



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 650 242 A5

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑤① Int. Cl. 4: C 07 C 69/025
 C 07 C 33/02
 C 07 C 33/048
 A 61 K 7/46

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

②① Numéro de la demande: 7791/81

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

②② Date de dépôt: 07.12.1981

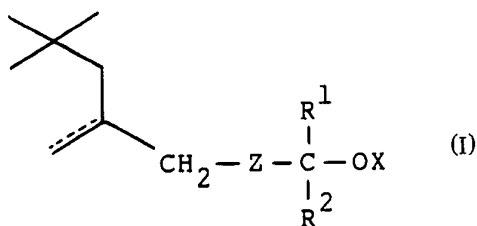
②④ Brevet délivré le: 15.07.1985

④⑤ Fascicule du brevet
 publié le: 15.07.1985

⑦② Inventeur(s):
 Schulte, Karl-Heinrich (-Elte), Onex
 Muller, Bernard Lucien, Genève

⑤④ Ingrédients parfumants constitués d'alcools et d'esters aliphatiques.

⑤⑦ Les esters nouveaux obéissent à la formule



Lesdits composés trouvent une utilisation dans le domaine de la parfumerie et servent à améliorer, modifier ou augmenter des notes odorantes de type fruité, plus particulièrement poire, ou encore de type ambrette, boisé, fleuri ou balsamique.

comportant une liaison simple ou double dans la position indiquée par les pointillés et dans laquelle:

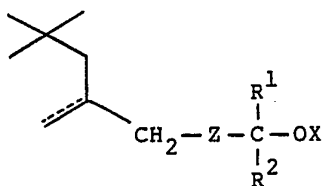
Z représente un radical bivalent éthylénique, éthénylénique et éthylnylénique;

X représente un atome d'hydrogène ou un groupe acyle dérivé d'un hydrocarbure inférieur linéaire ou ramifié de formule R - CO, dans laquelle R sert à désigner un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, et

R¹ et R², identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur linéaire ou ramifié.

REVENDICATIONS

1. Composés de formule:



comportant une liaison simple ou double dans la position indiquée par les pointillés et dans laquelle:

Z représente un radical bivalent éthylénique, éthénylénique et éthynylénique;

X représente un atome d'hydrogène ou un groupe acyle dérivé d'un hydrocarbure inférieur linéaire ou ramifié de formule $\text{R}-\text{CO}$, dans laquelle R sert à désigner un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, et

R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur linéaire ou ramifié.

2. Composés de formule (I) suivant la revendication 1, dans laquelle R représente un groupe méthyle ou éthyle.

3. A titre de composés suivant la revendication 2, l'acétate de 5,7,7-triméthyl-octyle et le propionate de 5,7,7-triméthyl-octyle.

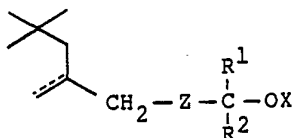
4. A titre de composé suivant la revendication 1, le 6-méthylène-3-ène-2-ol.

5. Ingrédient parfumant ou aromatisant constitué par l'un des composés de formule (I) suivant la revendication 1.

6. Composition parfumante ou aromatisante, caractérisée en ce qu'elle contient, à titre d'ingrédient actif, au moins un des composés

La présente invention a trait au domaine de la parfumerie; en particulier, elle traite de l'utilisation de certains alcools et esters aliphatiques nouveaux en tant qu'ingrédients parfumants.

Les composés dont il est question dans la présente invention obéissent à la formule suivante:



comportant une liaison simple ou double dans la position indiquée par les pointillés et dans laquelle:

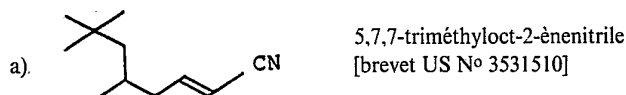
Z représente un radical bivalent éthylénique, éthénylénique et éthynylénique;

X représente un atome d'hydrogène ou un groupe acyle dérivé d'un hydrocarbure inférieur linéaire ou ramifié de formule $\text{R}-\text{CO}$, dans laquelle R sert à désigner un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, et

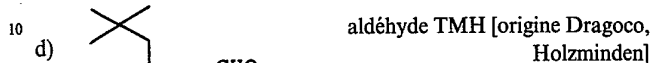
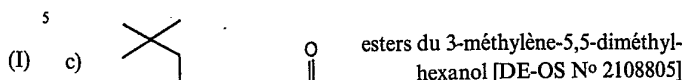
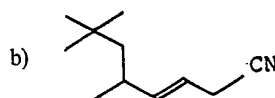
R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur linéaire ou ramifié.

C'est ainsi que R^1 et R^2 peuvent représenter un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, en particulier un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle.

L'art antérieur fait état d'un certain nombre de composés pouvant présenter, de par leur structure, une vague analogie avec les composés de la présente invention; il s'agit en l'occurrence des composés suivants:



2



Les composés a) et b) possèdent une odeur qui rappelle le clou de girofle ou l'iris et servent à développer des notes terreuses, fraîches et vertes.

Les esters c) ont une odeur qui varie en fonction de la nature du substituant R: elle peut être menthée, fleurie, iris, fruitée, boisée.

Enfin, l'aldéhyde TMH possède une odeur fraîche, verte, aldéhydée qui rappelle les herbes, les fleurs et l'ozone.

Nous avons maintenant découvert que les composés de formule (I) possèdent des propriétés odorantes particulièrement intéressantes et distinctes de celles de l'art antérieur, et que, de ce fait, ils peuvent être utilisés en tant qu'ingrédients parfumants lors de la manufacture de parfums et produits parfumés et lors du parfumage de produits cosmétiques ou d'entretien. Leur caractère olfactif est varié. C'est ainsi qu'ils peuvent être employés à améliorer, modifier ou augmenter des notes odorantes de type fruité, plus particulièrement poire, ou encore de type ambrette, boisé, fleuri ou balsamique.

Parmi les composés de l'invention, le propionate de 5,7,7-triméthyl-octyle présente un intérêt particulier; sa note fruitée-poire est fort intéressante. Doté d'une bonne stabilité vis-à-vis des réactifs acides, oxydants ou autres qui constituent le milieu usuel d'utilisation, ledit ester peut être employé au parfumage d'articles fort divers tels des savons, des shampooings, des bâtons de rouge à lèvres, des poudres à lessive ou des détergents pour machine à laver la vaisselle.

Les composés de formule (I) peuvent être employés à des concentrations pouvant varier dans une gamme de valeurs assez étendue. C'est ainsi qu'à des concentrations de l'ordre de 1%, parties en poids par rapport au poids de la composition dans laquelle ils sont incorporés, ils peuvent déjà produire des effets intéressants. Ces concentrations peuvent d'ailleurs être augmentées à 20 ou 30%, notamment lors de la manufacture de concentrés ou de «cœurs». Bien entendu, des concentrations inférieures servent au parfumage d'articles cosmétiques ou de savons.

Les composés typiques de formule (I) sont illustrés à l'aide des tableaux suivants.

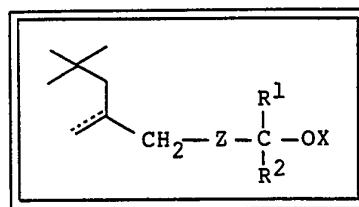
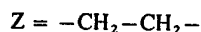


Tableau I

$$\text{Z} = -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$$

	R	R^1	R^2
$\text{X} = \text{R}-\text{CO}$			
1	C_2H_5-	H	H
2	H	H	H
3	CH_3	H	H
4	iso- C_3H_7	H	H



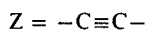
	R	R ¹	R ²
X = H			
5		CH ₃	H
6		CH ₃	CH ₃
7		CH ₃	iso-C ₃ H ₇
8		C ₃ H ₇	H
9		C ₂ H ₅	CH ₃
9b		H	H

Tableau II



	R	R ¹	R ²
X = R-CO			
10	H	H	H
11	CH ₃	H	H
12	C ₃ H ₇	H	H
13	H	CH ₃	H
14	CH ₃	CH ₃	H
15	C ₂ H ₅	CH ₃	H
X = H			
16		H	H
17		CH ₃	CH ₃
18		CH ₃	H
19		iso-C ₃ H ₇	CH ₃
20		C ₃ H ₇	H
21		C ₂ H ₅	H
22		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

Tableau III

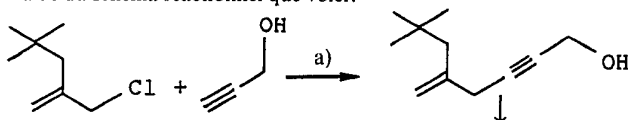


	R	R ¹	R ²
X = R-CO			
23	C ₂ H ₅	H	H
24	CH ₃	H	H
25	H	H	H
X = H			
26		H	H
27		CH ₃	H
28		CH ₃	CH ₃
29		CH ₃	iso-C ₃ H ₇
30		C ₃ H ₇	H
31		C ₂ H ₅	CH ₃
32		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
33		C ₂ H ₅	H

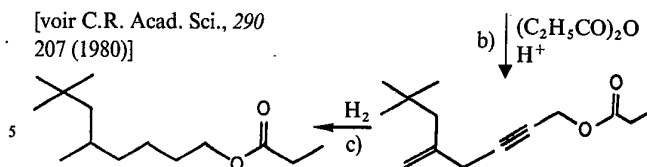
Les composés définis ci-dessus à l'aide des tableaux I à III ont été préparés comme suit:

1. Propionate de 5,7,7-triméthyl-octyle

Le procédé de préparation du composé en question est illustré à l'aide du schéma réactionnel que voici:



[voir C.R. Acad. Sci., 290
207 (1980)]



a) 11,2 g (0,2 mol) de prop-1-yn-3-ol, 1,0 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,4 g de Cu₂Cl₂ ont été ajoutés à une solution de 14,6 g de KOH (0,26 mol) dans 80 ml d'éthanol.

Le tout a été agité vigoureusement pendant 10 min, puis 87,9 g de 2-chlorométhyl-4,4-diméthylpent-1-ène technique, contenant 0,4 mol de produit effectif, y ont été ajoutés. L'addition s'est accompagnée d'un léger réchauffement du mélange et celui-ci a été maintenu à 25-32°C pendant toute l'addition (45 min). Le mélange de réaction a été maintenu sous agitation pendant une nuit, puis il a été dilué avec de l'éther de pétrole 30-50, lavé avec de l'eau, de l'acide chlorhydrique à 10% et encore de l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage et évaporation des parties volatiles, on a distillé le résidu obtenu pour fournir 16,6 g de 5-(2,2-diméthylpropyl)-5-hexène-2-yne-1-ol (rendement 45%).

IR: 3320, 3080, 2250, 1640 et 910 cm⁻¹;

RMN: 0,92 (9H, s); 2,0 (2H, s); 2,98 (2H, s); 4,31 (2H, s); 4,82 (s) et 5,22 (m) (2H) δ ppm;

SM: M⁺ = 166(0,1); m/e: 151(1), 133(3), 123(1), 105(2), 91(11), 79(2), 67(1), 57(100), 41(24), 39(7).

b) 3,32 g (20 mmol) de 5-(2,2-diméthylpropyl)-5-hexène-2-yne-1-ol ont été estérifiés à l'aide de 4,5 g (35 mmol) d'anhydride propionique et 0,2 ml de H₃PO₄ concentré. Le mélange de réaction a été repris à l'éther, puis il a été lavé avec 2 fractions d'une solution 2N de NaOH, neutralisé avec de l'eau, séché et concentré. Par distillation avec un four à boules à 6,65 Pa, on a obtenu 4,4 g de propionate de 5-(2,2-diméthylpropyl)-5-hexène-2-yne (rendement 70%).

IR: 3080, 2250, 1740, 1640 et 910 cm⁻¹;

RMN: 0,9 (9H, s); 1,98 (2H, s); 2,10-2,55 (2H, m); 2,98 (2H, s); 4,7 (2H, m); 4,82 et 5,22 (2H, s et m) δ ppm;

SM: M⁺ = 222(0,1); m/e: 205(0,1), 179(0,1), 166(10), 151(4), 133(11), 123(2), 110(21), 92(21), 91(45), 77(3), 65(2), 57(100), 41(22).

c) 1,11 g (5 mmol) de propionate de 5-(2,2-diméthylpropyl)-5-hexène-2-yne dans 50 ml d'éthanol ont été hydrogénés en présence de 0,4 g de palladium à 10% sur charbon.

Après l'adsorption théorique d'hydrogène, on a filtré sur de la terre d'infusoires, concentré et distillé dans un four à boules (13,3 Pa) pour fournir 0,85 g de propionate de 5,7,7-triméthyl-octyle (rendement 80%).

IR: 1740 cm⁻¹;

RMN (60 MHz; CDCl₃): 0,90 (9H, s); env. 0,91 (3H, d, J = 6 Hz); 3,47 (2H, q, J = 7 Hz); 4,1 (2H, t, J = 6 Hz) δ ppm;

SM: m/e: 213(1), 173(1), 139(2), 126(0), 111(1), 98(18), 83(32), 75(40), 57(100), 41(19).

1. Propionate de 5-méthylène-7,7-diméthyl-octyle

20 mmol de 5-méthylène-7,7-diméthyl-octanol ont été mélangés à température ambiante sous atmosphère d'azote avec 4 ml d'anhydride propionique et quelques gouttes de H₃PO₄ concentré. Le mélange a été repris à l'éther, lavé avec une solution 2N de NaOH, puis avec de l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage, concentration et distillation sous vide dans un four à boules, on a obtenu l'ester désiré (rendement 89%).

IR: 3080, 1760, 1640, 900 cm⁻¹;

RMN: 0,91 (9H, s); 1,92 (2H, s); 3,94-4,22 (2H, m); 4,71 et 4,83 (2H, m) δ ppm;

SM: M⁺ = 226 (≥ 0,1); m/e: 152(7), 137(3), 123(0,5), 109(1), 96(56), 81(36), 68(13), 57(100), 41(29), 29(36).

Cet ester possède une odeur fruitée de type poire.

2. Formiate de 5,7,7-triméthyl-octyle

(voir le procédé de fabrication du propionate correspondant)

IR: 1720 cm⁻¹;

RMN (60 MHz; CDCl_3): 0,88 (9H, s); 0,92 (3H, d); 4,19 (2H, t, $J=6$ Hz); 8,05 (1H, s) δ ppm;

SM: m/e : 145(1), 99(5), 83(19), 69(7), 57(100), 56(31), 41(19), 29(7).

Odeur fleurie.

2. Formiate de 5-méthylène-7,7-diméthyl-octyle

20 mmol de 5-méthylène-7,7-diméthyl-octanol ont été estérifiés à l'aide de 6 ml d'acide formique concentré. La réaction a lieu à température ambiante et sous atmosphère d'azote par agitation des réactifs pendant 24 h. Le mélange a été repris avec de l'éther, lavé avec du NaOH 2N, puis avec de l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage, concentration et distillation sous vide, au moyen d'un four à boules, on a obtenu le composé désiré.

IR: 3080, 1720, 1640, 900 cm^{-1} ;

RMN: 0,91 (9H, s); 1,93 (2H, s); 4,03-4,31 (2H, m); 4,65-4,91 (2H, m); 8,04 (1H, s) δ ppm;
SM: $M^+ = 198(1)$; m/e : 183(1), 165(0,1), 152(1), 142(1), 123(0,1), 109(1), 96(25), 81(18), 57(100), 41(27).

3. Acétate de 5,7,7-triméthyl-octyle

(voir le procédé de fabrication du propionate correspondant)

IR: 1740 cm^{-1} ;

RMN (60 MHz; CDCl_3): 0,88 (9H, s); 0,90 (3H, d); 2,03 (3H, s); 4,08 (2H, t, $J=6$ Hz) δ ppm;
SM: m/e : 159(2), 139(2), 111(1), 98(21), 83(40), 69(20), 57(100), 56(44), 41(43), 29(11).

3. Acétate de 5-méthylène-7,7-diméthyl-octyle

IR: 3080, 1740, 1640, 900 cm^{-1} ;

RMN: 0,91 (9H, s); 2,04 (3H, s); 3,92-4,20 (2H, m); 4,65-4,90 (2H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 212 (\geq 0,1)$; m/e : 152(9), 137(3), 123(0,1), 109(1), 96(70), 81(42), 68(20), 57(100), 43(43).

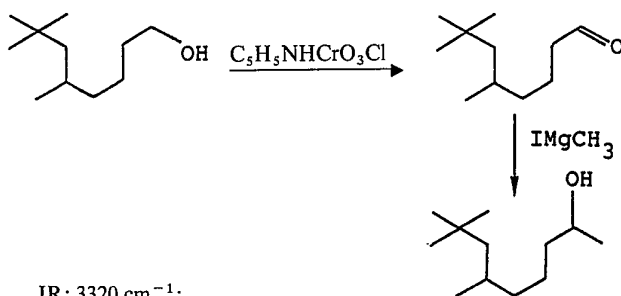
Odeur fleurie.

4. Isobutyrate de 5,7,7-triméthyl-octyle

IR: 1740 cm^{-1} ;

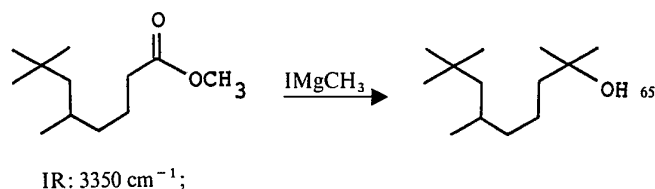
RMN (60 MHz; CDCl_3): 0,89 (9H, s); 0,92 (3H, d, $J=4$ Hz); 1,19 (6H, d, $J=7$ Hz); 2,3-2,8 (1H, m), 4,09 (2H, t, $J=6$ Hz) δ ppm;
S.M.: m/e : 186(3), 139(1), 111(1), 98(19), 89(59), 71(24), 57(100), 56(84), 43(39).

5. 6,8,8-Triméthyl-2-nonanol



RMN: 0,98 (9H, s); 1,21 (3H, d, $J=6$ Hz); 3,68-4,05 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 186 (\geq 0,1)$; m/e : 171(1), 153(1), 141(0,1), 129(1), 112(15), 97(18), 83(16), 69(19), 56(100), 41(22).

6. 2,6,8,8-Tétraméthyl-2-nonanol

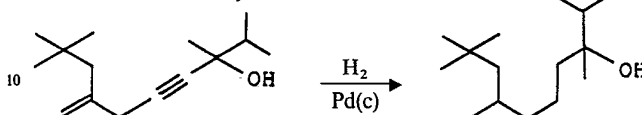


RMN (60 MHz; CDCl_3): 0,88 (9H, s); 0,92 (3H, d); 1,22 (6H, s) δ ppm;

SM: m/e : 185(1), 126(1), 111(5), 97(3), 83(2), 69(13), 59(100), 57(32), 41(8), 29(3).

5 Composé à odeur verte, herbacée.

7. 2,3,7,9,9-Pentaméthyl-3-décanol



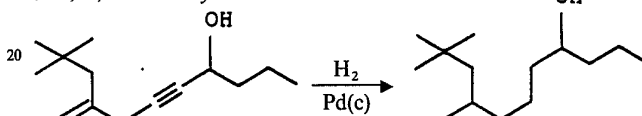
IR: 3350 cm^{-1} ;

RMN: 0,88 (9H, s); 1,08 (3H, s) δ ppm;

SM: $M^+ = 228 (\geq 0,1)$; m/e : 213(0,1), 185(3), 167(1), 154(2), 139(0,5), 125(2), 111(8), 97(5), 87(39), 71(20), 57(100), 43(26), 29(9).

Composé à odeur légèrement fleurie.

8. 8,10,10-Triméthyl-4-undécanol



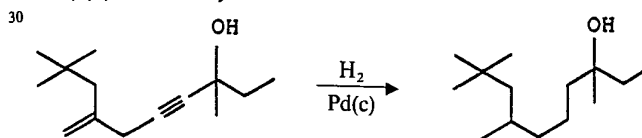
IR: 3330 cm^{-1} ;

RMN: 0,89 (9H, s); 0,9 (3H, d); 3,42-3,78 (H, m) δ ppm;

SM: m/e : 196(0,1), 181(0,1), 171(2), 153(0,1), 140(8), 125(2), 115(11), 97(18), 83(17), 69(20), 57(100), 56(25), 55(36), 41(23).

Composé à odeur balsamique et fleurie.

9. 3,7,9,9-Tétraméthyl-3-décanol



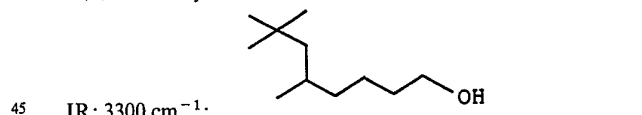
IR: 3340 cm^{-1} ;

RMN: 0,88 (9H, s); 1,10 (3H, s) δ ppm;

SM: $M^+ = 214 (\geq 0,1)$; m/e : 192(7), 181(9), 163(6), 135(39), 125(15), 107(51), 93(15), 79(14), 69(11), 57(100), 43(44).

Composé à odeur fleurie-fruitée, légèrement boisée.

9b. 5,7,7-Triméthyl-octanol

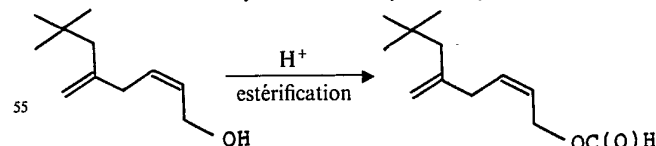


IR: 3300 cm^{-1} ;

RMN (60 MHz): 0,91 (9H, s); env. 0,92-0,93 (3H, d, $J=\text{env. } 6$ Hz); 3,67 (2H, t, $J=6$ Hz) δ ppm;

SM: m/e : 157(1), 115(3), 97(7), 83(16), 69(7), 57(100), 41(21), 29(7).

10. Formiate de 4-méthylène-7,7-diméthyl-oct-2-ényle



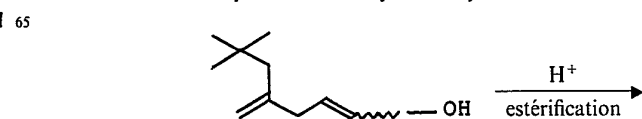
IR: 3080, 1730, 1640, 900 cm^{-1} ;

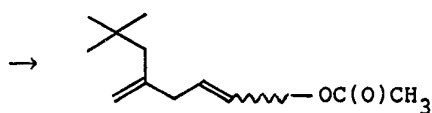
RMN: 0,92 (9H, s); 1,96 (2H, s); 2,77-2,94 (2H, m); 4,61-4,92 (4H, m); 5,56-5,81 (2H, m); 8,08 (H, s) δ ppm;

SM: $M^+ = 196(0,1)$; m/e : 183(0,1), 164(0,1), 150(3), 135(3), 121(0,1), 107(2), 94(25), 79(35), 67(2), 57(100), 41(37).

Odeur légèrement fruitée.

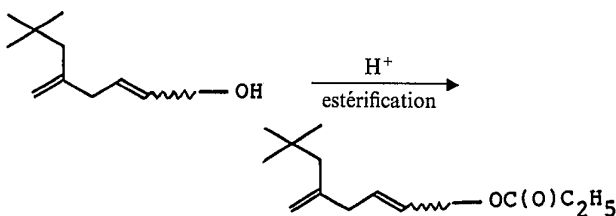
11. Acétate de 5-méthylène-7,7-diméthyl-oct-2-ényle





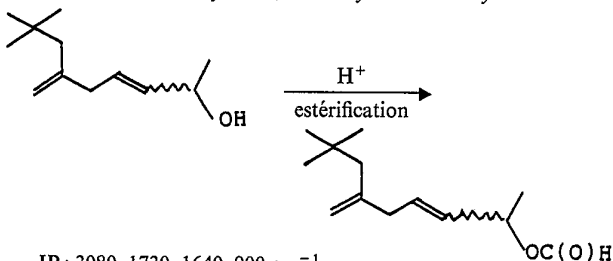
IR: 3080, 1740, 1640, 900 cm^{-1} ;
 RMN: 0,92 (9H, s); 1,97 (2H, s); 2,06 (3H, s); 2,78-2,98 (2H, m);
 4,56-4,96 (4H, m); 5,57-5,83 (2H, m) δ ppm;
 SM: $M^+ = 210 (\geq 0,1)$; m/e: 168(0,5), 150(5), 135(7), 121(0,5),
 107(4), 94(59), 79(66), 67(4), 57(100), 43(47).

12. Propionate de 5-méthylène-7,7-diméthyl-2-octène-1-ol



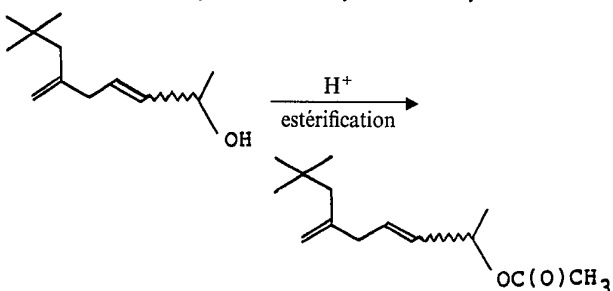
IR: 3080, 1740, 1640, 900 cm^{-1} ;
 RMN: 0,91 (9H, s); 1,92 (2H, s); 2,10-2,55 (2H, m); 2,70-2,94
 (2H, m); 4,52-4,95 (4H, m); 5,31-5,74 (2H, m) δ ppm;
 SM: $M^+ = 228 (\geq 0,1)$; m/e: 168(0,1), 150(5), 135(13), 121(0,5),
 197(10), 94(44), 79(2,5), 67(2), 57(100), 41(27).
 Ester à odeur fruitée, genre poire.

13. Formiate de 6-méthylène-8,8-diméthyl-3-nénon-2-ol



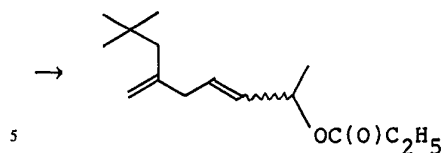
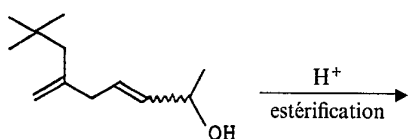
IR: 3080, 1730, 1640, 900 cm^{-1} ;
 RMN: 0,91 (9H, s); 1,35 (3H, d, $J = 7$ Hz); 1,92 (2H, s); 2,68-
 2,88 (2H, m); 4,72-4,93 (2H, m); 5,30-5,68 (3H, m); 8,03 (H, s)
 δ ppm;
 SM: $M^+ = 210 (\geq 0,1)$; m/e: 191(0,1), 149(1), 135(0,1), 121(1),
 108(15), 93(30), 79(10), 67(2), 57(100), 46(29), 41(36).
 Composé à caractère multiodorant.

14. Acétate de 6-méthylène-8,8-diméthyl-3-nénon-2-ol



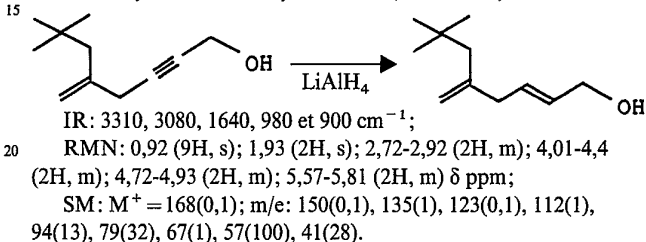
IR: 3080, 1740, 1640, 900 cm^{-1} ;
 RMN: 0,92 (9H, s); 1,27 (3H, d, $J = 7$ Hz); 1,96 (2H, s); 2,0 (3H,
 s); 2,89-2,99 (2H, m); 4,68-4,92 (2H, m); 5,35-5,76 (3H, m) δ ppm;
 SM: $M^+ = 224 (\geq 0,1)$; m/e: 182(0,5), 164(10), 169(6), 135(1),
 121(3), 108(45), 93(74), 79(25), 71(9), 57(100), 43(65).
 Composé à caractère multiodorant.

15. Propionate de 6-méthylène-8,8-diméthyl-3-nénon-2-ol



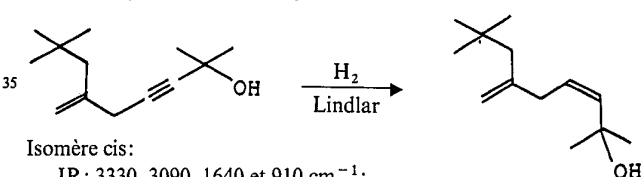
IR: 3080, 1740, 1640, 900 cm^{-1} ;
 RMN: 0,93 (9H, s); 1,31 (3H, d, $J = 6$ Hz); 1,97 (2H, s); 2,07-
 2,56 (2H, m); 2,78-2,98 (2H, m); 4,68-4,93 (2H, m); 5,36-5,72 (3H,
 m) δ ppm;
 SM: $M^+ = 238 (\geq 0,1)$; m/e: 182(0,5), 164(7), 149(4), 135(1),
 121(2), 108(34), 93(54), 79(16), 68(5), 57(100), 41(28).
 Odeur fruitée, genre poire.

16. 5-Méthylène-7,7-diméthyl-2-octène-1-ol (cis et trans)



IR: 3310, 3080, 1640, 980 et 900 cm^{-1} ;
 RMN: 0,92 (9H, s); 1,93 (2H, s); 2,72-2,92 (2H, m); 4,01-4,4
 (2H, m); 4,72-4,93 (2H, m); 5,57-5,81 (2H, m) δ ppm;
 SM: $M^+ = 168(0,1)$; m/e: 150(0,1), 135(1), 123(0,1), 112(1),
 94(13), 79(32), 67(1), 57(100), 41(28).
 L'isomère cis correspondant a été obtenu par réduction du même
 alcool à l'aide d'un catalyseur de Lindlar.

17. 6-Méthylène-2,8,8-triméthyl-3-nénon-1-ol (cis et trans)

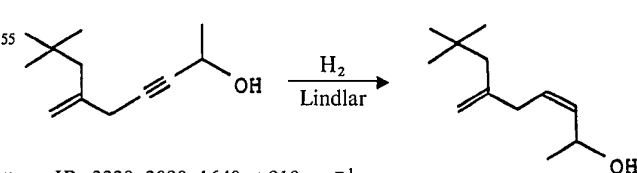


Isomère cis:
 IR: 3330, 3090, 1640 et 910 cm^{-1} ;
 RMN: 0,92 (9H, s); 1,36 (6H, s); 1,98 (2H, s); 3,11 (2H, d, $J =$
 3 Hz); 4,75(s) et 4,87(m) (2H); 5,12-5,71 (2H, m) δ ppm;
 SM: $M^+ = 196(0,1)$; m/e: 178(7), 163(4), 149(0,1), 135(0,5),
 121(56), 107(60), 93(15), 79(11), 69(10), 57(100), 41(35), 29(21).
 Ce composé possède une odeur fruitée, fleurie.

Isomère trans: (réduction à l'aide de LiAlH_4)
 IR: 3330, 3090, 1640, 975 et 910 cm^{-1} ;
 RMN: 0,93 (9H, s); 1,33 (6H, s); 1,98 (2H, s); 2,78 (2H, d,
 $J = 2$ Hz); 4,73(s) et 4,85(m) (2H); 5,51-5,71 (2H, m) δ ppm;
 SM: $M^+ = 196(\leq 0,1)$; m/e: 181(3), 163(1), 153(0,1), 138(1),
 122(24), 107(39), 93(12), 82(10), 69(8), 57(100), 43(40), 41(31),
 29(17).

Composé à odeur boisée.

18. 6-Méthylène-8,8-diméthyl-3-nénon-2-ol (cis et trans)



IR: 3330, 3090, 1640 et 910 cm^{-1} ;
 RMN: 0,91 (9H, s); 1,21 ((3H, d, $J = 3$ Hz); 1,94 (2H, s); 2,81
 (2H, d), 4,32-4,68 (1H, m); 4,69-4,88 (2H, m); 5,32-5,62 (2H, m)
 δ ppm;
 SM: $M^+ = 182(0,1)$; m/e: 164(2), 149(1), 135(0,1), 121(1),
 108(27), 93(46), 71(6), 57(100), 41(31), 29(19).

Le dérivé trans correspondant a été obtenu par réduction du
 même alcool acétylénique à l'aide de LiAlH_4 .

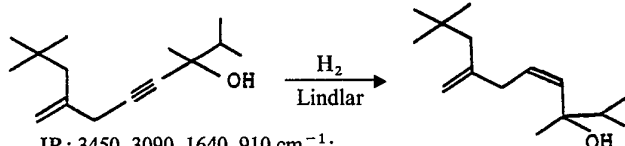
IR: 3330, 3080, 1640, 900 cm^{-1} ;

RMN: 0,92 (9H, s); 1,27 (3H, d, $J = 7$ Hz); 1,92 (2H, s); 2,68-2,92 (2H, m); 4,18-4,52 (H, m); 4,68-4,92 (2H, m); 5,49-5,70 (2H, m) δ ppm;

SM: $M^+ = 182(0,1)$; m/e: 164(0,5), 149(1), 137(0,1), 123(1), 108(28), 93(42), 79(16), 71(14), 57(100), 41(29), 29(18).

Composé à odeur fleurie.

19. 7-Méthylène-2,3,9,9-tétraméthyldéc-4-ène-3-ol (cis et trans)



IR: 3450, 3090, 1640, 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,92 (9H, s); 0,92 (6H, d, $J = 2$ Hz); 1,28 (3H, s); 1,98 (2H, s); 3,12 (2H, m); 5,15-5,70 (2H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 224(<0,1)$; m/e: 206(4), 191(1), 181(22), 163(15), 149(1), 135(3), 125(29), 107(41), 93(10), 79(15), 71(11), 57(100), 43(61), 41(34), 29(17).

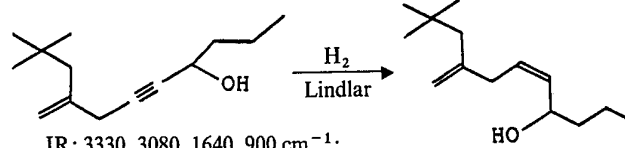
Composé à odeur boisée, confiture de coing.

L'isomère trans correspondant a été obtenu par réduction du même alcool acétylénique à l'aide de LiAlH_4 .

IR: 3330, 3090, 1640, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,92 (9H, s); 1,28 (3H, s); 1,98 (2H, s); 4,73(s) et 4,86(m) (2H); 5,51-5,71 (2H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 224(<0,1)$; m/e: 206(2), 191(0,5), 181(46), 163(4), 149(1), 135(6), 125(31), 107(30), 97(12), 83(13), 71(27), 57(100), 43(85), 41(48), 31(31).

Composé à odeur fruitée, boisée.

20. 8-Méthylène-10,10-diméthylundéc-5-ène-4-ol (cis et trans)



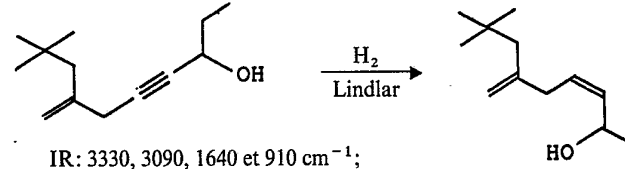
IR: 3330, 3080, 1640, 900 cm^{-1} ;
RMN: 0,92 (9H, s); 1,98 (2H, s); 2,77-2,93 (2H, m); 4,20-4,61 (H, m); 4,68-4,96 (2H, m); 5,41-5,69 (2H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 210(0,1)$; m/e: 192(3), 177(1), 167(1), 149(2), 136(14), 121(7), 107(13), 93(44), 79(16), 71(15), 57(100), 43(22), 41(33).

Odeur boisée.

L'isomère trans correspondant a été obtenu par réduction du même alcool acétylénique à l'aide de LiAlH_4 .

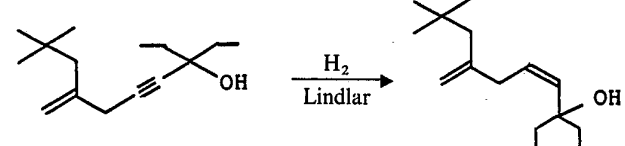
IR: 3330, 3080, 1640, 990 et 900 cm^{-1} ;
RMN: 0,92 (9H, s); 1,94 (2H, s); 2,70-2,86 (2H, s); 3,90-4,28 (H, m); 4,68-4,92 (2H, m); 5,47-5,71 (2H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 210(0,1)$; m/e: 192(0,5), 177(0,5), 167(2), 149(2), 136(9), 121(9), 107(14), 93(34), 79(17), 71(19), 57(100), 43(20), 41(29).

21. 7-Méthylène-3,9,9-triméthyldéc-4-ène-3-ol



IR: 3330, 3090, 1640 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,92 (9H, s); 1,96 (2H, s); 2,83 (2H, d, $J = 3$ Hz); 4,21-4,53 (1H, m); 4,75(s) et 4,87(m) (2H); 5,12-5,75 (2H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 196(0,1)$; m/e: 178(4), 163(1), 149(2), 140(0,5), 122(17), 107(16), 93(49), 79(16), 69(8), 57(100), 41(38), 29(31).

22. 7-Méthylène-9,9-diméthyl-3-éthyldec-4-ène-3-ol

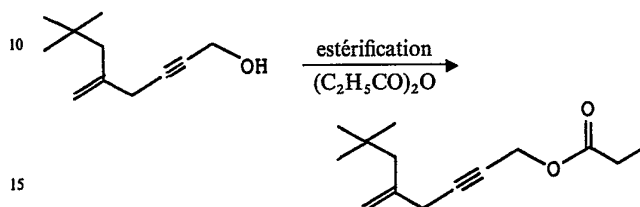


IR: 3460, 3080, 1640, 900 cm^{-1} ;

RMN: 0,92 (9H, s); 1,98 (2H, s); 3,01-3,23 (2H, m); 4,70-4,97 (2H, m); 5,37-5,65 (2H, m) δ ppm;

SM: $M^+ = 224(\geq 0,1)$; m/e: 206(9), 195(16), 177(9), 167(0,5), 149(25), 139(19), 121(31), 107(12), 93(10), 79(12), 69(7), 57(100), 41(26).

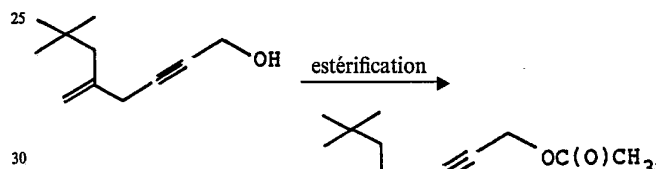
23. Propionate de 5-méthylène-7,7-diméthyl-oct-2-yne-1-yle



IR: 3080, 2250, 1740, 1640 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,92 (9H, s); 1,98 (2H, s); 2,10-2,55 (2H, m); 2,98 (2H, s); 4,7 (2H, m); 4,82(s) et 5,22(m) (2H) δ ppm;
SM: $M^+ = 222(0,1)$; m/e: 205(0,1), 179(0,1), 166(10), 151(4), 133(11), 123(2), 110(21), 92(21), 91(45), 77(3), 65(2), 57(100), 41(22).

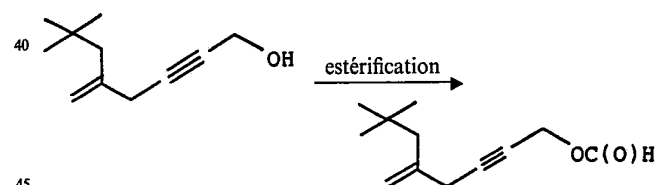
Odeur végétale, épicée.

24. Acétate de 5-méthylène-7,7-diméthyl-oct-2-yne-1-yle



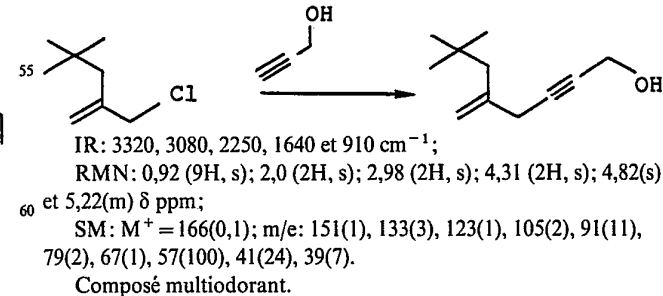
IR: 3080, 2240, 1740, 1640, 900 cm^{-1} ;
RMN: 0,92 (9H, s); 1,98 (2H, s); 2,07 (3H, s); 2,98 (large s); 4,62-4,75 (2H, m); 4,83-5,12 (2H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 208(0,1)$; m/e: 193(0,1), 166(2), 152(13), 133(8), 123(2), 120(45), 91(71), 77(3), 65(3), 57(100), 43(44).

25. Formiate de 5-méthylène-7,7-diméthyl-oct-2-yne-1-yle



IR: 3080, 2240, 1730, 1640, 900 cm^{-1} ;
RMN: 0,92 (9H, s); 2,0 (2H, s); 3,0 (2H, large s); 4,72-4,88 (3H, m); 5,22 (H, m); 8,06 (H, s) δ ppm;
SM: $M^+ = 194(0,1)$; m/e: 179(0,1), 165(0,1), 151(1), 133(6), 123(1), 105(3), 91(20), 77(2), 65(1), 57(100), 41(22).

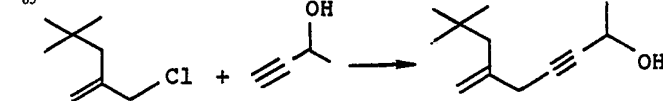
26. 5-Méthylène-7,7-diméthyl-oct-2-yne-1-ol



IR: 3320, 3080, 2250, 1640 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,92 (9H, s); 2,0 (2H, s); 2,98 (2H, s); 4,31 (2H, s); 4,82(s) et 5,22(m) δ ppm;
SM: $M^+ = 166(0,1)$; m/e: 151(1), 133(3), 123(1), 105(2), 91(11), 79(2), 67(1), 57(100), 41(24), 39(7).

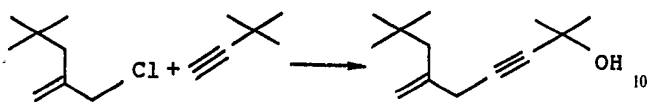
Composé multiodorant.

27. 6-Méthylène-8,8-diméthyl-non-3-yne-2-ol



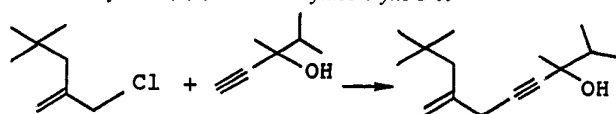
IR: 3320, 3080, 2250, 1640 et 910 cm^{-1} ;
 RMN: 0,92 (9H, s); 1,45 (3H, d, $J = 3$ Hz); 2,0 (2H, s); 2,98 (2H, m); 4,35-4,68 (1H, m); 4,81 et 5,21 (2H, m) δ ppm;
 SM: $M^+ = 180(0,1)$; m/e: 165(0,2), 147(6), 133(0,1), 119(0,5), 106(16), 91(39), 79(3), 66(2), 57(100), 43(18), 41(27), 29(18).

28. 6-Méthylène-2,8,8-triméthylnon-3-yne-2-ol



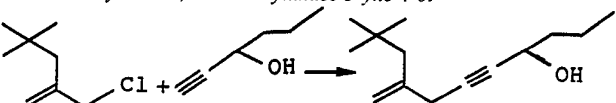
IR: 3350, 3080, 2250, 1640, 900 cm^{-1} ;
 RMN: 0,92 (9H, s); 1,52 (6H, s); 2,0 (2H, s); 2,97 (2H, s); 4,82(s) et 5,21(m) (2H) δ ppm;
 SM: $M^+ = 194(\geq 0,1)$; m/e: 179(0,1), 151(1), 133(1), 120(39), 105(35), 91(6), 80(8), 67(2), 57(100), 43(31), 29(19).
 Odeur à caractère fruité.

29. 7-Méthylène-2,3,9,9-tétraméthyldéc-4-yne-3-ol



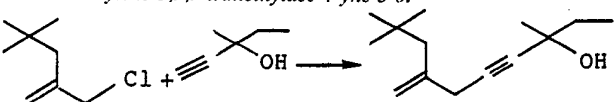
IR: 3400, 3080, 2250, 1640, 910 cm^{-1} ;
 RMN: 0,91 (9H, s); 1,07 (6H, d); 1,47 (3H, s); 2,0 (2H, s); 2,98 (2H, m); 4,81(s) et 5,21(m) (2H) δ ppm;
 SM: $M^+ = 222(\leq 0,1)$; m/e: 204(0,5), 180(0,5), 179(47), 165(1), 151(3), 133(18), 123(99), 105(9), 91(6), 79(4), 69(6), 57(100), 43(87), 29(19).
 Composé à odeur boisée, fruitée.

30. 8-Méthylène-10,10-diméthylundéc-5-yne-4-ol



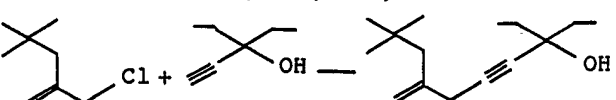
IR: 3320, 3080, 2250, 1640 et 910 cm^{-1} ;
 RMN: 0,91 (9H, s); 2,0 (2H, s); 2,98 (2H, m); 4,45 (1H, m); 4,81(s) et 5,21(m) (2H) δ ppm;
 SM: $M^+ = 208(0,1)$; m/e: 193(1), 175(3), 147(1), 134(15), 119(18), 106(22), 105(20), 91(18), 79(11), 71(5), 57(100), 41(31).

31. 7-Méthylène-3,9,9-triméthyldéc-4-yne-3-ol



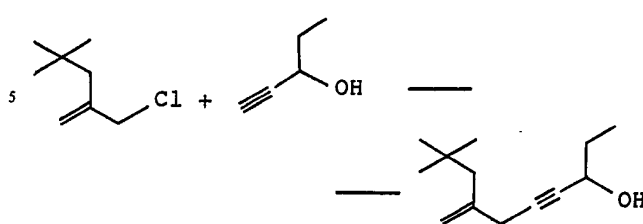
IR: 3350, 3080, 2250, 1640, 900 cm^{-1} ;
 RMN: 0,92 (9H, s); 1,49 (3H, s); 2,0 (2H, s); 2,98 (2H, s); 4,81(s) et 5,22(m) (2H) δ ppm;
 SM: $M^+ = 208(0,1)$; m/e: 193(0,1), 179(24), 161(0,5), 151(0,5), 134(50), 123(44), 105(13), 91(7), 79(7), 73(8), 57(100), 43(56), 29(24).
 Composé à odeur fleurie.

32. 7-Méthylène-9,9-diméthyl-3-éthyldéc-4-yne-3-ol



IR: 3370, 3080, 2240, 1640, 900 cm^{-1} ;
 RMN: 0,93 (9H, s); 2,0 (2H, s); 3,0 (2H, s); 4,82(s) et 5,22(m) (2H) δ ppm;
 SM: $M^+ = 222(0,1)$; m/e: 204(0,1), 193(34), 175(0,1), 161(0,1), 148(20), 137(63), 119(8), 105(3), 91(5), 79(3), 69(2), 57(100), 41(22), 29(29).
 Odeur boisée-iris.

33. 7-Méthylène-9,9-diméthyldéc-4-yne-3-ol



IR: 3350, 3080, 2250, 1640, 900 cm^{-1} ;
 RMN: 0,92 (9H, s); 2,0 (2H, s); 3,0 (2H, s); 4,21-4,55 (H, m); 4,81(s) et 5,25(m) (2H) δ ppm;
 SM: $M^+ = 194(0,1)$; m/e: 179(1), 161(4), 147(1), 133(1), 120(21), 103(34), 91(11), 79(14), 69(1), 57(100), 41(27), 29(23).
 Composé multiodorant.

L'invention est également illustrée par les exemples suivants.

Exemple 1:

On a procédé au parfumage d'une pâte à savon commerciale à odeur neutre en utilisant du propionate de 5,7,7-triméthyl-octyle à raison de 1 partie de propionate pour 100 parties de pâte. La pâte ainsi parfumée a servi à la manufacture de barres de savon de toilette qui possédaient une odeur fruitée distincte de type poire.

Exemple 2:

Une eau de Cologne pour enfants a été préparée en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids):

Essence d'orange douce	400
Essence de citron	300
Essence de bergamote	100
Essence de néroli bigarade	50
Essence de lavande synthétique	30
Essence de rose bulgare synthétique	20
	900

En ajoutant à 90 g de la composition de base ci-dessus 10 g de propionate de 5,7,7-triméthyl-octyle, on obtient une nouvelle composition dont le caractère doux et fruité était plus marqué que celui de la composition de base.

Exemple 3:

Une composition parfumante de base de type pomme verte a été préparée comme suit (parties en poids):

α -Damascone à 10%*	300
Jasmonacétal	200
Cis-o-tert-butylcyclohexylacétal	200
Ethylènebrassylate	50
Géranylacétone	40
Phénéthylol	30
β -Damascone à 1%*	20
Veloutone 1)	20
Acétoacétate d'éthyle	20
Trans-2-hexénol à 10%*	10
	890

* Dans le phthalate d'éthyle.

1) Origine: Firmenich SA, Genève: triméthylpentylcyclopentanone

Lorsqu'on ajoute à 89 g de la composition ci-dessus 11 g de propionate de 5,7,7-triméthyl-octyle, on obtient une nouvelle composition dont l'odeur était plus arrondie. Cette composition possédait en outre un caractère de pomme mûre particulièrement plaisant et adapté surtout au parfumage de shampoings et de savons.