

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 85112461.0

51 Int. Cl.⁴: **C 11 B 9/00**
A 61 K 7/46, C 11 D 3/50

22 Date de dépôt: 02.10.85

30 Priorité: 18.10.84 CH 4985/84

43 Date de publication de la demande:
23.04.86 Bulletin 86/17

84 Etats contractants désignés:
CH DE FR GB LI NL

71 Demandeur: **FIRMENICH SA**
1, route des Jeunes
CH-1211 Genève 8(CH)

72 Inventeur: **Fehr, Charles, Dr.**
6, chemin Ravoux
CH-1290 Versoix(CH)

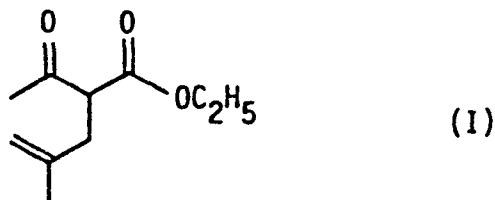
74 Mandataire: **Salvadori, Giuseppe, Dr.**
c/o Firmenich S.A. Case Postale 239
CH-1211 Genève 8(CH)

54 **Compositions parfumantes et articles parfumés contenant le 2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle.**

57 Le 2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle possède une odeur fruitée fleurie, aromatique, naturelle et légèrement herbacée. Son emploi peut être envisagé dans un nombre varié de compositions ou articles parfumés.

Compositions parfumantes et articles parfumés contenant le
2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle

La présente invention a trait au domaine de la parfumerie. Elle concerne plus particulièrement l'utilisation d'un céto-ester aliphatique de formule



ou 2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle.

Nous avons découvert que ledit composé possède des propriétés
5 odorantes avantageuses et peut de ce fait trouver un emploi étendu tant en
parfumerie alcoolique qu'en parfumerie technique. Le 2-acétyl-4-méthyl-4-
penténoate d'éthyle sert à développer une odeur fruitée-fleurie, aromatique et
naturelle, légèrement herbacée ; odeur qui évoque un aspect de la décoction de
camomille ainsi que le caractère fruité de l'ananas.

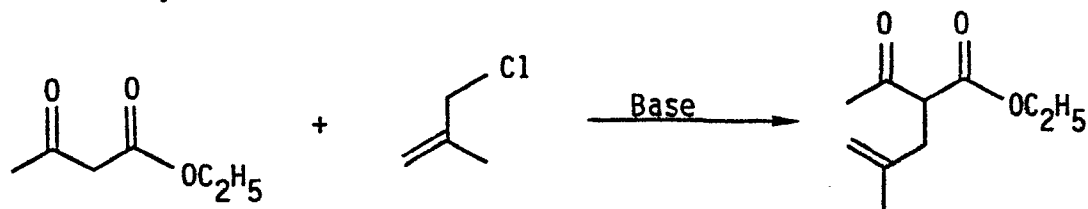
10 De par ses qualités olfactives, le céto-ester de l'invention peut se
prêter au parfumage d'articles divers tels les savons, les cosmétiques, les
shampoings, les désodorisants d'air ambiant, les adoucissants textiles ou les
détergents liquides ou solides cationiques, anioniques, non ioniques ou
zwitterioniques. Il s'est avéré que le 2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle
15 présente une bonne stabilité même dans des milieux relativement agressifs ainsi
qu'une bonne substantivité sur différents tissus tant à fibre naturelle
qu'artificielle.

Les proportions dans lesquelles il peut être utilisé pour produire les
effets parfumants désirés varient dans une gamme de valeurs assez étendue. Des
20 concentrations de l'ordre de 1 ou 2-5 % parties en poids, par rapport au poids de la
composition dans laquelle il est incorporé, peuvent être employées lorsque le
composé de l'invention est utilisé en tant que nuanceur. De telles concentrations,

voire même inférieures, conviennent parfaitement lors du parfumage d'articles tels les cosmétiques, crèmes ou shampoings, les savons ou les détergents. Ces valeurs, bien entendu, ne doivent pas être interprétées de façon restrictive ; par expérience l'homme de l'art sait en effet déterminer la proportion appropriée en fonction de l'effet recherché ou de la nature des coingrédients dans une composition donnée.

Le composé de l'invention peut être utilisé en tant qu'ingrédient unique, mais de préférence, il est employé en mélange avec des coingrédients parfumants et des solvants usuels dans l'art (à titre d'exemple, on peut citer à cet effet les composés naturels ou synthétiques mentionnés dans la demande de brevet européen publiée sous le n° 0096243).

Le céto-ester de l'invention est un composé chimique de structure connue. Il a en effet été décrit, en qualité d'intermédiaire de synthèse, par T. F. Wood et al. [J. Org. Chem. 28, 2248 (1963)] dans une étude relative à la préparation de certains muscs aromatiques. Ses propriétés odorantes cependant sont restées inconnues jusqu'à ce jour. Suivant l'invention, le 2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle est obtenu par une réaction d'addition, en milieu basique, entre l'acétoacétate d'éthyle et le chlorure de méthallyle suivant le schéma réactionnel que voici :



La réaction est effectuée de préférence dans un milieu constitué par un solvant aqueux, aqueux-alcoolique ou alcoolique, de préférence dans l'alcool-éthylique. D'autres solvants organiques inertes, tels l'acétone ou un hydrocarbure aromatique, tel le benzène, le toluène ou le xylène, peuvent également être employés. A titre d'agent basique on peut utiliser un alcooliate d'un métal alcalin, par exemple l'éthylate de sodium, le carbonate de sodium, de lithium ou de potassium ou encore un hydroxyde, tel l'hydroxyde de potassium. Pour des raisons d'ordre pratique et économique, on utilise de préférence le carbonate de potassium et on effectue la réaction dans l'éthanol. Dans ces conditions, l'on opère à la température d'ébullition du mélange réactionnel, soit à environ 75°C. Suivant le solvant choisi, la température de réaction peut être comprise entre environ 50 et 110°C. C'est à de telles températures que les temps de réaction sont relativement courts, tandis que la formation de produits secondaires est réduite. Le procédé de préparation du 2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle sera illustré dans le détail dans les exemples qui suivent ; également illustrée sera son

utilisation. Dans lesdits exemples, les températures sont indiquées en degrés centigrades et les abréviations ont le sens usuel dans l'art.

Exemple 1

Préparation de 2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle

Dans un réacteur de 1,5 l muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, d'un
 5 thermomètre et d'une entrée d'azote, on mélange 600 g (4,61 M) d'acétoacétate
 d'éthyle, 375,9 g (4,15 M) de chlorure de méthallyle, 500 ml d'éthanol et 636,9 g
 (4,61 M) de carbonate de potassium. On chauffe la suspension à reflux pendant 2 h
 et le mélange jaunit légèrement tout en devenant plus dense. On distille l'éthanol
 et dissout le résidu obtenu avec 900 ml d'eau. Les deux phases formées sont
 10 séparées et la phase organique est lavée à l'eau (900 ml). Le produit brut (740 g)
 est distillé sous azote sur colonne remplie garnie d'hélices en acier inoxydable en
 utilisant une tête de distillation à reflux total. On obtient ainsi 555,8 g du céto-
 ester désiré ayant Eb. $115^{\circ}/2,66 \times 10^3$ Pa (rend. en poids 107%, théor. 75%).

Exemple 2

Composition parfumante

15 Une composition parfumante pour shampoings a été préparée en mélangeant les
 ingrédients suivants (parties en poids) :

	Linalol synth.	180
	Isobutyrate de phénoxyéthyle	150
	Phénéthylol	100
20	Alcool hydratropique	70
	Salicylate de benzyle	60
	Cresotinate de méthyle 10%*	50
	Phénoxyacétate d'allyle 10%*	40
	Acétate de benzyle	30
25	Lilial 1)	30
	α -Damascone 2) 10%*	20
	Mayol [®] 2) 3)	20
	Hedione 2) 4)	20
	Essence de géranium synth.	20
30	Veloutone 2) 5)	20
	β -Damascénone 1%*	20
	Ald. α -hexylcinnamique	20
	Musc DTI 2) 6)	10
		<hr/>
		860

* dans le diéthyl phtalate

- 1) L. Givaudan, Vernier (Suisse)
- 2) Firmenich SA, Genève (Suisse)
- 3) 4-isopropyl-cyclohexylméthanol
- 5 4) dihydrojasmonate de méthyle
- 5) 2,5,5-triméthyl-2-pentyl-cyclopentanone
- 6) 1,1-diméthyl-4-acétyl-6-tert-butylindane

En ajoutant à cette composition fleurie 140 g de 2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle, on obtient une nouvelle composition à la senteur fleurie-fruitée aromatique et herbacée qui rappelle l'aspect naturel d'une tisane aux herbes. Un tel caractère odorant rend la composition parfaitement adaptée au parfumage de shampoings.

Exemple 3

Parfumage de détergents

Deux bases détergentes en poudre ont été préparées en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids) :

	<u>Composition</u>	<u>Composition avec perborate de sodium</u>
	Alkyl-benzènesulphonate de sodium linéaire (longueur de la chaîne C ₁₁₋₅)	8,0 6,4
20	Alcool de suif ethoxylé (14EO)	2,9 2,3
	Savon sodique (longueur de chaîne C ₁₂₋₁₆ ^{13-26%} ; C ₁₈₋₂₂ ^{74-87%})	3,5 2,8
	Triphosphate de sodium	43,8 35,0
	Silicate de sodium	7,5 6,0
25	Silicate de magnésium	1,9 1,5
	Carboxyméthylcellulose	1,2 1,0
	Sodium EDTA	0,2 0,2
	Sulphate de sodium	21,2 17,0
	Eau	9,8 7,8
30	Perborate de sodium	- 20,0
	100,0	100,0

Lorsqu'on additionne à un échantillon de l'une des poudres détergentes ci-dessus le 2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle, à raison d'environ 1% en poids, on lui confère une odeur agréable, fraîche et herbacée.

Exemple 4

Le 2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle a été utilisé pour parfumer divers produits dont la nature figure dans le tableau ci-dessous. Dans ledit tableau figurent également les valeurs de concentrations respectives de l'ester employé dans le produit terminé ainsi que l'indication quant à la stabilité de l'odeur

5 obtenue.

	concentration [%] 1)	stabilité 2)
Eau de toilette	5	S/N
Crème de nuit	0,4	S/N
10 Shampoing	0,5	S/N
Désodorisant aérosol	1,2	S/N
Laque pour cheveux	0,3	S/N
Savon	0,5	S/N
Talc	0,5	S/N
15 Poudre à récurer chlorée	0,2	S/N

1) en poids par rapport au poids total du produit terminé

2) mesurée après stockage du produit parfumé à 40° pendant 1 mois

S = stable (se réfère à l'odeur)

N = normale (se réfère à la couleur)

REVENDICATIONS

1. Composition parfumante contenant, à titre d'ingrédient actif, le 2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle en combinaison avec d'autres ingrédients parfumants, des solvants, des supports ou des excipients.

2. Article parfumé contenant, à titre d'ingrédient parfumant actif,
5 le 2-acétyl-4-méthyl-4-penténoate d'éthyle.

3. A titre d'article parfumé selon la revendication 2, une composition détergente liquide ou solide.