

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 01027

(54)

Nouveau 3-benzyl-butanol et dérivés et leur utilisation comme parfums.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 47/228; A 61 K 7/46;
C 07 C 33/20 // 29/14; 45/75

(22)

Date de dépôt..... 22 janvier 1982.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : RFA, 31 janvier 1981, n° P 31 03 268.0.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 6-8-1982.

(71)

Déposant : Société dite : RUHRCHEMIE AG, résidant en RFA.

(72)

Invention de : Wolfgang Bernhagen, Jürgen Weber et Helmut Springer.

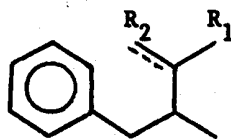
(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

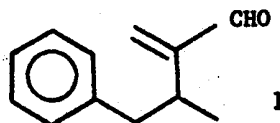
La présente invention a pour objet un nouveau 3-benzylbutanal et ses dérivés d'hydrogénation répondant à la formule générale



dans laquelle

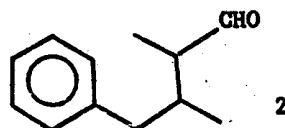
- 5 R_1 est un groupe CHO ou CH_2OH ,
 R_2 est un groupe CH_2 ou CH_3 et
la liaison en trait interrompu est une deuxième liaison facultative,
avec la condition supplémentaire que R_2 est un groupe CH_3 si R_1 est
un groupe CH_2OH .

- 10 Les nouveaux composés de l'invention sont donc le
2-méthylène-3-benzyl-butanal (formule 1)

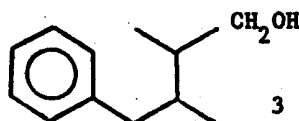


le 2-méthyl-3-benzyl-butanal (formule 2)

15



et le 2-méthyl-3-benzyl-1-butanol (formule 3)

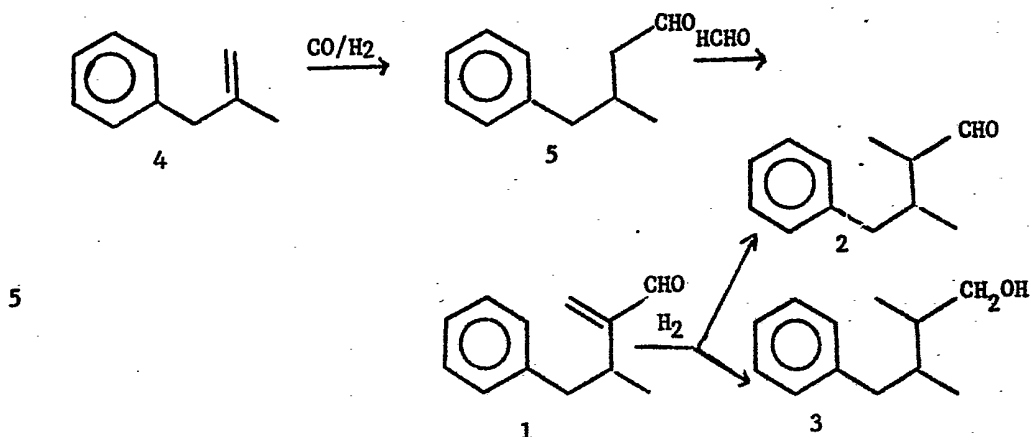


20

Ces composés ont des applications comme parfums.

La préparation des nouveaux composés s'effectue par
hydroformylation du 2-méthyl-3-phényl-1-propène (formule 4) avec
formation du 3-benzylbutanal (formule 5) intermédiaire. La réaction
ultérieure avec le formaldéhyde donne le composé 1. Les composés 2
25 et 3 peuvent être préparés à partir du composé 1 par hydrogénation.

Le schéma réactionnel suivant illustre la synthèse



Les conditions de réaction dans lesquelles s'effectue l'hydroformylation - donc la réaction du propène substitué avec l'hydrogène et le monoxyde de carbone - peuvent varier entre de larges limites. La température de réaction est en général comprise entre 80 et 150°C, elle est de préférence de 100 - 120°C, la pression entre 150 et 300 bars, de préférence à 250 - 290 bars. On utilise comme catalyseur d'hydroformylation le cobalt, mais en particulier le rhodium. On ajoute les catalyseurs au mélange de réaction sous forme des métaux ou de composés métalliques. Il est particulièrement avantageux de choisir des composés qui sont solubles dans les milieux de réaction, comme par exemple les sels d'acides carboxyliques supérieurs. Selon un mode de mise en oeuvre préféré de l'hydroformylation, on opère en présence de composés qui forment des complexes avec les métaux-carbonyles se formant dans les conditions de réaction. Des composés complexants de ce type sont, par exemple, les trialkyl- ou triarylphosphines. On les utilise avantageusement en excès, c'est-à-dire en quantité qui dépasse celle nécessaire pour la formation du complexe. Il s'est révélé avantageux d'utiliser un excès de 20 à 30 fois molaire.

Le produit d'hydroformylation est isolé du mélange réactionnel de manière connue, par exemple par distillation après séparation du catalyseur. Sans effectuer d'opérations de purification particulières, on fait ensuite réagir le 3-benzylbutanal avec le formaldéhyde ou une substance produisant du formaldéhyde comme, par

exemple, le paraformaldéhyde, en présence de quantités catalytiques d'une amine secondaire. Il se forme le 2-méthylène-3-benzyl-butanal (formule 1). Le rapport molaire du catalyseur au 3-benzylbutanal est de 0,025 - 0,050 pour 1, on utilise de préférence la di-n-butylamine
5 comme catalyseur, la réaction est effectuée sous pression normale à 90 - 100°C.

L'hydrogénation du composé méthylé 1 s'effectue de manière connue par l'hydrogène en présence de catalyseurs appropriés. Selon les conditions d'hydrogénation, on obtient, soit l'aldéhyde
10 saturé, le 2-méthyl-3-benzylbutanal (formule 2), soit l'alcool saturé, le 2-méthyl-3-benzyl-1-butanol (formule 3).

Les catalyseurs aux métaux nobles, en particulier les catalyseurs au palladium, sont appropriés pour la préparation de l'aldéhyde saturé (formule 2). On les utilise sous forme de catalyseurs
15 sur support, par exemple en quantités de 0,1 à 2 % en poids, de préférence d'environ 1 % en poids, par rapport à l'aldéhyde insaturé, avec le charbon actif ou l'oxyde d'aluminium comme support. La réaction se déroule à des températures de 80 - 130°C, de préférence à 90 - 110°C et sous une pression d'hydrogène de 1 - 30 bars.

Pour l'obtention de l'alcool saturé (formule 3), on
20 hydrogène catalytiquement l'aldéhyde insaturé de manière également connue, l'hydrogène étant fixé selon une réaction à un ou deux stades. Dans l'hydrogénation en un stade, on fait réagir simultanément le groupe carbonyle et la double liaison avec l'hydrogène et on obtient
25 directement l'alcool saturé à partir de l'aldéhyde insaturé. Dans le cas de cette forme d'hydrogénation, on opère avantageusement en phase liquide en présence d'un agent diluant, par exemple le cyclohexane ou d'autres hydrocarbures ou en présence de monoalcools, par exemple 2-éthylhexanol, ou du produit final lui-même. On utilise avantageuse-
30 ment comme catalyseurs des catalyseurs au nickel ayant une teneur en nickel de 20 à 100 % en poids, par rapport aux catalyseurs. On considère de préférence comme supports la terre d'infusoires ou l'oxyde d'aluminium. On opère habituellement dans un domaine de températures de 90 - 160°C et sous des pressions de 50 - 150 bars. Selon la
35 teneur en nickel, on utilise 2 - 15 % en poids de catalyseur, par rapport à l'aldéhyde insaturé.

Dans le cas de l'hydrogénation en deux stades, après l'hydrogénation partielle en aldéhyde saturé décrite plus haut, on

remplace le catalyseur au métal noble par un catalyseur au nickel. Dans l'hydrogénation de l'aldéhyde saturé en alcool, la présence d'un solvant n'est pas nécessaire pour l'obtention d'un bon résultat d'hydrogénation. Selon la teneur en nickel, on utilise 2 - 15 % en 5 poids de catalyseur, par rapport à l'aldéhyde saturé. L'hydrogénation est effectuée, selon l'activité du catalyseur, à des températures de 90 - 160°C et sous une pression d'hydrogène de 50 - 150 bars.

La purification des produits d'hydrogénation s'effectue par distillation fractionnée.

10 Les nouveaux composés sont des liquides limpides d'odeur agréable ; on a rassemblé dans le tableau ci-dessous quelques propriétés physiques des composés de l'invention.

15		Point d'ébullition °C/7 mbars	Densité d_{4}^{20}	Indice de réfraction n_D^{20}
	2-méthylène-3-benzyl-butanal	113	0,982	1,525
	2-méthyl-3-benzyl-butanal	123	0,967	1,508
20	2-méthyl-3-benzyl-1-butanol	128	0,969	1,516

Les composés selon l'invention trouvent des applications surtout comme parfums. Ils se caractérisent par des notes odorantes particulièrement intenses et persistantes de qualité et de plénitude 25 odorantes élevées.

On a déjà décrit dans la littérature quelques composés de structure semblable comme parfums. Ainsi, selon Arctander (Perfume and Flavor Chemicals, Montclair 1969, Monographies 2172 et 2173), le 2-méthyl-4-phényl-butanal et le 3-méthyl-2-phényl-butanal possèdent 30 une odeur fleurie, fruitée verte. Le 3-méthyl-4-phényl-valéraldéhyde (Monographie 2204) a également une tendance parfumée dans la même direction.

Mais ces composés, en raison des procédés de préparation coûteux, ne pouvaient pas trouver un domaine d'application 35 important comme parfums.

Les nouveaux composés ne présentent pas cette lacune.

Un autre avantage des nouveaux composés est leur bonne

aptitude à se combiner en nouvelles nuances odorantes et leur particulière persistance.

Les composés selon l'invention peuvent être mélangés avec d'autres parfums dans les proportions les plus diverses pour donner des compositions odorantes. Mais, en général, la proportion des nouveaux parfums dans les compositions odorantes se situe entre 1 et 50 % en poids, par rapport à la composition totale. Ces compositions peuvent servir directement comme parfums, ou bien aussi parfumer des cosmétiques, tels que crèmes, lotions, eaux parfumées, aérosols, savons de toilette.

Les compositions peuvent aussi être ajoutées à des produits techniques tels qu'agents de lavage et de nettoyage, agents désinfectants, agents de traitement des textiles, etc., pour améliorer leur odeur.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1

2-méthylène-3-benzyl-butanal

Dans un autoclave en acier, on effectue de manière connue l'hydroformylation de 2000 g d'un mélange d'oléfines consistant en 90,2 % de 2-méthyl-3-phényl-1-propène et 9,8 % de β,β -diméthylstyrène à une température de 100°C et sous une pression de 270 bars avec le rhodium à une concentration de 0,01 % en poids (par rapport à l'oléfine utilisée) comme catalyseur et la triphénylphosphine (rapport molaire : Rh : P=1 : 30) comme agent complexant. D'après l'analyse par chromatographie gazeuse, le mélange de réaction débarrassé du catalyseur a la composition suivante :

	2-méthyl-3-phényl-1-propène	1,9 %
	β,β -diméthylstyrène	8,9 %
30	3-méthyl-2-phényl-butanal	1,2 %
	3-benzyl-butanal	85,0 %
	autres composants	3,0 %

A 1500 g de ce produit d'hydroformylation dans un ballon à fond rond de 6 l, on ajoute 693 g de formaldéhyde en solution aqueuse à 37 % et 47 g de di-n-butylamine et on chauffe au reflux pendant 2 heures. On traite par distillation fractionnée le produit de réaction brut consistant pour 85 % en 2-méthylène-3-benzyl-butanal.

On obtient une fraction principale bouillant à 113°C/7 mbars, avec 984 g de 2-méthylène-3-benzyl-butanal à 99,5 % ($d_4^{20} = 0,982$; $n_D^{20} = 1,525$).

Exemple 2

2-méthyl-3-benzyl-butanal

- 5 On hydrogène partiellement 500 g de 2-méthylène-3-benzyl-butanal dans un autoclave en acier en présence de 5 g de catalyseur à 5 % de palladium sur charbon actif sous 20 bars et à 100°C. Il se forme le 2-méthyl-3-benzyl-butanal (E 123°C/7mbars ; $d_4^{20} = 0,967$; $n_D^{20} = 1,508$), avec un rendement de 97 %.

10 Exemple 3

2-méthyl-3-benzyl-1-butanol

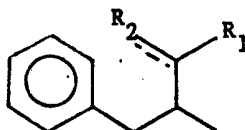
- On mélange 500 g de 2-méthylène-3-benzyl-butanal avec 500 g de cyclohexane et on hydrogène dans un autoclave en acier en présence d'un catalyseur au nickel sur support (environ 57 % en poids de Ni sur terre d'infusoires) à 100°C et sous 80 bars. On obtient le 2-méthyl-3-benzyl-1-butanol avec un rendement de 92 % (E 128°C/7 mbars ; $d_4^{20} = 0,969$; $n_D^{20} = 1,516$).

- Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écarter du cadre et de l'esprit de l'invention.

REVENDICATIONS

1 - Nouveau 3-benzylbutanal et ses dérivés d'hydrogénéation, caractérisé en ce qu'ils répondent à la formule générale

5



dans laquelle :

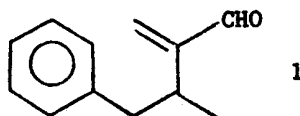
R_1 est un groupe CHO ou CH_2OH ,

R_2 est un groupe CH_2 ou CH_3 et

10 la liaison en trait interrompu est une deuxième liaison facultative, avec la condition supplémentaire que R_2 est un groupe CH_3 si R_1 est un groupe CH_2OH .

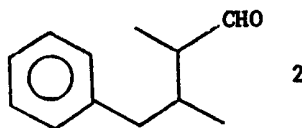
2 - Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en 2-méthylène-3-benzylbutanal de formule

15

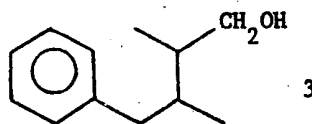


3 - Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en 2-méthyl-3-benzylbutanal de formule

20



4 - Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en 2-méthyl-3-benzylbutanol de formule



25

5 - Utilisation comme parfums des composés selon la revendication 1.