CH 656 609 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 656 609 A5

(51) Int. Cl.[4]: C 07 C 33/30
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

(21) Numéro de la demande: 1520/83

(22) Date de dépôt: 21.03.1983

(24) Brevet délivré le: 15.07.1986

(45) Fascicule du brevet publié le: 15.07.1986

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

(72) Inventeur(s):
Giersch, Wolfgang-Klaus, Bernex
Vial, Christian, Le Lignon
Schulte, Karl-Heinrich (-Elte), Onex

(54) Alcool cycloaliphatique et son utilisation à titre d'ingrédient parfumant.

(57) On décrit un alcool cycloaliphatique nouveau, le 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol, ainsi que son utilisation à titre d'ingrédient parfumant et un procédé pour sa préparation. Le pentanol susmentionné possède une odeur fleurie, fraîche et rosée.

REVENDICATIONS

1. 4-(4-Méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol.

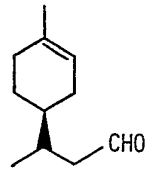
2. Le composé suivant la revendication 1, sous l'une de ses formes optiquement actives.

3. Ingrédient parfumant actif constitué par le composé selon la revendication 1.

4. Composition parfumante comportant le composé selon la revendication 1.

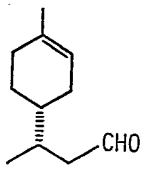
5. Procédé pour la préparation du composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on additionne, suivant une réaction de type Grignard, un halogène de méthyle magnésium au 3-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-butanal, et hydrolyse ensuite le produit d'addition obtenu.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise comme produit de départ le 3-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-butanal sous sa forme optiquement active de formule:



(IIa)

ou



(IIb)

et l'on obtient le d-4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol et le l-4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol, respectivement.

7. Procédé pour la préparation du composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on

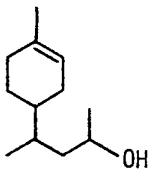
a) traite le limonène au moyen d'une base forte

b) additionne l'acétaldéhyde au mélange réactionnel résultant pour fournir le 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-4-pentène-2-ol, et

c) réduit cet alcool par hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney.

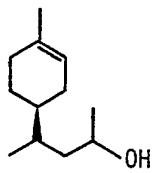
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la base forte est constituée par une solution de butyl-lithium en présence de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine.

La présente invention a trait au domaine de la parfumerie. Elle concerne en particulier un alcool cycloaliphatique nouveau de formule



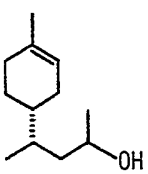
(I)

ou 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol, lequel composé peut bien entendu se présenter sous forme racémique ou sous l'une de ses formes optiquement actives définies par les formules que voici:



(Ia)

et



(Ib)

Le 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol possède une note odorante fraîche, rosée qui s'apparente en quelque sorte à celle du citronellol. Son odeur entre donc dans la catégorie des notes fleuries. Doté de très bonne ténacité, il sert précisément à renforcer la note de fond fleurie des compositions dans lesquelles il est incorporé; son emploi est donc très général.

La présente invention a pour objet une composition parfumante contenant en tant qu'ingrédient parfumant actif le 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol.

Elle concerne en outre un parfum ou un produit parfumé contenant ledit pentanol à titre d'ingrédient parfumant actif. L'invention est définie comme indiqué aux revendications.

Le 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol peut être utilisé dans les parfums, bases parfumantes et concentrés, ainsi que dans des reconstitutions d'essences naturelles.

Il peut servir en outre au parfumage d'articles divers, parmi lesquels on peut énumérer les articles cosmétiques, tels les crèmes de beauté, les savons de toilette, les rouges à lèvres ou les shampoings par exemple, et les articles fonctionnels, tels les détergents, les adoucisseurs textiles ou les assainisseurs d'air ambiant. Bien qu'il puisse être incorporé dans lesdits produits à l'état isolé, il est généralement utilisé en mélange avec d'autres ingrédients parfumants, des solvants, diluants ou supports.

Les proportions dans lesquelles le produit de l'invention sert à produire les effets parfumants recherchés varient dans une gamme de valeurs assez étendue. Comme souvent en pareil cas, l'homme de l'art sait par expérience que de telles concentrations peuvent varier en fonction des effets spécifiques recherchés ainsi qu'en fonction de la nature des coïngrédients présents dans une composition donnée et de la nature du produit à parfumer.

Des concentrations de l'ordre de 5-10% en poids par rapport au poids de la composition dans laquelle il est incorporé peuvent être employées dans bon nombre de cas. Ces valeurs peuvent être inférieures, par exemple de l'ordre de 0,5-1% lors du parfumage d'articles tels les savons ou les cosmétiques.

Comme indiqué plus haut, le 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol est un composé nouveau qui peut être obtenu par un procédé qui consiste en l'addition du type de Grignard d'un halogénure de méthyl-magnésium au 3-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-butanal, suivie de l'hydrolyse du produit d'addition obtenu.

Le 3-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-butanal, utilisé comme produit de départ dans le procédé susmentionné, est un produit commercial qui peut être obtenu par hydroformylation du limonène suivant le brevet US N° 2,584,539. Un tel procédé peut s'appliquer à l'une quelconque des formes isomériques du limonène et fournir donc un butanal optiquement actif, ce qui entraînera la formation d'un produit final (I) également actif, ou un butanal racémique, et l'on obtiendra le 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol racémique.

Alternativement, le pentanol de l'invention est obtenu par un procédé qui consiste en:

a) le traitement du limonène au moyen d'une base forte,

b) l'addition d'acétaldéhyde au mélange réactionnel résultant pour fournir le 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-4-pentène-2-ol, et

c) la réduction de cet alcool par hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney.

Les étapes a et b dudit procédé peuvent être effectuées suivant la méthode décrite par R.J. Crawford *et al.* dans «J. Amer. Chem. Soc.», *94*, 4298 (1972), tandis que l'hydrogénation catalytique procède selon les techniques usuelles.

L'invention sera illustrée par les exemples qui suivent (températures en degrés centigrades).

Exemple 1:

Préparation de 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol

5 g de 3-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-butanal dissous dans l'éther diéthylique ont été ajoutés sous atmosphère d'argon et agitation à un mélange d'iodure de méthyl-magnésium préparé à partir de 5,5 g d'iodure de méthyle et 1 g de magnésium en copeaux.

Une fois l'addition terminée, on a porté le mélange à reflux et le tout a ensuite été versé dans une solution glacée de chlorure d'ammonium. Après lavage à l'eau jusqu'à neutralité, séparation et séchage sur du Na_2SO_4 de la phase organique on a évaporé celle-ci et distillé le résidu dans un four à boules (température: 130°/26,6 Pa). On a ainsi obtenu 4,7 g (rendement: 85%) du pentanol désiré dont les caractéristiques étaient les suivantes:

IR: 3330, 2960, 2920, 1460, 1380, 1160 et 1130 cm^{-1};

RMN (60 MHz; $CDCl_3$): 0,89 (3H); 1,18 et 1,20 (3H); 1,65 (3H); 3,9 (1H); 5,4 (1H) δ ppm;

SM: M^+ = 182 (2); m/e: 164 (10), 149 (53), 135 (9), 121 (52), 107 (38), 95 (85), 94 (100), 93 (86), 79 (65), 67 (61), 55 (71), 41 (65).

Exemple 2:

Préparation de 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol

a) 116 g (1 M) de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) ont été ajoutés goutte à goutte en 45 min à une solution de 457 g (1 M) de butyl-lithium à 14% dans l'hexane maintenue à 21-28° par refroidissement extérieur. Le mélange a été ensuite maintenu sous agitation à température ambiante pendant 1 h, puis 272 g (2 M) de d-limonène y ont été ajoutés ($[\alpha]_D^{20}$ = + 117,6°; 1,13% $CHCl_3$) et la couleur du mélange passe ainsi du jaune-orange au rouge-brun. Après avoir été laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit, le mélange réactionnel a été refroidi à −50° à l'aide d'un bain de CO_2 et acétone. A cette température, on a ajouté goutte à goutte 66 g (1,5 M) d'aldéhyde acétique fraîchement distillé, puis, une fois l'addition terminée, on a laissé remonter la température jsuqu'à la valeur ambiante et le tout a été versé sur de la glace. On a ensuite extrait avec deux fractions d'éther diéthylique, on a lavé les extraits organiques combinés avec une solution de HCl à 10% (3 ×), une solution aqueuse saturée de $NaHCO_3$ (2 ×) et enfin une solution aqueuse saturée de NaCl jusqu'à neutralité. Après séchage sur Na_2SO_4, concentration et distillation sur une colonne Vigreux de 30 cm de longueur, on a obtenu 66,3 g (rendement: 36,8%) de 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-4-pentène-2-ol.

d_4^{20} = 0,9343; n_D^{20} = 1,4928; $[\alpha]_D^{20}$ = + 91° (1,35%, $CHCl_3$);

IR (film): 3390, 2950, 1640, 1450, 1440, 1370, 1120, 1080, 890 et 790 cm^{-1};

SM: M^+ = 180 (2); m/e: 162 (15), 147 (28), 133 (11), 119 (30), 105 (32), 93 (68), 79 (40), 68 (100), 53 (19), 45 (59);

RMN (60 MHz, $CDCl_3$): 1,19 (3H); 1,65 (3H), 3,90 (1H); 4,89 (2H) δ ppm.

b) 7,0 g (38,8 mM) du produit obtenu sous lettre a ci-dessus, dissous dans 70 ml d'éthanol anhydre, ont été hydrogénés à 20° et pression ordinaire en présence de 300 mg de nickel de Raney. Après absorption de la quantité théorique d'hydrogène, on a filtré le mélange de réaction sur CELITE et le filtrat clair a été concentré et distillé sous vide à l'aide d'une colonne Fischer. Eb. 64-66°/1,33 Pa. On a ainsi obtenu 5,9 g de l'alcool désiré (rendement: 84,3%). $[\alpha]_D^{20}$ + 66,6° (1,05%, $CHCl_3$).

Les caractères analytiques IR, RMN et SM étaient en tous points identiques à ceux observés pour le produit obtenu selon l'exemple 1.

Les procédés décrits aux exemples 1 et 2 ci-dessus peuvent s'appliquer indifféremment aux antipodes optiquement actifs des produits de départ et aux produits racémiques pour fournir respectivement un pentanol optiquement actif ou un racémate.

Exemple 3:

Utilisation de 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol

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

Salicylate de benzyle	150
Musc cétone	120
Hydroxycitronellal[1]	100
Iso-méthyl-ionone[2]	100
Phényléthylalcool	70
Acétate de linalyle	60
Essence de jasmin abs. synth.	60
Essence d'ylang-ylang	30
Essence de santal oriental	30
Eugénol	30
Jasmonacétal	30
Absolu rose de mai synth.	20
Essence de bergamote synth.	30
Ald. undécylénique 10%*	15
Acétate de vétivéryle	15
Isoeugénol	15
Terpinéol	15
Musc ambrette	10
Acétate de styrallyle	10
Musc synth.	5
Ambre synth.	5
Total	920

* Dans le phtalate diéthylique.

[1] CYCLOSIA®, Base, origine: FIRMENICH S.A., Genève.

[2] IRALIA®, origine: FIRMENICH S.A., Genève.

Lorsqu'on ajoute à 92 g de cette composition 8 g de 4-(4-méthyl-3-cyclohexène-1-yle)-2-pentanol, l'on obtient une nouvelle composition dont le caractère devient plus riche, plus profond et surtout plus tenace sur la peau. La note rosée est distincte et plus soutenue que dans la composition de base. L'adjonction renforce donc le caractère conféré par l'absolu de rose de mai.