

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/050537 A1

(43) Date de la publication internationale
11 avril 2013 (11.04.2013)

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 45/64 (2006.01) C07C 47/575 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/069732

(22) Date de dépôt international :
5 octobre 2012 (05.10.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1159007 6 octobre 2011 (06.10.2011) FR

(71) Déposant : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40 rue de
la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs : GAREL, Laurent; 16 rue des Tuiliers, F-
69003 Lyon (FR). VIBERT, Martine; 27 rue Barrême, F-
69006 Lyon (FR). COCHENNEC, Corine; 8 rue Victor
Mollard, F-38500 Voiron (FR). METZ, François; 28 bis
rue du Marjolet, F-69540 Irigny (FR).

(74) Mandataires : BLOT, Philippe et al.; Cabinet Lavoix, 2,
place d'Estienne d'Orves, F-75009 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

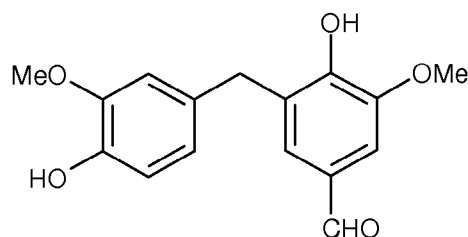
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

(54) Title : METHOD FOR PREPARING A VANILLIN DERIVATIVE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN DÉRIVÉ DE VANILLINE



(I)

(57) Abstract : The present invention relates to a method for preparing a compound of formula (I), comprising the reaction of vanillin and vanillyl alcohol in the presence of a base.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un composé de formule (I) comprenant la réaction de la vanilline et l'alcool vanillique en présence d'une base.



WO 2013/050537 A1

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN DÉRIVÉ DE VANILLINE

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un dérivé de vanilline, de type dimère, nommé 3-(4-hydroxy-3-méthoxybenzyl)-4-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde.

La vanilline est un produit largement utilisé dans de nombreux domaines d'application en tant qu'arôme et/ou parfum.

Ainsi, la vanilline se trouve abondamment consommée dans l'industrie alimentaire et animale mais elle a aussi des applications dans d'autres domaines tels que par exemple, la pharmacie ou la parfumerie.

Les procédés actuellement utilisés pour préparer la vanilline peuvent conduire à des sous-produits à l'état de traces, parmi lesquelles notamment le 3-(4-hydroxy-3-méthoxybenzyl)-4-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde.

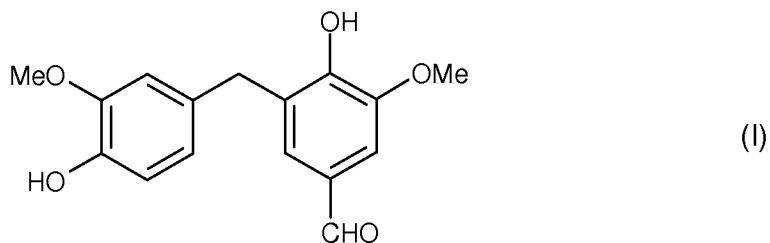
Or, ce sous-produit de formule 3-(4-hydroxy-3-méthoxybenzyl)-4-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde présente des propriétés sensorielles intéressantes.

Toutefois, il n'existe pas à ce jour de procédé de préparation du 3-(4-hydroxy-3-méthoxybenzyl)-4-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde en tant que tel avec un rendement satisfaisant.

La présente invention a pour but de fournir un nouveau procédé de préparation du 3-(4-hydroxy-3-méthoxybenzyl)-4-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde.

La présente invention a pour but de fournir un procédé permettant d'obtenir le 3-(4-hydroxy-3-méthoxybenzyl)-4-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde avec un rendement satisfaisant.

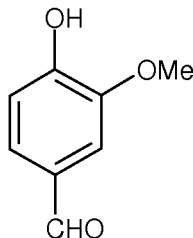
Ainsi, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un composé de formule (I) suivante :



comprenant la réaction de la vanilline et l'alcool vanillique en présence d'une base.

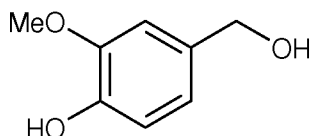
La vanilline ou 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde est une molécule bien connue de l'état de la technique répondant à la formule suivante :

5



L'alcool vanillique ou alcool 4-hydroxy-3-méthoxybenzylique est une molécule bien connue de l'état de la technique répondant à la formule suivante :

10



15

La présente invention est basée sur une réaction d'addition de l'alcool vanillique (VOH) sur la vanilline (VA) en présence d'une base.

Il a été constaté de façon surprenante que la fonction aldéhyde de la vanilline reste inchangée. Dans le cadre du procédé de l'invention, cette fonction ne réagit pas avec la fonction alcool de l'alcool vanillique.

20

Selon un mode de réalisation, la base est choisie dans le groupe constitué par les bases minérales, les bases organiques, les bases hétérogènes minérales et leurs mélanges.

25

A titre de bases organiques, on peut notamment citer les amines tertiaires, par exemple la triméthylamine, la triéthylamine, la tripropylamine, la tributylamine, la N,N-diisopropyléthylamine, la N-méthylmorpholine, la N-éthylmorpholine, la N-propylmorpholine et la 1-méthylpyrrolidone. On peut encore utiliser des bases anioniques azotées, par exemple les sels, notamment alcalins ou alcalino-terreux, d'amines, silylées ou non, ainsi que des silylamines. Les disilylamines salifiées et notamment les sels, en particulier alcalins ou alcalino-terreux, de l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) sont également appropriés.

30

A titre de bases hétérogènes minérales, on peut notamment citer en particulier le dioxyde de magnésium MgO₂.

De préférence, l'étape de réaction du procédé est effectuée en présence d'une base minérale.

35

Selon un mode de réalisation, la base est choisie dans le groupe constitué des hydroxydes de métaux alcalins, des hydroxydes de métaux alcalino-terreux, des bicarbonates de métaux alcalins, des bicarbonates de métaux alcalino-terreux, des

hydrogénocarbonates de métaux alcalins, des hydrogénocarbonates de métaux alcalino-terreux, des phosphates de métaux alcalins, des phosphates de métaux alcalino-terreux, des hydrogénophosphates de métaux alcalins, des hydrogénophosphates de métaux alcalino-terreux, et leurs mélanges.

5 A titre de bases minérales préférées, on peut citer LiOH, CsOH, NaOH, KOH, Na₂CO₃ ou NaHCO₃. Préférentiellement, on utilise Na₂CO₃ à titre de base.

Selon le procédé de l'invention, l'étape de réaction susmentionnée peut être effectuée en présence d'un solvant.

10 A titre de solvant, on peut citer les solvants aqueux et organiques, et leurs mélanges.

De préférence, le procédé de l'invention est effectué en milieu aqueux : le procédé selon la présente invention est effectué de préférence en présence d'eau à titre de solvant.

15 Dans le cadre du procédé de l'invention, lorsque la base utilisée est une base organique, la réaction est effectuée en présence d'un solvant organique. On choisit un solvant qui soit inerte dans les conditions réactionnelles. Ledit solvant est par exemple choisi parmi les solvants organiques apolaires tels que les hydrocarbures aliphatiques (préférentiellement les alcanes de formule C_nH_{2n+2} avec n= 6 à 14), les hydrocarbures cycloaliphatiques tel que le cyclohexane, les hydrocarbures aromatiques (préférentiellement le benzène, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène, les diéthylbenzènes, les triméthylbenzènes, le cumène), les hydrocarbures halogénés aliphatiques ou aromatiques, en particulier les hydrocarbures perchlorés (préférentiellement le trichlorométhane, le tétrachlorométhane) et les hydrocarbures partiellement chlorés (tels que dichlorométhane, tétrachloroéthane, 20 monochlorobenzène, les dichlorobenzènes). Ledit solvant organique est encore avantageusement choisi parmi les solvants organiques aprotiques polaires, par exemple le diméthylformamide le diméthylacétamide. Il peut encore être très préférentiellement choisi parmi les solvants protiques polaires tels que les alcools, en particulier l'éthanol.

30 Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention est effectué en milieu biphasique, c'est-à-dire en présence d'eau et d'un solvant organique, préférentiellement d'un solvant organique non soluble. Selon ce mode de réalisation, le rapport entre le volume de solvant organique et le volume d'eau est compris de 0,1 à 10, et de préférence de 0,5 à 1,5.

35 La réaction du procédé de l'invention est effectuée à une température comprise de 0°C à 100°C, de préférence de 30°C à 80°C.

De préférence, dans le cadre de la présente invention, la réaction est effectuée à un pH compris de 7 à 14, de préférence de 8 à 10.

La présente invention concerne également un procédé de préparation tel que défini ci-dessus, dans lequel le rapport entre le nombre de moles de vanilline et le nombre de moles d'alcool vanillique ($[VA/VOH]_{mol}$) est compris de 0,5 à 20, de préférence de 1 à 15, préférentiellement de 2 à 5, et notamment de 3 à 5.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, le rapport entre le nombre de moles de base et la somme du nombre de moles de vanilline et du nombre de moles d'alcool vanillique est compris de 0,1 à 10, de préférence de 0,5 à 6, et préférentiellement de 0,7 à 2. Préférentiellement, ce ratio est voisin de 1 et très préférentiellement égal à 1.

Selon un mode de réalisation, dans le cadre du procédé de l'invention, lorsque la réaction est effectuée en présence d'eau, le rapport entre la masse de vanilline et d'alcool vanillique et la masse d'eau est compris de 0,05 à 0,5, de préférence de 0,1 à 0,3.

Le procédé de l'invention consiste en une réaction entre la vanilline et l'alcool vanillique en présence d'une base. Ces différents réactifs, à savoir la vanilline, l'alcool vanillique et la base peuvent être mis en présence par tout moyen connu de l'homme du métier.

De même, ces réactifs peuvent être introduits dans un ordre quelconque.

Le solvant peut également être introduit dans un ordre quelconque par rapport aux réactifs.

Les réactifs ainsi que le solvant peuvent également être introduits en une fois ou en plusieurs fois, c'est-à-dire de façon fractionnée.

Selon un mode de réalisation, on peut ajouter le solvant, notamment l'eau, à un mélange comprenant la base et la vanilline puis ajouter par la suite l'alcool.

Selon un autre mode de réalisation, on peut ajouter la base en plusieurs fois. Par exemple, on peut ajouter le solvant, notamment l'eau, à un mélange comprenant la base et la vanilline puis ajouter par la suite, de façon simultanée, l'alcool et la base.

A l'issue du procédé de l'invention, on obtient une solution liquide comprenant le 3-(4-hydroxy-3-méthoxybenzyl)-4-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde.

Ce composé peut ensuite être soumis à des étapes ultérieures classiques de séparation, notamment par distillation.

Le composé obtenu par le procédé de l'invention est avantageusement utilisé dans des compositions alimentaires, c'est-à-dire des compositions destinées à être consommées par l'homme.

Il présente un effet de rondeur en bouche et un tel effet est recherché de manière à pallier le caractère insipide de nombreux produits alimentaires présentant de faibles taux de matières grasses et de sucres. Cet effet de rondeur en bouche procure au consommateur une sensation agréable en bouche, notamment par un caractère crémeux, un caractère de matières grasses du lait et/ou un caractère sucré.

Il peut par exemple être utilisé dans une combinaison d'arômes, en particulier d'arômes alimentaires, comprenant des composés tels que la vanilline ou l'éthylvanilline. Le composé obtenu selon le procédé de l'invention est avantageusement incorporé dans des compositions alimentaires se présentant sous forme liquide, notamment les boissons, le lait et les soupes, sous forme semi-solide ou solide, notamment les yaourts, les margarines, les desserts instantanés et les crèmes glacées, les biscuits et gâteaux, la confiserie et la chocolaterie.

Ainsi, le 3-(4-hydroxy-3-méthoxybenzyl)-4-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde est avantageusement utilisé pour conférer ou renforcer certaines sensations de goût.

On donne ci-après des exemples illustrant la présente invention, sans caractère limitatif.

EXEMPLES

Dans les exemples, les pourcentages mentionnés sont exprimés en poids.

Les réactifs utilisés, à savoir la vanilline, l'alcool vanillique et le carbonate de sodium Na_2CO_3 sont introduits de façon simultanée.

Les réactions sont effectuées en présence d'eau.

Les tableaux ci-dessous indiquent les conditions opératoires mises en œuvre ainsi que les quantités des différents réactifs engagées.

	VA (mmol)	VOH (mmol)	ratio molaire VA/VOH	base Na ₂ CO ₃ (mmol)	T (°C)	base (mmol) / VA + VOH (mmol)	1 (mmol)
Ex.1	6,71	5,19	1,29	12,29	35	1,03	0,89
Ex.2	12,10	5,10	2,37	17,08	40	0,99	1,19

	VA (g)	VOH (g)	eau (g)	VA (g) + VOH (g) / eau (g)	TT VA (%)	TT VOH (%)	RT 1 (%)
Ex.1	1,02	0,8	20,39	0,09	20	89	66
Ex.2	1,84	0,78	21,00	0,12	13	62	76

VA : vanilline

VOH : alcool vanillique

5

1 : 3-(4-hydroxy-3-méthoxybenzyl)-4-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde

TT : taux de transformation (représente la quantité de réactif transformé par rapport à la quantité de réactif introduit)

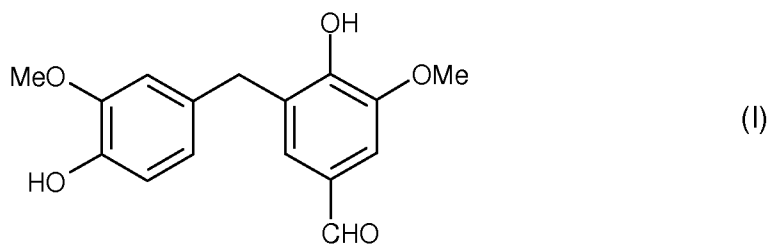
RT : rendement (rapport entre le nombre de moles de composé 1 obtenu et le nombre de moles de vanilline transformée)

10

Ainsi, le procédé de l'invention permet d'obtenir le composé 3-(4-hydroxy-3-méthoxybenzyl)-4-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde avec un rendement très satisfaisant.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) suivante :



10
comprenant la réaction de la vanilline et l'alcool vanillique en présence d'une base.

15
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la base est choisie dans le groupe constitué des bases minérales, des bases organiques, des bases hétérogènes minérales et de leurs mélanges.

20
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la base est choisie dans le groupe constitué des hydroxydes de métaux alcalins, des hydroxydes de métaux alcalino-terreux, des bicarbonates de métaux alcalins, des bicarbonates de métaux alcalino-terreux, des hydrogencarbonates de métaux alcalins, des hydrogencarbonates de métaux alcalino-terreux, des phosphates de métaux alcalins, des phosphates de métaux alcalino-terreux, des hydrogénophosphates de métaux alcalins, des hydrogénophosphates de métaux alcalino-terreux, et de leurs mélanges.

25
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la réaction est effectuée en présence d'un solvant.

30
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le solvant est choisi parmi les solvants aqueux et organiques, et leurs mélanges.

35
6. Procédé selon la revendication 4 ou la revendication 5, dans lequel le solvant est l'eau.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la réaction est effectuée à une température comprise de 0°C à 100°C.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la réaction est effectuée à un pH compris de 7 à 14.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le rapport entre le nombre de moles de vanilline et le nombre de moles d'alcool vanillique est compris de 0,5 à 20.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le rapport entre le nombre de moles de base et la somme du nombre de moles de vanilline et du nombre de moles d'alcool vanillique est compris de 0,1 à 10.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, dans lequel le rapport entre la masse de vanilline et d'alcool vanillique et la masse d'eau est compris de 0,05 à 0,5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/069732A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C45/64 C07C47/575
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hui Xu ET AL: "Reactivity of Lignin Diphenylmethane Model Dimers I. Nitrobenzene Oxidation", Holzforschung, 1 January 1998 (1998-01-01), pages 51-56, XP055026616, Retrieved from the Internet: URL: http://www.degruyter.com/view/j/hfsg.1998.52.issue-1/hfsg.1998.52.1.51/hfsg.1998.52.1.51.xml?format=INT [retrieved on 2012-05-09] page 52; compound 7 page 53; figure 4 ----- -/--	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published 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; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2013

Date of mailing of the international search report

30/01/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bedel, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/069732

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BERND SCHWARZ ET AL: "Identification of Novel Orosensory Active Molecules in Cured Vanilla Beans (<i>Vanilla planifolia</i>)", JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, vol. 57, no. 9, 13 May 2009 (2009-05-13), pages 3729-3737, XP055026540, ISSN: 0021-8561, DOI: 10.1021/jf900086m figure 3; compound 8 -----	1-11
A	WO 96/37452 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; MOREAU CLAUDE [FR]; RAZIGADE TROUSSELIER SY) 28 November 1996 (1996-11-28) page 21; example 17 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/069732

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9637452	A1	28-11-1996	CN 1152300 A 18-06-1997
			DE 69622343 D1 22-08-2002
			DE 69622343 T2 23-01-2003
			EP 0773918 A1 21-05-1997
			ES 2176460 T3 01-12-2002
			FR 2734564 A1 29-11-1996
			JP 3825474 B2 27-09-2006
			JP H10503528 A 31-03-1998
			NO 964257 A 21-01-1997
			RU 2169135 C2 20-06-2001
			US 5811587 A 22-09-1998
			WO 9637452 A1 28-11-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/069732

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C45/64 C07C47/575 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	Hui Xu ET AL: "Reactivity of Lignin Diphenylmethane Model Dimers I. Nitrobenzene Oxidation", Holzforschung, 1 janvier 1998 (1998-01-01), pages 51-56, XP055026616, Extrait de l'Internet: URL: http://www.degruyter.com/view/j/hfsg.1998.52.issue-1/hfsg.1998.52.1.51/hfsg.1998.52.1.51.xml?format=INT [extrait le 2012-05-09] page 52; composé 7 page 53; figure 4	1-11
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> ----- -/-- </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"><input checked="" type="checkbox"/></div> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"><input checked="" type="checkbox"/></div> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "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 postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité 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; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
17 janvier 2013	30/01/2013	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bedel, Christian	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	BERND SCHWARZ ET AL: "Identification of Novel Orosensory Active Molecules in Cured Vanilla Beans (Vanilla planifolia)", JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, vol. 57, no. 9, 13 mai 2009 (2009-05-13), pages 3729-3737, XP055026540, ISSN: 0021-8561, DOI: 10.1021/jf900086m figure 3; composé 8 -----	1-11
A	WO 96/37452 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; MOREAU CLAUDE [FR]; RAZIGADE TROUSSELIER SY) 28 novembre 1996 (1996-11-28) page 21; exemple 17 -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/069732

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9637452	A1	28-11-1996	CN 1152300 A 18-06-1997
			DE 69622343 D1 22-08-2002
			DE 69622343 T2 23-01-2003
			EP 0773918 A1 21-05-1997
			ES 2176460 T3 01-12-2002
			FR 2734564 A1 29-11-1996
			JP 3825474 B2 27-09-2006
			JP H10503528 A 31-03-1998
			NO 964257 A 21-01-1997
			RU 2169135 C2 20-06-2001
			US 5811587 A 22-09-1998
			WO 9637452 A1 28-11-1996
