



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

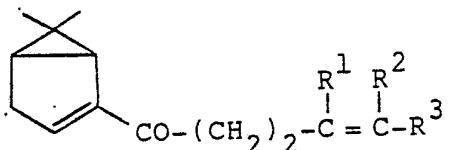
(51) Classification internationale des brevets <sup>3</sup> : C07C 49/557, 45/45; C11B 9/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 81/03328 (43) Date de publication internationale: 26 novembre 1981 (26.11.81)
(21) Numéro de la demande internationale:PCT/CH81/00052			(74) Mandataire: SALVADORI, Giuseppe; Firmenich SA, Case Postale 239, CH-1211 Genève 8 (CH).
(22) Date de dépôt international: 12 mai 1981 (12.05.81)			
(31) Numéro de la demande prioritaire: 4008/80-8			(81) Etats désignés: CH (brevet européen), DE (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), JP, NL (brevet européen), US.
(32) Date de priorité: 22 mai 1980 (22.05.80)			
(33) Pays de priorité: CH			Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale</i>
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): FIRMENICH SA [CH/CH]; Case Postale 239, CH-1221 Genève 8 (CH).			
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): NÄF, Ferdinand [CH/CH]; 11, ch. des Crêts de Champel, CH-1206 Genève (CH). DECORZANT, René [CH/CH]; 3, av. du Gros-chêne, CH-1213 Onex/GE (CH). SCHULTE-ELTE, Karl-Heinrich [DE/CH]; 44, ch. de Carabot, CH-1213 Onex/GE (CH).			

(54) Title: BICYCLIC COMPOUNDS AND UTILIZATION THEREOF AS PERFUMING AGENTS

(54) Titre: COMPOSES BICYCLIQUES ET LEUR UTILISATION EN TANT QU'AGENTS PARFUMANTS

## (57) Abstract

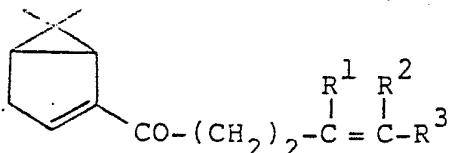
Bicyclic compounds having the formula (I)



wherein each of the symbols R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>, identical or different, is a hydrogen atom or a lower alkyl residue containing 1 to 3 carbon atoms, preferably a methyl group. Said compounds have interesting fragrant properties developing notes of green and flowery types and are of extensive utilization in perfumery for the preparation of perfumes and perfumed products.

## (57) Abrégé

Composés bicycliques de formule (I)



dans laquelle chacun des symboles R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle inférieur contenant 1 à 3 atomes de carbone, de préférence un groupe méthyle. Lesdits composés présentent des propriétés odorantes intéressantes en développant des notes de type vert et fleuri et trouvent une utilisation étendue en parfumerie pour la préparation de parfums et produits parfumés.

***UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION***

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

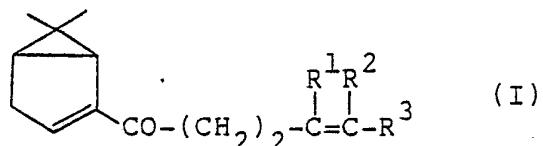
AT	Autriche	KP	République populaire démocratique de Corée
AU	Australie	LI	Liechtenstein
BR	Brésil	LU	Luxembourg
CF	République Centrafricaine	MC	Monaco
CG	Congo	MG	Madagascar
CH	Suisse	MW	Malawi
CM	Cameroun	NL	Pays-Bas
DE	Allemagne, République fédérale d'	NO	Norvège
DK	Danemark	RO	Roumanie
FI	Finlande	SE	Suède
FR	France	SN	Sénégal
GA	Gabon	SU	Union soviétique
GB	Royaume-Uni	TD	Tchad
HU	Hongrie	TG	Togo
JP	Japon	US	Etats-Unis d'Amérique

- 1 -

Composés bicycliques et leur utilisation en tant  
qu'agents parfumants

Domaine technique

La présente invention a trait au domaine de la parfumerie, elle concerne plus particulièrement les composés de formule (I)

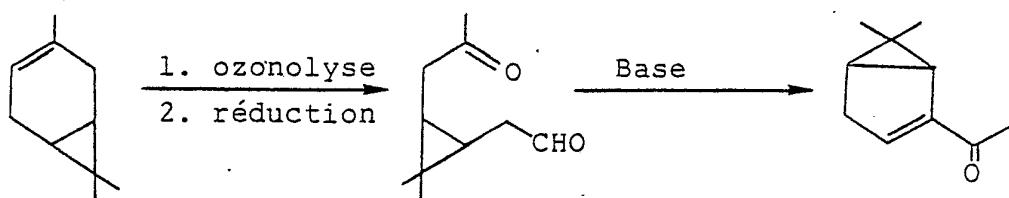


5 dans laquelle chacun des symboles  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle inférieur contenant 1 à 3 atomes de carbone, de préférence un groupe méthyle. L'invention concerne en outre 10 l'utilisation desdits composés de formule (I) en tant que agents parfumants pour la préparation de parfums et produits parfumés.

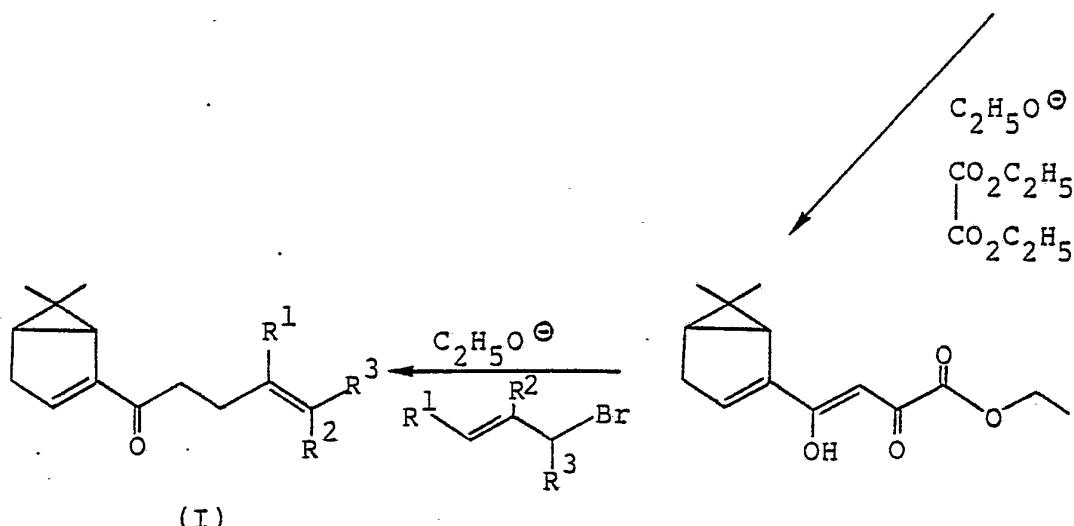
Exposé de l'invention

Les composés bicycliques cétoniques de formule (I) sont des composés nouveaux que l'on peut synthétiser à l'aide d'un 15 procédé original à partir de  $\Delta^3$ -carène comme illustré par le schéma que voici:

Schéma:



- 2 -



Les deux premières étapes du procédé décrit ci-dessus peuvent être effectuées conformément à des méthodes connues [voir par exemple le brevet britannique N° 1'435'887, p. 12] tandis que la transformation du 2-acétyl-6,6-diméthyl-bicyclo 5 [3.1.0]hex-2-ène en leurs dérivés de formule (I) est illustrée en détail dans les exemples de préparation qui suivent.

Dans le domaine de la parfumerie, les composés de formule (I) se caractérisent par leur odeur originale de type frais et vert. Leur caractère odorant rappelle la note verte de 10 l'essence de Galbanum tout en étant très riche et surtout très fleurie et puissante.

De par leurs propriétés, les composés de l'invention trouvent une utilisation fort étendue dans la manufacture de compositions parfumantes de nature variée; en outre ils se 15 harmonisent convenablement avec les ingrédients d'emploi courant en parfumerie, leur utilisation est donc générale, tant en parfumerie fine que pour le parfumage d'articles tels que savons, détergents, produits d'entretien ou cosmétiques.

20 Les quantités des composés de formule (I) à utiliser afin d'obtenir des effets parfumants intéressants varient dans une gamme de valeur assez étendue et dépendent de la nature des coingrédients dans une composition parfumante donnée ou de l'effet recherché. Des quantités de l'ordre de 0,5% 25 du composé actif en poids, par rapport au poids totale de la

- 3 -

composition dans laquelle ils sont incorporés, servent déjà à conférer un effet marqué. Bien entendu, des proportions inférieures, par exemple d'environ 0,1 ou 0,2%, peuvent être employées lors de la préparation d'articles parfumés, 5 lesdites valeurs ne représentant cependant pas des limites absolues.

Parmi les composés bicycliques de l'invention il convient tout particulièrement de mentionner les suivants:

2-[pent-4-ène-1-oyle]-6,6-diméthyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène,

10 2-[hex-4-ène-1-oyle]-6,6-diméthyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène, 2-[4-méthyl-pent-4-ène-1-oyle]-6,6-diméthyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène, et

2-[5-méthyl-hex-4-ène-1-oyle]-6,6-diméthyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène.

15 L'invention sera illustrée de façon plus détaillée par les exemples ci-après. Dans lesdits exemples, les températures sont indiquées en degrés centigrades et les abréviations ont le sens usuel dans l'art.

Exemple 1

20 Préparation de 2-[pent-4-ène-1-oyle]-6,6-diméthyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène

a) un mélange de 15 g (0,1 M) de 2-acétyl-6,6-diméthyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène et 21,9 g (0,15 M) d'oxalate de diéthyle a été ajouté à -10/-15° à une solution de 2,76 g

25 (0,12 M) de sodium dans 50 ml d'éthanol anhydre. Le mélange de réaction a été maintenu sous agitation pendant environ 2 heures à température ambiante puis il a été neutralisé avec une solution aqueuse à 10% d'HCl. Par extraction à l'éther diéthylique et séparation des

30 phases organiques suivie de séchage et évaporation on a obtenu 27,3 g d'un résidu qui par distillation a fourni 11,7 g de 6,6-diméthyl-2-[2-hydroxy-3-oxo-3-carbéthoxy-prop-1-ène-1-yl]-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène ayant Eb. 140° /0,5 Torr.

35 b) 7,73 g (0,031 M) du produit obtenu sous lettre a) ont été ajoutés à température ambiante à une solution de 0,86 g (0,037 M) de sodium dans 30 ml d'éthanol anhydre



- 4 -

et la solution résultante a été maintenue sous agitation à 25-30° pendant 10 minutes. Une solution de 3,7 g (0,031 M) de bromure d'allyle dans 15 ml d'éthanol a été ensuite ajoutés au mélange obtenu et le tout a été agité 5 pendant 20 h à 75°.

Après évaporation des parties volatiles, adjonction d'eau et extraction avec de l'éther diéthylique, suivie des traitements usuels, on a obtenu 6,45 g d'un résidu, qui par distillation fractionnée, a fourni une fraction 10 ayant Eb. 115-120°/10 Torr. Par purification de cette fraction au moyen de chromatographie sur colonne remplie avec du SiO<sub>2</sub> on a obtenu 3,33 g (rend. 56,7%) du produit désiré (éluant: hexane/éther diéthylique: 98/2) dont les caractères analytiques étaient les suivants:

15 SM: m/e = 190 (14), 175 (61), 162 (14), 148 (24), 135 (100), 119 (44), 107 (52), 91 (78), 79 (34), 65 (43), 55 (68), 43 (35), 29 (26);  
 RMN (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,75 (3H, s); 1,10 (3H, s); 1,39 (1H, dxd, J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=7Hz); 2,00-2,89 (7H, m); 4,96 (1H, d, J=11Hz); 5,02 (1H, d, J=17Hz); 5,55-6,10 (1H, m); 20 6,50 (1H, t) δ ppm.

Le 2-acétyl-6,6-diméthyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène, utilisé comme produit de départ dans le procédé décrit ci-dessus, peut être obtenu conformément à la méthode décrite dans le 25 brevet britannique N° 1'435'887 ou selon Agric. Biol. Chem. 31, 33 (1967).

Les autres composés de formule (I) suivant l'invention peuvent être obtenus par un procédé similaire, le bromure d'allyle étant remplacé par le bromure d'alcényle correspondant. 30

Les produits ainsi préparés montrent les caractères analytiques suivants:

2-[hex-4-ène-1-oyle]-6,6-diméthyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène

35 RMN (60 MHz): 0,75 (3H, s); 1,10 (3H, s); 1,37 (1H, dxd, J<sub>1</sub>=7Hz; J<sub>2</sub>=7Hz); 1,67 (3H, m); 2,00-2,86 (7H, m); 5,38-5,55 (2H, m); 6,49 (1H, m) δ ppm;

SM: M<sup>+</sup>=204 (39); m/e: 189 (65), 175 (32), 161 (24), 149 (14), 135 (100), 119 (42), 107 (61), 93 (74), 91 (79),



- 5 -

85 (43), 65 (50), 55 (63), 41 (64), 29 (45).

2-[4-méthyl-pent-4-ène-1-oyle]-6,6-diméthyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène

5 RMN (90 MHz): 0,76 (3H, s); 1,11 (3H, s); 1,38 (1H, dxd,  $J_1=7\text{Hz}$ ,  $J_2=7\text{Hz}$ ); 1,74 (3H, s); 2,04-2,86 (7H, m); 4,66 (1H, s); 4,70 (1H, s); 6,48 (1H, s)  $\delta$  ppm;  
 SM:  $M^+=204$  (10); m/e: 189 (30), 176 (10), 162 (17), 147 (10), 135 (100), 119 (34), 107 (43), 93 (60), 91 (74), 79 (32), 65 (45), 55 (31), 41 (77).

10 2-[5-méthyl-hex-4-ène-1-oyle]-6,6-diméthyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène

15 RMN (90 MHz): 0,76 (3H, s); 1,11 (3H, s); 1,38 (1H, dxd,  $J_1=7\text{Hz}$ ,  $J_2=7\text{Hz}$ ); 1,64 (3H, s); 1,69 (3H, s); 2,04-2,86 (7H, m); 5,09 (3H, t,  $J=7\text{Hz}$ ); 6,45 (1H, s)  $\delta$  ppm;  
 SM:  $M^+=218$  (39); m/e: 203 (19), 189 (1), 175 (30), 161 (3), 150 (37), 135 (55), 121 (11), 107 (45), 91 (56), 79 (24), 69 (65), 55 (32), 41 (100).

Exemple 2

Parfumage de savon

20 On a procédé au parfumage d'une pâte de savon commerciale en y ajoutant 0,1% en poids du composé de formule (I) ( $R_1=R_2=R_3=H$ ), et, à l'aide de la pâte ainsi parfumée, on a procédé à la préparation de savon de toilette suivant la méthode usuelle. Les produits ainsi obtenus possédaient une 25 note olfactive verte et plaisante.

Exemple 3

Parfumage d'une poudre détergente

Une poudre détergente du commerce à odeur neutre a été parfumée à l'aide du composé de formule (I) ( $R_1=R_2=R_3=H$ ) à 30 raison de 0,05% en poids. Le produit résultant possérait une odeur agréable de type vert-fleuri.

Exemple 4

Eau-de-toilette

En ajoutant à un échantillon d'eau-de-toilette classique



- 6 -

0,1% du composé de formule (I) ( $R_1=R_2=R_3=H$ ), on a obtenu une composition présentant une odeur montante et un caractère floral enrichi.

Exemple 5

5 Composition parfumante pour shampooings

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

	Salicylate de benzyle	200
	Alcool phényl-éthylique	100
10	Acétate de benzyle	80
	Acétate d'isononyle	80
	Essence de Bois de rose du Brésil	60
	Héliotropine	50
	Hydroxycitronellal	50
15	Acétate de géranyl	40
	Géraniol	40
	Undécénal à 10%*	40
	Aldéhyde amylcinnamique	30
	1,1-Diméthyl-4-acétyl-6-tert-butyldiane	30
20	$\alpha$ -Isométhylionone	30
	DORINONE <sup>®</sup> $\alpha$ à 10%* <sup>1)</sup>	20
	Acétate de styrallyle	20
	Ethyl-cyclopentylidène-acétate à 1%*	20
	Décanal à 10%*	20
25	Salicylate d'amyle	20
	Cyclosal	20
	HEDIONE <sup>®</sup> 1)	20
	DORICENONE <sup>®</sup> à 1%* <sup>1)</sup>	10
	Aldéhyde anisique	5
30	MAYOL <sup>®</sup> 1)	5
	TOTAL	990

\*dans le phtalate diéthylique

<sup>1)</sup>origine: FIRMENICH SA, Genève

- 7 -

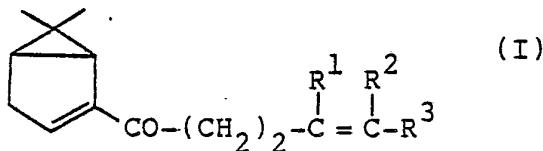
En ajoutant à cette composition de type "fleuri", 10 g (=1%) du composé de formule (I) ( $R_1=R_2=R_3=H$ ), on obtient une nouvelle composition dont le caractère odorant, plus montant et plus riche, présente une nuance verte de type 5 galbanum.

Par l'utilisation, conformément aux Exemples 2 à 5, de l'un des composés homologues de formule (I) mentionnés à l'Exemple 1, on a observé des effets analogues. Ceux-ci étaient cependant moins prononcés dans le cas de l'utilisation du 2-[5-méthyl-hex-4-ène-1-oyle]-6,6-diméthyl-bicyclo 10 [3.1.0]hex-2-ène.



REVENDICATIONS

## 1. Un composé de formule (I)



5 dans laquelle chacun des symboles  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle inférieur contenant 1 à 3 atomes de carbone, de préférence un groupe méthyle.

2. Utilisation d'au moins un des composés de formule (I) suivant la revendication 1, en tant qu'agent parfumant pour la préparation de parfums et produits parfumés.
3. Composition parfumante caractérisée en ce qu'elle contient en tant qu'ingrédient actif au moins un des composés de formule (I) suivant la revendication 1.
4. Un produit parfumé résultant de l'utilisation suivant la revendication 2.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/CH 81/00052

## I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>3</sup>

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

Int.Cl. <sup>3</sup> C 07 C 49/557; C 07 C 45/45; C 11 B 9/00

## II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée <sup>4</sup>

Système de classification	Symboles de classification
Int.Cl. <sup>3</sup>	C 07 C 49/557; C 07 C 45/45; C 11 B 9/00

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>5</sup>

## III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS <sup>14</sup>

Catégorie <sup>6</sup>	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>17</sup>	N° des revendications visées <sup>18</sup>
	FR, A, 2425420, publié le 7 décembre 1979 voir revendications 1,2 et 4,5, Firmenich SA	1-4
	US, A, 4143074, publié le 6 mars 1979 voir colonnes 1,2; colonnes 37-38, composé 10; colonnes 39-40, composé 4; colonnes 41-42, composé 5; exemples 21,23,25,31, K.K. Light et al.	1-4
	FR, A, 2259091, publié le 22 août 1975 revendications 1-5, Firmenich SA correspondant au GB, A, 1435887 (cité dans la demande)	1-4

\* Catégories spéciales de documents cités: <sup>16</sup>

«A» document définissant l'état général de la technique

«E» document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

«L» document cité pour raison spéciale autre que celles qui sont mentionnées dans les autres catégories

«O» document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

«P» document publié avant la date de dépôt international mais à la date de priorité revendiquée ou après celle-ci

«T» document ultérieur publié à la date de dépôt international ou à la date de priorité, ou après, et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

«X» document particulièrement pertinent

## IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <sup>7</sup>

7 juillet 1981

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <sup>8</sup>

16 juillet 1981

Administration chargée de la recherche internationale <sup>1</sup>

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé <sup>10</sup>

G. L. M. KRUYDENBERG

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/CH81/00052**

## **I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER** (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup>

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

**Int.Cl.<sup>3</sup>:** **C 07 C 49/557; C 07 C 45/45; C 11 B 9/00**

## **II. FIELDS SEARCHED**

Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>

Classification System	Classification Symbols
<b>Int.Cl.<sup>3</sup></b>	<b>C 07 C 49/557; C 07 C 45/45; C 11 B 9/00</b>

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup>

## **III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT** <sup>14</sup>

Category *	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>
	FR, A, 2425420, published on 7 December 1979, see claims 1, 2 and 4, 5, Firmenich SA	1 - 4
	US, A, 4143074, published on 6 March 1979, see column 1, 2 column 37 - 38,	1 - 4
	FR, A, 2259091, published on 22 August 1975, claims 1-5, Firmenich SA corresponding to GB, A, 1435887 (cited in the application)	1-4

\* Special categories of cited documents: <sup>16</sup>

"A" document defining the general state of the art

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed

"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance

## **IV. CERTIFICATION**

Date of the Actual Completion of the International Search <sup>19</sup>

7 July 1981 (07.07.81)

Date of Mailing of this International Search Report <sup>20</sup>

16 July 1981(16.07.81)

International Searching Authority <sup>1</sup>

European Patent Office

Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>