valeurs. De préférence, ils sont utilisés à des concentrations comprises entre environ 0,5 et 50 ppm (parties par million) en poids par rapport au poids total de l'aliment dans lequel ils sont incorporés. Bien entendu, les limites indiquées ci-dessus ne sauraient être interprétées de façon restrictive, l'utilisateur pouvant déterminer la teneur exacte désirée suivant la nature des produits soumis à l'aromatisation et le goût spécifique souhaité.

Les composés de l'invention peuvent être utilisés à l'état isolé ou, de préférence, sous forme d'une composition en mélange avec d'autres ingrédients aromatisants. Ils peuvent être incorporés au cours de n'importe quel stade de fabrication de l'aliment ou de la boisson choisis et, de préférence, ils sont ajoutés sous forme de solution dans l'un des solvants comestibles usuels, tel l'alcool éthylique, le dipropylèneglycol ou la triacétine.

Parmi les composés de formule (I), l'acétate, le butyrate et le valérate d'hexa-3-cis,5-diène-1-yle représentent les composés préférentiels pour toute utilisation en tant qu'ingrédients aromatisants conformément à l'invention.

Lorsque les composés de formule (I) sont utilisés en tant qu'ingrédients parfumants, ils développement des notes olfactives fraîches, fleuries et fruitées, voire vertes.

Les composés de formule (I) peuvent également développer des notes rappelant certains aspects de l'odeur présentée par la camomille romaine.

Lorsque les composés de l'invention sont utilisés en tant qu'agents parfumants, leurs concentrations préférentielles sont comprises entre environ 2 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition parfumante dans laquelle ils sont incorporés. Bien entendu, les concentrations inférieures aux limites indiquées ci-dessus peuvent être utilisées, notamment lors du parfumage de produits tels que savons, mousses pour bain, shampoings, désodorisants corporels ou d'air ambiant ou produits cosmétiques en général.

Les esters aliphatiques de l'invention peuvent être préparés, conformément à des méthodes usuelles, par estérification d'hexa-3-cis,5-diène-1-ol, par exemple à l'aide d'un chlorure d'acyle en présence d'une base organique, par exemple azotée, comme la pyridine ou la triéthylamine.

La méthode particulière utilisée pour la préparation desdits composés de formule (I) est décrite ci-dessous à titre d'exemple. (Les températures indiquées sont données en degré centigrades.)

Butyrate d'hexa-3-cis,5-diène-1-yle

0,810 g (8,26 mM) d'hexa-3-cis,5-diène-1-ol dans 7 ml de pyridine absolue ont été ajouté goutte à goutte, en 10 min environ et sous agitation, à une solution maintenue à 0-5° de chlorure de butyryle dans 9 ml d'éther diéthylique. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation à 0-5° pendant 30 min supplémentaires, puis à température ambiante pendant 30 min et enfin chauffé à 60° pendant cette même période. Après refroidissement, ledit mélange a été versé sur de la glace et extrait à l'éther diéthylique. Les extraits éthérés ont été ensuite lavés à l'acide chlorhydrique, puis neutralisés avec une solution aqueuse concentrée de $NaHCO_3$ et enfin avec de l'eau, puis séchés sur du Na_2SO_4. L'évaporation des parties volatiles suivie d'une distillation à l'aide d'un appareil à boules a fourni 1,3 g d'un produit ayant Eb. 80-100°/0,01 Torr.

RMN(90 MHz) $CDCl_3$: 0,96 (3H, t, 7 cPo); 1,65 (2H, m); 2,3 (2H, t, 7 cPo); 2,53 (2H, dxt, $J_1 = 7$ cPo, $J_2 = 7$ cPo); 4,13 (2H, t, $J = 7$ cPo); 4,9-5,62 (3H); 6,12 (1H, dxd, $J_1 = 10$ cPo, $J_2 = 10$ cPo); 6,64 (1H, dxdxd, $J_1 = 10$ cPo, $J_2 = 10$ cPo, $J_3 = 16$ cPo) δ ppm;

SM : $M^+ = 168$; m/e : 80 (100), 71 (52), 53 (7), 43 (71), 27 (23);

IR(film): 3090, 1735, 1643, 1595, 1180, 1000, 905 et 785 cm^{-1}.

L'hexa-3-cis,5-diène-1-ol, utilisé comme produit de départ dans la préparation décrite ci-dessus, peut être préparé suivant la méthode décrite par Meinwald et Nozaki dans «J. Amer. Chem. Soc.», *80*, 3132 (1958).

Acétate d'hexa-3-cis,5-diène-1-yle

1,17 g (12 mM) d'hexa-3-cis,5-diène-1-ol, 1,55 g (15,6 mM) d'anhydride acétique et 1,2 g de pyridine anhydre ont été chauffés à environ 100° pendant 2 h. Le mélange réactionnel est ensuite versé sur de la glace, puis extrait à l'éther diéthylique (2 × 50 ml). Une fois séparés, les extraits éthérés combinés ont été lavés à l'HCl 1N (3 × 50 ml), à l'eau jusqu'à neutralité et enfin séchés sur du Na_2SO_4. Après

évaporation des parties volatiles, on a soumis le résidu obtenu à une distillation au moyen d'un four à boules.

L'acétate désiré présentait Eb. 100-110°/10 Torr; g. 1,25 (pureté environ 99%); rendement 74%.

RMN($CDCl_3$; 90MHz): 2,03 (3H, s); 2,53 (2H, dxt, $J_1 = 7$ Hz, $J_2 = 7$ Hz); 4,12 (2H, t, J = 2 Hz); 5-5,7 (3H); 6,12 (1H, dxd, $J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 10$ Hz); 6,66 (6H, dxdxd, $J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 10$ Hz, $J_3 = 16$ Hz) δ ppm.

SM : M^+ (<1) = 140; m/e : 80 (70), 43 (100).

Valérate d'hexa-3-cis,5-diène-1-yle

Ledit ester a été préparé à l'aide de chlorure de valéryle conformément à la méthode décrite pour la préparation de l'ester butyrique correspondant.

Eb. 80-100°/0,01 Torr; g. 2,58; rendement 94%.

RMN($CDCl_3$; 90 MHz): ≃ 0,9 (3H, t); 1,1-2,0 (6H, m); 2,3 (2H, t, J = 7 Hz); 2,53 (2H, dxd, $J_1 = 7$ Hz, $J_2 = 7$ Hz); 4,1 (2H, t, J = 7 Hz); 5,0-5,7 (3H); 6,1 (1H, dxd, $J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 10$ Hz); 6,65 (1H, dxdxd, $J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 10$ Hz, $J_3 = 16$ Hz) δ ppm.

SM : M^+ (<1) = 196; m/e : 140 (<1), 99 (21), 80 (100), 71 (17), 55 (5), 43 (39), 29 (9).

L'invention est illustrée de manière plus détaillée par les exemples suivants.

Exemple 1:

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

Vanilline	20
Essence d'orange douce	40
Essence de citron	10
Acétate d'amyle	20
Acétate de butyle	30
Propionate d'éthyle	30
Butyrate d'éthyle	50
Valérate d'éthyle	20
Œnanthate d'éthyle	40
Alcool benzylique	200
Propylèneglycol	540
Total	1000

A l'aide de la composition de base ci-dessus, on a préparé deux nouvelles compositions définies respectivement comme composition de contrôle et composition test, cette dernière étant obtenue en ajoutant du butyrate d'hexa-3-cis,5-diène-1-yle comme suit:

Composition A (contrôle)		Composition A (test)
Composition de base	100	100
Butyrate d'hexa-3-cis, 5-diène-1-yle	—	50
Ethanol 95%	900	850
Total	1000	1000

Ces nouvelles compositions ont été soumises à une évaluation organoleptique dans du sirop acidulé (préparé en dissolvant 650 g de saccharose dans 1000 ml d'eau contenant 10 ml d'une solution aqueuse à 50% d'acide citrique), à raison de 100 g de composition pour 100 l de sirop acidulé. La composition test possédait une note caractéristique d'ananas, note qui était absente de la composition de contrôle de type tutti frutti générique.

Exemple 2:

Une composition parfumante de base de type fleurie a été préparée en mélangeant les ingrédients suivants (partie en poids):

Salicylate de benzyle	100
Acétate de p-ter-butylcyclohexyle	80
Alcool phényléthylique	70
Acétate de benzyle	70
Linalol	60
Héliotropine	50
Hydroxycitronellal synth.	50
Acétate de géranyle	40
Géraniol	40
Ald. α-amylcinnamique	30
α-Isométhylionone	30
Undécalactone 10%*	30
Décanal 10%*	20
Essence de bergamote	20
Nérolidol	20
Salicylate d'amyle	20
Lilial®[2]	20
Dodécanal 10%*	20
Cédrol	20
Tétrahydrolinalol	10
Undécanal 10%*	10
Undécénal 10%*	10
2-Pentyl-3-oxocyclopentylacétate de méthyle[1]	10
1,1-Diméthyl-4-acétyl-6-terbutylindane à 10%*[1]	30
	860

En ajoutant à 86 g de la composition de base ci-dessus 14 g de butyrate d'hexa-3-cis,5-diène-1-yle, on obtient une nouvelle composition possédant une note de départ très fruitée et montante qui rappelle certains aspects de l'odeur développée par l'abricot ou par la pêche.

Exemple 3:

Une composition parfumante de base à caractère fruité a été préparée en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids):

Acétate de dodécyle	240
Propionate de géranyle	150
Propionate de citronellyle	100
Cyclopentadécanolide 10%*	100
Vanilline 10%*	70
Isobutyrate de citronellyle	40
Formiate de cinnamyle	40
α-Dorinone® 10%*[1]	30
Propionate de benzyle	30
Isobutyrate de phényléthyle	30
Propionate de linalyle	20
Acétate d'amyle	20
Hex-2-ène-1-ylacétate	20
β-Dorinone® 1%*[1]	20
Hexanal 10%*	20
	940

* dans le diéthylphtalate

[1] origine: Firmenich SA, Genève

[2] origine: Givaudan & Cie, Vernier

En ajoutant à 94 g de la composition de base ci-dessus 6 g de butyrate d'hexa-3-cis,5-diène-1-yle, on obtient une nouvelle composition dont le caractère fruité était plus naturel, la note odorante du départ était en outre renforcée.