



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤¹ Int. Cl.³: 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

⑪

625 703

⑲ Numéro de la demande: 13052/77

⑦³ Titulaire(s):
Hercules Incorporated, Wilmington/DE (US)

⑳ Date de dépôt: 24.10.1977

⑳ Priorité(s): 26.10.1976 US 735571

⑦² Inventeur(s):
Robert Santora De Simone, Middletown/NY (US)

㉑ Brevet délivré le: 15.10.1981

④⁵ Fascicule du brevet
publié le: 15.10.1981

⑦⁴ Mandataire:
Dipl.-Ing. R. Rottmann & Co., Zollikon

⑤⁴ **Composition de parfum.**

⑤⁷ La composition de parfum contient une quantité olfactive d'au moins un composé choisi dans la classe constituée par (a) le 2,4-diméthyl cyclohexène-3-nitrile, (b) le 3,5-diméthyl cyclohexène-3-nitrile, (c) le 2,4,6-triméthyl cyclohexène 3-nitrile et (d) le 3,5,6-triméthyl cyclohexène-3-nitrile ainsi qu'un véhicule convenable.

REVENDEICATIONS

1. Composition de parfum, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité olfactive d'au moins un composé choisi dans la classe constituée par (a) le 2,4-diméthylcyclohexène-3-nitrile, (b) le 3,5-diméthylcyclohexène-3-nitrile, (c) le 2,4,6-triméthylcyclohexène-3-nitrile et (d) le 3,5,6-triméthylcyclohexène-3-nitrile ainsi qu'un véhicule convenable.

2. Composition de parfum selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composé est présent à raison de 0,01 à 6% du poids total du parfum.*

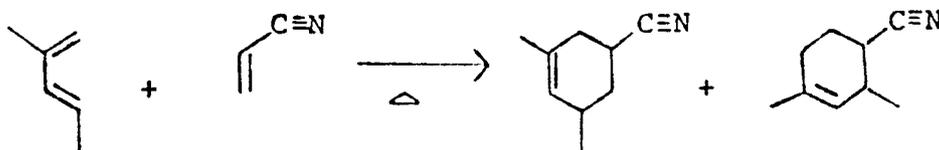
La présente invention est relative à de nouvelles compositions de parfums.

Depuis de nombreuses années, la plupart des produits chimiques employés dans l'industrie de la parfumerie dérivait de sources naturelles. Bien que ces matières soient toujours largement souhaita-

bles, elles présentent souvent l'inconvénient que leur qualité ne peut être contrôlée et peut varier considérablement en raison des conditions naturelles et que leur approvisionnement est rendu fréquemment incertain en raison des conditions politiques dans les pays ou les zones du monde où on les trouve. Pour ces raisons, plus récemment, des efforts considérables ont été concentrés vers la préparation des produits odoriférants synthétiques destinés à reproduire ou même à améliorer l'odeur de produits naturels. On a également trouvé qu'il était possible de créer des effets odoriférants entièrement nouveaux à partir d'éléments synthétiques et, ce qui est très important, de préparer ces éléments à des prix plus attrayants et plus stables que ceux des dérivés naturels.

Selon l'invention, la composition de parfum est caractérisée en ce qu'elle contient une quantité d'au moins un composé choisi dans la classe constituée par (a) le 2,4-diméthylcyclohexène-3-nitrile, (b) le 3,5-diméthylcyclohexène-3-nitrile, (c) le 2,4,6-triméthylcyclohexène-3-nitrile et (d) le 3,5,6-triméthylcyclohexène-3-nitrile ainsi qu'un véhicule convenable.

Il est facile de réaliser la synthèse des nouveaux composés par la réaction bien connue de Diels-Alder, en utilisant le 2-méthyl-1,3-pentadiène et soit l'acrylonitrile, soit le crotonitrile, suivant le schéma réaction général:



L'utilisation du crotonitrile à la place de l'acrylonitrile conduit aux mélanges des 2,4,6- et 3,5,6-triméthyl-3-cyclohexénitriles.

On a fait la découverte surprenante que les produits de condensation analogues, à savoir le 1,2,4- et le 1,3,5-triméthyl-3-cyclohexénitrile préparés à partir du 2-méthyl-1,3-pentadiène et du méthacrylonitrile ont des odeurs camphrées très âcres. De même, le 1-méthyl-3-cyclohexénitrile est connu pour une odeur camphrée qui ne peut pas être utilisée par les parfumeurs (voir le brevet US N° 2217632).

Les nitriles peuvent être employés sous forme d'un mélange dans les proportions d'isomères obtenus à partir des réactions respectives précitées ou bien l'on peut fractionner ce mélange d'isomères pour recueillir les isomères individuels qui peuvent être utilisés tels quels ou mélangés l'un avec l'autre dans d'autres proportions. Les isomères ou leurs mélanges peuvent être employés comme parfums tels quels ou dans un véhicule convenable, ou ils peuvent encore être utilisés en combinaison avec d'autres ingrédients dans des parfums ayant des notes boisées ou cinnamiques. La quantité présente dans un parfum peut aller de 0,01 à 6% environ et, de préférence, de 0,01 à 4% de l'un quelconque d'un nitrile individuel ou d'un mélange d'isomères, par rapport au poids de la composition du parfum.

Par comparaison avec de nombreux composés, aussi bien naturels que synthétiques, largement utilisés en parfumerie, tels que certains aldéhydes, alcools, époxydes et analogues, les nitriles utilisés dans la composition selon la présente invention possèdent un degré de stabilité relativement élevée vis-à-vis des conditions acides ou basiques ainsi que vis-à-vis des effets oxydants et thermiques. Cette stabilité conduit à une utilité particulière dans les produits aromatisés dans lesquels l'arôme d'un parfum ne contenant pas de composants stables ne conserverait pas son intégrité dans des bases telles que des détergents, des produits de nettoyage, des savons et des produits d'hygiène personnelle. Dans ces bases, beaucoup de compositions aromatisées prévues spécialement pour les eaux de Cologne ou les parfums fins ne présentent pas une intégrité d'odeur satisfaisante avant leur emploi et même pendant.

Les exemples suivants serviront à illustrer les modes de réalisation de l'invention et les modes préférés de sa mise en pratique. Il est bien entendu que ces exemples sont des illustrations sans aucun caractère limitatif.

Exemple 1:

Préparation d'un mélange de 3,5-diméthyl- et de 2,4-diméthyl-3-cyclohexénitriles.

On introduit dans un autoclave en acier inoxydable d'environ 4 l, équipé d'une chemise de vapeur et d'un agitateur du type à turbine à entraînement magnétique, 492 g d'un 2-méthyl-1,3-pentadiène à 50% de pureté, contenant environ 25% de 2-méthyl-2,4-pentadiène et approximativement 25% d'alcools monooléfiques en C-6 et d'éthers cycliques en C-8 mixtes [voir S.A. Ballard *et al.*, «J. Amer. Chem. Soc.» Vol 72, 5734 (1959), qui décrivent les synthèses du 2-méthyl-1,3-pentadiène avec ses sous-produits]. En même temps, on introduit 212 g d'acrylonitrile. On ferme l'autoclave et on maintient son contenu à 90-123°C sous agitation pendant 3 h, puis on refroidit. On recueille le mélange de l'autoclave (693 g) et on l'introduit dans un ballon de distillation de 1 l. On réalise la rectification sur une colonne de distillation d'environ 120 cm x 23 mm pour obtenir les fractions suivantes (taux de reflux 15:2, 3 mm Hg):

(Tableau en tête de la page suivante)

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (colonne d'acier inoxydable de 180 cm x 6 mm garnis de Carbowax 20 M à 20% sur Chromasorb W, débit d'hélium 60 ml/mn) révèle 2 pics principaux à R.F.: 19,5 cm et 20,4 cm dans un rapport respectif de 1:12. On note un pic mineur à 19,0 cm pour une proportion de 2,4% par rapport au produit principal. La vitesse de déroulement du diagramme est de 175 cm/h. Les fractions rectifiées 1 et 2 combinées présentent des pics de produit à: 2,6%, des fractions combinées de 3 à 5:27,2% et des fractions combinées 6 à 19:94,2% des deux produits principaux. L'analyse des fractions combinées 8 à 18 indique une teneur en azote de 10,17% (méthode Kjeldahl, théorie 10,30%).

L'odeur des fractions combinées 8 à 18 a une forte note verte cuminique avec un arrière-plan d'herbe, cinnamique, boisé. L'odeur séchée sur un buvard au bout de 24 h est fortement boisée et chaude. Les nitriles selon cet exemple peuvent être utilisés dans des parfums boisés tels que le bois de santal, le patchouli, le vétiver, la mousse de chêne, le bois de cèdre, etc., et son effet primaire est utilisé comme modificateur de base dans des huiles parfumées de ce

Fraction	Temps (h)	Température (°C)	Vapeur (°C)	Poids (g)	N _D ²¹
1	0,67	64	26	25	
2	0,83	65	27	23	
3	1,09	74	38	26	
4	1,29	73	58	18	
5	1,42	73	62	9	
6	1,52	73	64	9	
7	1,60	73	65	9	
8	1,86	73	66	23	
9	2,11	73	66	26	1,4677
10	2,37	73	56	26,5	
11	2,69	74	67	26,5	1,4690
12	2,94	74	67	28	
13	3,17	74	67	25,5	1,4693
14	3,33	74	67	27	
15	3,61	74	67	27,5	1,4703
16	3,89	76	67	27,5	
17	4,11	79	67	25	
18	4,44	94	67	25	
19	4,52	128	65	7	

type. Ils peuvent également être efficaces mélangés avec des notes florales telles que l'ylang-ylang, le jasmin, la tubéreuse, le muguet et la rose. On peut également l'utiliser pour modifier des notes hautes, en particulier dans le citrus et les compositions herbées de citrus.

Exemple 2:

Parfum vert, boisé et épicé.

La composition parfumée suivante fait intervenir les 3,5- et 2,4-diméthyl-3-cyclohexènenitriles mélangés:

Composants	Parties en poids
<i>Notes de base</i>	
Huile de bois de cèdre	200
1,1,2,3,3,6-Hexaméthyl-5-acétylindane	35
1,1,2,4,4,7-Hexaméthyl-6-acétyltétraline	10
3,5-Diméthyl et 2,4-diméthyl-3-cyclohexènenitriles*	30
Acétate d'isobornyle	160
Aldéhydehexyl cinnamique	60
Acétate de styrallyle	70
α-Terpinéol	70
<i>Notes hautes</i>	
2-Ethylpyridine	1
C.P. formiate (IFF Register)	5
1,4-Cinéole	25
1,8-Cinéole	25
Eugénol	20
Linalol	40
Acétate de linalyle	40
Méthylhexylcétone	4
Huile de lavande	40
Huile de menthe poivrée	10
<i>Modificateurs</i>	
Huile de citron Messine	55
Alcool phényléthylrique	50
Hydroxycitronellal	50
Total	1000

*Mélange de fractions 6 à 19 de l'exemple 1

Exemple 3:

Préparation des 2,4,6-triméthyl- et 3,5,6-triméthyl-3-cyclohexènenitriles.

Dans un autoclave tel que décrit à l'exemple 1, on introduit 368 g de 2-méthyl-1,3-pentadiène à 50%, comme à l'exemple 1, et 201 g de

crotonitrile. On chauffe le mélange en agitant à environ 115°C pendant un total de 25 h. Après refroidissement, on recueille dans l'autoclave 522 g d'un mélange réactionnel brut. On réalise la rectification sur une colonne de Goodloe à 7 plateaux de 30 cm sur 25 mm de diamètre.

Fraction	Durée (h)	Température (°C)	Vapeur (°C)	Vide (mm Hg)	Poids (g)
		23	14	20	
	1,40	70	15	15	
1	2,98	95	56	6,5	61,3
2	3,73	101	65	5	26,6
3	4,33	109	75	4	21,1
4	4,68	105	58	1,3	16,6
5	5,78	92	62	2	12,4
6	6,10	98	62	1,5	8,6
7	6,63	102	58	1	9,4
8	7,05	109	56	1	8,9
9	9,05	130	56	1	9,9
10	9,91	165	60	1,1	9,7
11	11,51	205	50	0,5	8,1

Les fractions de 6 à 9, combinées, présentent un caractère chaud, épicé et rafraîchissant avec un arrière-plan doux et vert. La senteur après séchage au bout de 24 h est douce, boisée, cinnamique.

Le produit selon cet exemple est utilisé dans des compositions

odoriférantes épicées telles que la cannelle, l'ylang-ylang, le lilas, l'œillet et le jasmin. On peut le mélanger avec des résines balsamiques ainsi qu'avec des classes plus boisées de matières telles que le bois de santal, le vétiver et l'huile de patchouli.

Exemple 4:

Arôme boisé, balsamique de citron.

Composants	Parties en poids
<i>Notes de base</i>	
Coumarine	150
2,4,6-Triméthyl et 3,5,6-triméthyl-3-cyclohexènenitriles*	20
Héliotropine	30
Ambrette musquée	10
Résine de myrrhe	10
Benzoïne (50% de diéthylphtalate)	40
Résine styrax	20
Ethylvanilline	25
Huile d'amyris	40
<i>Notes hautes</i>	
Diméthylacétal de citral	70
Tétrahydrolinalol	90
Alcool cuminylique	10
Ether dibenzylque	200
Linalol	70
<i>Modificateurs</i>	
Acétate de benzyle	7,5
Aldéhyde hexylcinnamique	7,5
Huile d'orange	85
Huile de citron	85
β-Méthyl-naphthylcétone	30
Total	1000

* Fractions 6 à 9 de l'exemple 3.