



CONFEDERAZIONE SVIZZERA

UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

⑪ CH 654 204 A5

⑤① Int. Cl.⁴: A 61 K 7/46
C 07 C 69/753**Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein**

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

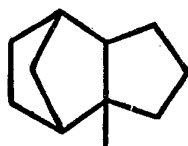
⑫ **FASCICOLO DEL BREVETTO** A5

⑳ Numero della domanda: 1522/81

㉔ Data di deposito: 06.03.1981

㉓ Priorità: 14.03.1980 JP 55-32435
10.12.1980 JP 55-174247

㉔ Brevetto rilasciato il: 14.02.1986

㉕ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 14.02.1986㉗ Titolare/Titolari:
Kao Soap Company, Limited, Chuo-ku/Tokyo
(JP)㉘ Inventore/Inventori:
Fujikura, Yoshiaki, Haga-gun/Tochigi (JP)
Inamoto, Yoshiaki, Utsunomiya-shi/Tochigi (JP)
Takaishi, Naotake, Utsunomiya-shi/Tochigi (JP)
Nakajima, Motoki, Minami
Saitama-gun/Saitama (JP)㉙ Mandatario:
Jacobacci-Casetta & Perani S.A., Genève⑤④ **Composizioni di profumo e procedimento per la loro preparazione.**⑤⑦ Il metil triciclo (5.2.1.0. 2,6) decano-2-carbossila-
to di formula (I)CO₂CH₃

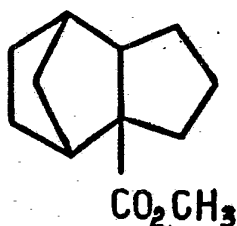
(I)

è preparato per esterificazione del rispettivo acido con dimetilsolfato o mediante conversione di detto acido nel suo alogenuro e successiva reazione di detto alogenuro con metanolo.

Si usa il composto in una composizione di profumo per conferire un tono di erbe alla composizione.

RIVENDICAZIONI

1. Composizione di profumo caratterizzata dal fatto di comprendere il composto metil triciclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilato con formula (I)

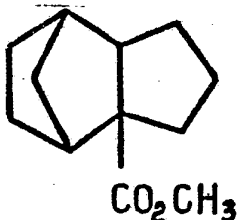


in quantità sufficiente a conferire un tono di erbe alla composizione.

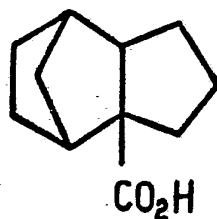
2. Composizione di profumo secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che detto composto è l'estere endo-trimetilene.

3. Composizione di profumo secondo le rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che detto composto è l'estere esotrimetilene.

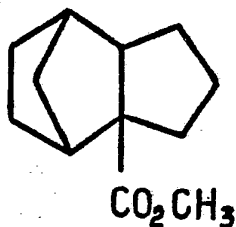
4. Procedimento per produrre una composizione di profumo comprendente il composto metil triciclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilato con formula (I):



caratterizzato dal fatto di comprendere gli stadi di esterificare un acido triciclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilico con formula (II):



con dimetil solfato per formare un metil triciclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilato con formula (I):



di recuperare l'estere dalla miscela di reazione e l'incorporare detto estere in una composizione di profumo.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che detto acido carbossilico viene esterificato in un solvente alcool inferiore senza catalizzatori alcalini o acidi.

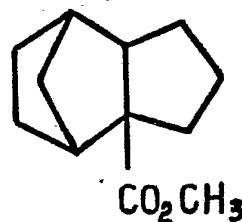
6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che detto acido carbossilico viene esterificato in presenza di un materiale alcalino in soluzione acquosa.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che la soluzione acquosa del materiale alcalino viene aggiunta goccia a goccia in almeno due porzioni alla soluzione della miscela dell'acido carbossilico (II) e del dimetil solfato, lo strato acquoso essendo ogni volta eliminato del sistema di reazione.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 6 o 7, caratterizzato dal fatto che detto materiale alcalino è un idrossido di metallo alcalino oppure un carbonato di metallo alcalino.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che detto materiale alcalino è sodio idrossido.

10. Procedimento per produrre una composizione di profumo comprendente il composto metil triciclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilato con formula (I):



caratterizzato dal fatto di comprendere gli stadi di convertire un acido con formula (II) nel suo alogenuro di formula (III) e nel far reagire detto alogenuro con metanolo, di recuperare l'estere dalla miscela di reazione e l'incorporare detto estere in una composizione di profumo.

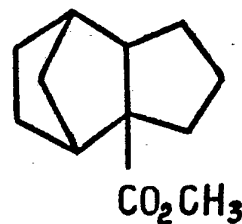
La presente invenzione riguarda composizioni di profumo contenenti estere dell'acido triciclo decano carbossilico ed un procedimento per la produzione dello stesso.

Gli inventori della presente invenzione si sono interessati al fatto che tra i composti terpenici, molti di quelli che presentano strutture policicliche sono dotati di fragranza eccellente. Gli inventori hanno sintetizzato numerosi composti dotati di strutture policicliche ed hanno esaminato la loro fragranza.

Costituisce uno scopo primario della presente invenzione provvedere una composizione di profumo che è stabile per lunghi periodi di tempo anche in condizioni severe.

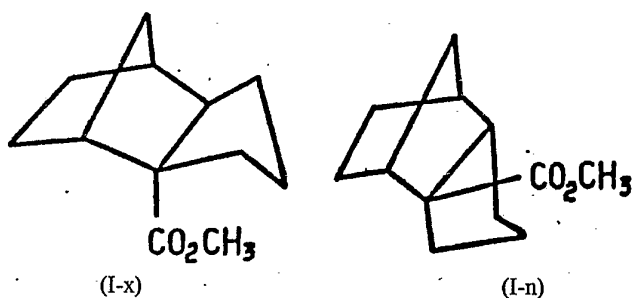
Un altro scopo della presente invenzione consiste nel provvedere procedimenti per produrre composti essenziali utili quali ingredienti nelle composizioni di profumo.

Questi ed altri scopi e vantaggi della presente invenzione possono essere realizzati mediante i composti con formula (I) che segue. Così in accordo con la presente invenzione è stato trovato che i metil triciclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilati con la seguente formula (I) sono dotati di fragranza eccellente e di elevata stabilità termica e di completa stabilità nelle condizioni acide o alcaline e che non assumono colorazioni, né vengono denaturati in lunghi periodi di tempo.



La fragranza dei carbossilati triciclici con formula (I) può essere classificata grossolanamente quale odore di erbe.

I composti con formula (I) presentano due isomeri come illustrato dalle formule (I-x) e (I-n):



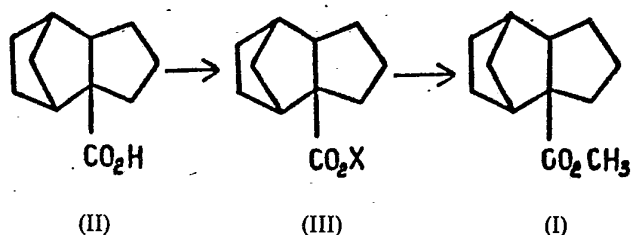
L'isomero con formula (I-x) (composto eso-trimetilene) presenta una fragranza che è leggermente diversa rispetto a quella dell'altro isomero con formula (I-n) (composto endo-trimetilene). Più particolarmente il primo composto presenta un odore di erba verde di pineta ed il secondo composto presenta un odore di erba di menta canforaceo.

I composti con formula (I) sono noti quali composti di interesse nelle sintesi chimiche [H. Koch e W. Haaf, Ann. 638, 11 (1960)] oppure quale intermedio per la produzione di agenti antivirali [domanda di brevetto giapponese posta a disposizione del pubblico No. 53-82765 (1978)]. Si è tuttavia notato che sebbene questi composti siano noti quali intermedi per agenti antivirali, non è stato mai proposto il loro uso quali componenti di profumi. Gli inventori della presente invenzione hanno trovato che questi esteri metilici presentano un'eccellente fragranza di erbe e sono molto stabili anche a temperature elevate, oppure in condizioni acide o alcaline e che non assumono colorazioni né vengono denaturati in lunghi periodi di tempo.

Generalmente quando i profumi vengono incorporati in detergenti acidi o alcalini, essi sono esposti a condizioni severe come pH 1-4 oppure pH 10-13 rispettivamente e quando la temperatura viene innalzata il loro odore spesso viene alterato o degradato. Tuttavia gli esteri dell'acido tricyclo carbossilico della presente invenzione sono stabili e non presentano tali fenomeni.

In pratica gli esteri dell'acido tricyclo carbossilico della presente invenzione possono essere incorporati per conferire un tono di erbe in prodotti nei quali vengono generalmente utilizzati materiali di profumo, come profumi, saponi, shampoo, risciacqui per capelli, detergenti, cosmetici, cere per pavimenti, schiume e composti aromatici, in aggiunta ai detergenti acidi o alcalini.

Da un punto di vista strutturale gli esteri dell'acido tricyclo carbossilico della presente invenzione sono i prodotti della esterificazione degli acidi (II) con metanolo. Tuttavia si è trovato che la reazione procede con difficoltà quando l'acido libero viene esterificato direttamente con l'alcool nelle normali condizioni di reazione. È vantaggioso che l'acido libero (II) venga dapprima convertito in alogenuro dell'acido (III) e quindi l'alogenuro dell'acido (III) venga fatto reagire con l'alcool per formare l'estere (I).



L'alogenuro dell'acido (III) può essere ottenuto facendo reagire l'acido libero (II) con un agente alogenante come cloruro di tionile, tricloruro di fosforo, pentacloruro di fosforo, bromuro di tionile, tribromuro di fosforo oppure pentabromu-

ro di fosforo mediante procedimenti convenzionali. Per ottenere l'estere (I) l'alogenuro dell'acido (III) così formato viene fatto reagire con metanolo. Generalmente la reazione procede alla temperatura ambiente senza bisogno di riscaldamento.

In luogo del procedimento sopra indicato si può utilizzare un altro procedimento nel quale l'acido libero (II) viene fatto reagire con un agente di esterificazione come dimetil solfato per formare l'estere (I).

Qualsiasi alcool inferiore, ad esempio: metanolo, etanolo e i-propanolo, può essere utilizzato quale mezzo di reazione per formare gli esteri con il dimetil solfato. In questo procedimento non è necessario alcun catalizzatore alcalino o acido.

Gli inventori della presente invenzione hanno inoltre trovato che se l'acido carbossilico (II) viene fatto reagire con dimetil solfato in presenza di una soluzione acquosa alcalina senza l'uso di alcun solvente come acetone o alcoli inferiori, l'estere (I) può essere ottenuto in resa elevata senza alcuna difficoltà agitando il sistema reattivo durante la reazione. Inoltre il post-trattamento può essere condotto facilmente in quanto è assente il solvente organico ed i sottoprodotti si formano solo in quantità estremamente bassa.

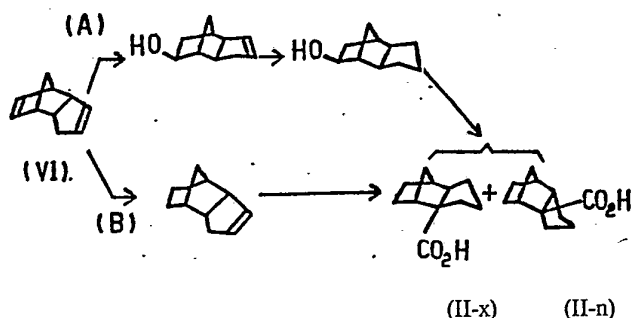
Quale soluzione acquosa alcalina utilizzata nel procedimento sopra indicato, vengono indicati gli idrossidi di metallo alcalino ed i carbonati di metallo alcalino in soluzione acquosa. Tra i metalli alcalini il sodio ed il potassio sono i più adatti. La soluzione acquosa alcalina può essere una soluzione al 5-50% di detta sostanza alcalina, preferibilmente una soluzione al 10-30%. Il dimetil solfato può essere utilizzato in quantità di 1,0-2,0 moli, particolarmente circa 1,0-1,4 moli, per ogni mole dell'acido carbossilico (II). La sostanza alcalina può essere utilizzata in quantità di almeno una mole, convenientemente 1,0-1,5 moli e nella forma maggiormente preferita circa 1,0-1,2 moli, per ogni mole dell'acido carbossilico.

La reazione viene preferibilmente condotta aggiungendo la soluzione acquosa alcalina goccia a goccia ad una soluzione di una miscela dell'acido carbossilico (II) e del dimetil solfato. È stato trovato che la resa nell'estere dell'acido carbossilico può essere aumentata aggiungendo la soluzione acquosa alcalina in almeno due porzioni e dopo l'aggiunta di una porzione di questa, lasciando la miscela reagire per un periodo di tempo adatto ed eliminando quindi lo strato acquoso, detta operazione essendo ripetuta almeno due volte. Una ragione di ciò si pensa sia la seguente. L'acqua nel sistema di reazione presenta la funzione di disciogliere la sostanza alcalina ed il sale di metallo alcalino del monometil solfato formato. Inoltre l'acqua inibisce il miglioramento nella resa del prodotto in quanto decompone il reattivo dimetil solfato. Se l'acqua viene allonata in modo adatto dal sistema di reazione, può essere evitata la decomposizione del dimetil solfato. Il numero di aggiunte delle porzioni della soluzione acquosa alcalina convenientemente può arrivare fino a circa 10, in quanto se il numero di aggiunte è eccessivo, questa operazione diventa troppo complicata, sebbene la resa venga migliorata con l'aumentare del numero. Alternativamente la soluzione acquosa alcalina può essere aggiunta non in porzioni ma goccia a goccia, in modo continuo, e solamente lo strato acquoso viene prelevato continuamente. Ad esempio se la soluzione acquosa alcalina viene aggiunta tutta in una sola volta nel caso in cui vengano utilizzate 1,1 moli di dimetil solfato e 1,1 moli di sodio idrossido per ogni mole dell'acido carbossilico (II) come illustrato nell'esempio che segue, la resa per passaggio (dopo purificazione) del metil carbossilato è 80%, mentre nel caso in cui la soluzione acquosa alcalina viene aggiunta in due porzioni, la resa per passaggio è 91% e nel caso in cui la soluzione viene aggiunta in quattro porzioni la resa per passaggio è 92,5%.

Il metil tricyclo decano carbossilato della presente invenzione così preparato può essere incorporato quale ingrediente di una composizione di profumo in altri materiali profumati allo

scopo di modificare la fragranza della composizione con un tono di erbe.

L'acido libero (II) utilizzato quale materiale di partenza viene ottenuto mediante (A) un procedimento in cui l'acqua viene aggiunta a dicitopentadiene (VI) in presenza di un catalizzatore acido per formare l'idrato, facendo seguire l'idrogenazione e quindi l'idrato viene sottoposto alla reazione di carbossilazione di Koch oppure (B) un procedimento in cui uno dei due legami insaturi di ciclo-pentadiene viene idrogenato e quindi viene sottoposto alla reazione di carbossilazione di Koch:



Sia con il procedimento (A) che con il procedimento (B) l'acido libero risultante è una miscela del composto eso-trimetilene (II-x) e del composto endo-trimetilene (II-n). Il rapporto tra (II-x) e (II-n) è generalmente 1:1, ma varia in dipendenza delle condizioni.

La miscela dell'acido libero può essere direttamente esterificata mediante i procedimenti sopra indicati senza separazione della miscela nei suoi componenti, formando così l'estere che può essere direttamente utilizzato nel materiale di profumo.

Nel caso in cui si desideri ottenere solamente l'estere eso-trimetilene (I-x) oppure l'estere endo-trimetilene (I-n), oppure una miscela contenente l'estere (I-x) oppure (I-n) in quantità superiore, si può utilizzare un procedimento in cui la miscela di esteri viene separata nei suoi componenti mediante distillazione di precisione.

Gli esempi che seguono illustrano ulteriormente l'invenzione ma non devono essere considerati come limitazione per l'invenzione stessa.

Esempio 1

110 g (0,55 moli) di sodio idrossido in soluzione acquosa al 20% furono aggiunti goccia a goccia ad una miscela di 90,0 g (0,50 moli) di acidi tricyclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilici (miscela di composti endo ed eso) e di 69,3 g (0,55 moli) di dimetil solfato, in due ore, agitando a 50°C. Dopo completamento dell'aggiunta l'agitazione fu continuata alla temperatura ambiente per 30 min. Furono quindi aggiunti 16,5 g (0,0825 moli) di soluzione acquosa al 20% di sodio idrossido e tutta la miscela fu agitata a 100°C per 45 min, allo scopo di decomporre il dimetil solfato non reagito. Al completamento della decomposizione la miscela fu lasciata a riposo alla temperatura ambiente almeno fino alla separazione degli strati. Lo strato organico fu separato. Mediante distillazione furono ottenuti 77,5 g (resa 80%) di metil tricyclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilato puro. Mediante distillazione frazionata fu determinato che il prodotto era una miscela di metil eso-tricyclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilato e di metil endo-tricyclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilato.

Esempio 2

55,0 g (0,275 moli) di una soluzione acquosa al 20% di sodio idrossido furono aggiunti goccia a goccia ad una miscela di 90,0 g (0,5 moli) di acido tricyclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilico (miscela di composti endo ed eso) e di 69,3 g (0,55 moli) di

dimetil solfato, in 1 ora, agitando a 50°C. Dopo completamento dell'aggiunta l'agitazione fu continuata alla temperatura detta per 30 min. Al completamento dell'agitazione la miscela fu lasciata a riposo alla temperatura ambiente, almeno fino alla separazione degli strati. Fu separato lo strato inferiore acquoso. La temperatura fu ancora innalzata a 50°C. Al residuo furono aggiunti 55,0 g (0,275 moli) di sodio idrossido in soluzione acquosa al 20%, goccia a goccia, in 1 ora, agitando a 50°C. Dopo completamento dell'aggiunta la miscela fu agitata alla temperatura ambiente per 30 min. Furono quindi aggiunti 16,5 g (0,0825 moli) di soluzione acquosa al 20% di sodio idrossido e tutta la miscela fu agitata a 100°C per 45 min, per decomporre il dimetil solfato non reagito. La miscela fu lasciata raffreddare e separata negli strati. Dopo distillazione furono ottenuti 88,3 g (resa 91,0%) di metil tricyclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilato puro.

Esempio 3

110 g (0,55 moli) di sodio idrossido in soluzione acquosa al 20% furono aggiunti goccia a goccia ed in quattro porzioni a 90,0 g (0,5 moli) dello stesso acido carbossilico utilizzato dall'esempio 2 e si operò nel modo indicato in detto esempio 2 per ottenere 89,7 g (resa 92,5%) di metil tricyclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilato puro.

Esempio 4

Una composizione con fragranza di fiori per detergenti fu preparata con la composizione che segue:

Alcool β -fenilico	200
Aldeide p-5-butyl- α -metilidrocinnamica	40
Linalolo	50
γ -metilionone	40
Acetato di mentanile	20
Aldeide α -esilcinnamica	200
Salicilato di benzile	40
Acetato di stirarile	20
Terpineolo	40
Olio di patchouli	10
Olio de geranio	20
Acetato di cedrile	50
Acetato di benzile	60
Ambretta di muschio	20
Chetone di muschio	20
Cumarina	20
Geraniolo	50
	900

100 g di metil tricyclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilato (circa una miscela 1:1 del composto eso-trimetilene e del composto endo-trimetilene) furono aggiunti a 900 g della composizione fragrante sopra indicata per ottenere una composizione fragrante mista con un tono di erbe leggermente aumentato.

Esempio 5

0,1% di metil tricyclo[5.2.1.0.^{2,6}]decano-2-carbossilato (miscela di estere eso-trimetilene e di estere endo-trimetilene con rapporto pari a circa 1:1) fu aggiunto ad un detergente acido con pH 1,5 e ad un detergente alcalino con pH 10,9. Dopo conservazione per 20 giorni furono esaminate le variazioni nell'odore con l'ottenimento dei risultati illustrati nella tabella che segue:

Stabilità dell'odore

		-5°C	30°C	40°C	50°C
Fragranza della presente invenzione	Detergente acido (pH 1,5)	○	○	○	○
	Detergente alcalino (pH 10,9)	○	○	○	○
Una fragranza generalmente utilizzata	Detergente acido (pH 1,5)	○	△	×	×
	Detergente alcalino (pH 10,9)	○	○	△	△

Giudizio:

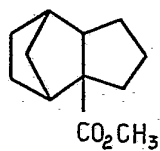
○ : stabile, nessuna variazione

△ : qualche variazione. Rimane ancora l'odore iniziale.

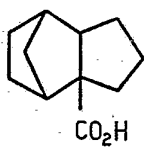
× : Instabile. Variazioni importanti. Non rimane l'odore iniziale.

10 Essendo stato descritta l'invenzione, risulta ovvio che la stessa può essere variata in molti modi. Tali variazioni non devono essere considerate al di fuori dello spirito e dello scopo dell'invenzione e tali modificazioni che risultano evidenti all'esperto nel settore si devono intendere incluse nello scopo delle

15 rivendicazioni che seguono.



(I)



(II)

