

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **81201262.3**

51 Int. Cl.³: **C 11 B 9/00**
A 61 K 7/46, C 07 C 69/24

22 Date de dépôt: **12.11.81**

30 Priorité: **16.01.81 CH 271/81**

43 Date de publication de la demande:
28.07.82 Bulletin 82/30

84 Etats contractants désignés:
CH DE FR GB IT LI NL

71 Demandeur: **FIRMENICH SA**
Case postale 239
CH-1211 Genève 8(CH)

72 Inventeur: **Kastner, Dietrich**
En Châtel
CH-1261 Givrins/VD(CH)

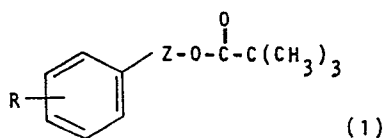
72 Inventeur: **Sundt, Erling**
12, chemin de la Tour de Pinchat
CH-1234 Vessy/GE(CH)

72 Inventeur: **Chappaz, Roger**
10, quai des Arénieres
CH-1205 Genève(CH)

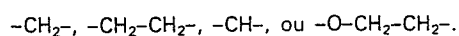
74 Mandataire: **Salvadori, Giuseppe, Dr.**
c/o Firmenich S.A. Case Postale 239
CH-1211 Genève 8(CH)

54 Esters de l'acide 2,2-diméthyl-propionique, leur utilisation à titre d'ingrédients parfumants et composition contenant l'un d'entre eux.

57 Les esters de l'acide 2,2-diméthyl-propionique de formule



dans laquelle le symbole R représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et Z représente un radical bivalent de formule

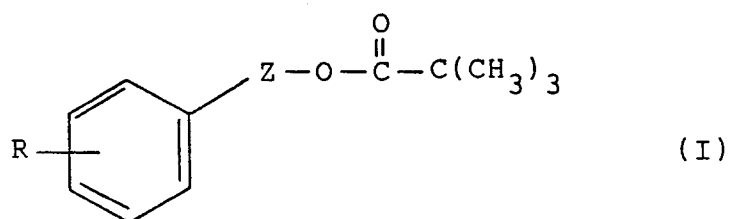


sont utilisés à titre d'ingrédients parfumants, notamment pour la reproduction de notes du genre fleuri-fruité

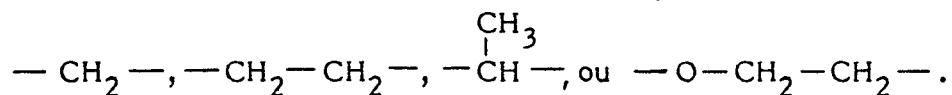
Les composés (I) sont pour la plupart nouveaux.

Esters de l'acide 2,2-diméthyl-propionique, leur utilisation
à titre d'ingrédients parfumants et composition contenant l'un d'entre eux

L'invention se rapporte au domaine des parfums. En particulier, elle a trait à une série d'esters de l'acide 2,2-diméthyl-propionique utiles à titre d'ingrédients parfumants. Lesdits esters peuvent être représentés au moyen de la formule



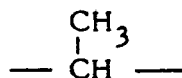
- 5 dans laquelle le symbole R représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et Z représente un radical bivalent de formule



- L'invention a plus précisément pour objet l'utilisation desdits composés de formule (I) à titre d'ingrédients parfumants, notamment leur utilisation à l'état pur ou en mélange avec un ou plusieurs ingrédients parfumants,
- 10 un solvant ou un support.

Elle a également pour objet une composition parfumante contenant un composé de formule (I) de même que, à titre de composés nouveaux, les composés de formule (I) tels que définis ci-dessus, exception faite de

celui dans laquelle R représente un atome d'hydrogène et Z le radical de formule



Dans la formule (I) ci-dessus, le symbole R peut être indifféremment localisé en position 2, 3 ou 4 du noyau aromatique.

5 L'une des classes de corps odorants les plus intensément exploitées à ce jour est, sans doute possible, celle des esters [voir par exemple S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, Montclair N.J. 1969, Sections nos. 294, 310, 338, 345, 346, 991 et suivantes]. Qu'ils dérivent d'acides ou d'alcools aliphatiques ou aromatiques, ils sont pratiquement tous cités dans la littérature
10 spécialisée. Fait très étonnant cependant, il n'est nulle part fait mention des esters supérieurs de l'acide 2,2-diméthyl-propionique (acide pivalique), plus particulièrement des esters d'alcools araliphatiques et, par voie de conséquence, de l'intérêt que de tels composés pourraient présenter pour l'industrie des parfums.

15 Il a été maintenant trouvé, de façon surprenante, que les composés de formule (I), tels que définis plus haut, présentaient un grand intérêt pour l'industrie et qu'ils pouvaient être avantageusement utilisés à titre d'ingrédients parfumants. Ils développent en effet une note olfactive particulièrement plaisante, de type fleuri-fruité, enrichie selon les cas de tonalités muguet,
20 rose, poire ou bergamote.

Les composés (I) peuvent être de ce fait avantageusement utilisés à titre d'ingrédients parfumants, en parfumerie fine tout comme lors du parfumage de produits tels que savons, détergents, produits d'entretien ou produits cosmétiques par exemple. Ils peuvent être entre autres utilisés
25 pour la préparation de compositions parfumantes fort diverses, telles des compositions de type fruité, fleuri, rose, muguet ou jasmin par exemple, voire boisé, chypre ou fougère, auxquelles ils contribuent à donner plus de richesse et de rondeur.

Pour développer des effets olfactifs tels que ceux définis ci-dessus, les composés (I) peuvent être utilisés aussi bien à l'état pur qu'en
30 mélange avec un ou plusieurs des ingrédients parfumants usuels dans l'art, un solvant ou un support.

Lors de la préparation de compositions pour parfums par exemple, des effets olfactifs intéressants peuvent être obtenus par l'emploi desdits
35 composés (I) à raison d'environ 1 à 20, parfois 30% par rapport au poids de ladite composition, voire 50% ou plus lors de la préparation de bases ou coeurs pour parfums. Des quantités inférieures à 1% peuvent être également

utilisées, notamment lors du parfumage de produits tels que savons ou détergents par exemple.

- Les composés de l'invention présentent l'avantage d'être parfaitement stables dans les différents milieux d'utilisation. Leur inertie vis à vis de
- 5 l'effet exercé par des agents acides, oxydants ou réducteurs, par exemple, est telle que leur emploi peut être étendu au parfumage d'articles fort divers tels les savons, les laques pour cheveux, les talcs ou les détergents. En outre, leur stabilité vis à vis de la lumière est également excellente, d'où leur bonne durée de stockage. Enfin les composés de formule (I) se sont révélés
- 10 biologiquement inoffensifs dans les conditions d'utilisation envisagées.

- Exception faite du pivalate de 1-phényl-éthyle [$R = H$, $Z = -\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ dans la formule I - voir par exemple Chem. Abstr. 66, 55873e (1967)], les composés (I) sont des composés nouveaux. Ils peuvent être obtenus par estérification des alcools correspondants à l'aide d'acide pivalique, selon les conditions
- 15 usuelles en chimie organique. Acide et alcools sont pour la plupart des produits du commerce ; les alcools 2-, 3- ou 4-méthyl-benzyliques peuvent être également préparés à partir de l'acide correspondant, après réduction de ce dernier selon les prescriptions de la littérature.

- Les composés les plus représentatifs de la série définie au moyen
- 20 de la formule (I) sont caractérisés ci-dessous (températures en degrés centigrades).

Pivalate de 2-phényléthyle

- 510 g (5 moles) d'acide pivalique en mélange avec 610 g (5 moles) d'alcool 2-phényléthylique, 20 g d'acide p-toluène-sulfonique et 600 ml d'éther de pétrole 80/100, ont été chauffés durant 7 h à reflux dans un réacteur pourvu
- 25 d'un séparateur d'eau (élimination azéotropique de H_2O). Après refroidissement et addition de 200 g de glace, le mélange réactionnel a été agité durant 1 h en présence de 200 ml de NaOH à 10%. Après lavage avec H_2O , séchage (Na_2SO_4) et distillation sur colonne remplie (hauteur : 40 cm - hélices en verre), on a recueilli 923 g (rendement 89%) du produit désiré, Eb. $84^{\circ}/7$ Pa.
- 30 IR : 2975, 1735, 1490, 1470, 1415, 1380, 1300, 1170, 1050 cm^{-1} ;
 RMN : 1,15 (9H, s) ; 2,9 (2H, t) ; 4,3 (2H, t) ; 7,3 (5H, s) δ ppm ;
 SM : m/e = 104, 57, 105, 41, 29, 77, 91, 85, 65, 121.

Le procédé ci-dessus a été repris dans des conditions identiques pour la préparation des esters mentionnés ci-après.

Pivalate de benzyle Eb. $105^{\circ}/13 \times 10^2$ Pa

IR : 2970, 1730, 1490, 1470, 1410, 1380, 1290, 1160, 1060 cm^{-1} ;

RMN : 1,2 (9H, s) ; 5,1 (2H, s) ; 7,3 (5H, s) δ ppm ;

SM : m/e : 57, 91, 41, 192 (M^+), 29, 65, 108, 77, 119.

5 Pivalate de 2-méthyl-benzyle Eb. $52^{\circ}/1$ Pa

IR : 2995, 1730, 1610, 1490, 1475, 1410, 1380, 1295, 1185, 1050, 980, 865 cm^{-1} ;

RMN : 1,2 (9H, s) ; 2,3 (3H, s) ; 5,1 (2H, s) ; 7,2 (4H, large s) δ ppm ;

SM : m/e = 104, 105, 57, 41, 77, 29, 91, 65, 122, 133.

Pivalate de 3-méthyl-benzyle Eb. $62^{\circ}/1$ Pa

10 IR : 2960, 1725, 1610, 1600, 1480, 1460, 1400, 1375, 1280, 1150, 1040, 980, 895 cm^{-1} ;

RMN : 1,2 (9H, s) ; 2,4 (3H, s) ; 5,1 (2H, s) ; 7,2 (4H, d) δ ppm ;

SM : m/e = 105, 57, 206 (M^+), 41, 122, 29, 77, 91, 65, 133.

Pivalate de 4-méthyl-benzyle Eb. $52^{\circ}/1$ Pa

15 IR : 2970, 1725, 1630, 1525, 1485, 1470, 1405, 1380, 1290, 1160, 1050, 980, 960, 860, 810 cm^{-1} ;

RMN : 1,2 (9H, s) ; 2,3 (3H, s) ; 5,1 (2H, s) ; 7,2 (4H, s) δ ppm ;

SM : m/e = 105, 57, 206 (M^+), 41, 77, 29, 91, 65, 122, 133.

Pivalate de 1-phényléthyle Eb. $120^{\circ}/13 \times 10^2$ Pa

20 IR : 2980, 1730, 1480, 1460, 1400, 1370, 1280, 1160, 1040, 1070, 920, 880 cm^{-1} ;

RMN : 1,2 (9H, s) ; 1,5 (3H, d) ; 5,8 (1H, q) ; 7,3 (5H, s) δ ppm ;

SM : m/e = 105, 57, 104, 77, 41, 206 (M^+), 29, 122, 85, 63.

Pivalate de 2-phénoxyéthyle Eb. $55^{\circ}/1$ Pa

25 IR : 2995, 1740, 1610, 1510, 1495, 1470, 1410, 1390, 1300, 1280, 1180, 1100, 1070, 960, 900, 875 cm^{-1} ;

RMN : 1,2 (9H, s) ; 4,2 (4H, m) ; 7,0 (5H, m) δ ppm ;

SM : m/e = 129, 57, 77, 41, 73, 65, 94, 121, 29, 113, 222 (M^+), 85, 138.

Les exemples ci-après illustreront l'invention de manière plus détaillée. Cependant, l'invention ne saurait être réduite à ces seuls exemples.

Exemple I

tivement neutre, ont été séparément parfumées à l'aide des ingrédients suivants (concentrations) :

	a) pivalate de benzyle	(0,1%)
	b) pivalate de 2-méthyl-benzyle	(0,05%)
5	c) pivalate de 2-phényléthyle	(0,05%)
	d) pivalate de 2-phénoxyéthyle	(0,1%)

Après avoir été soumis à une évaluation olfactive, chacun des échantillons ainsi parfumés a été caractérisé comme suit :

	a) effet plaisant, diffus, note fleurie de genre bergamote
10	b) odeur fruitée et fleurie, genre bergamote
	c) odeur douce, rosée
	d) odeur très fleurie, fruitée, genre rose et poire.

Exemple 2

On a préparé une composition parfumante de base comme indiqué ci-après :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
15	Aldéhyde α -hexyl-cinnamique	200
	Alcool phényléthylique	100
	Aldéhyde α -méthyl-p-tert-butyl-hydrocinnamique	100
	Salicylate de benzyle	80
20	Acétate de p-tert-butyl-cyclohexyle	60
	EXALTOLIDE ^{®1)} à 10% *	50
	Benzoate de benzyle	40
	Linalol synth.	40
	Aldéhyde undécylénique à 10% *	40
25	Acétate de benzyle	30
	CYCLOSIA ^{®1)}	20
	MAYOL ^{®1)}	20
	Total	680

* dans le phtalate diéthylique

30 1) Origine : FIRMENICH SA, Genève - Suisse

La base ainsi préparée possède une odeur fleurie générique au sein de laquelle on distingue une note "muguet" caractéristique.

Diverses compositions parfumantes ont ensuite été préparées comme indiqué ci-après, par addition à ladite base parfumante des ingrédients suivants (parties en poids) :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Composition</u>			
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
	Base parfumante	680	680	680	680
5	Pivalate de benzyle	420	-	-	-
	Pivalate de 2-méthyl-benzyle	-	320	-	-
	Pivalate de 2-phényléthyle	-	-	420	-
	Pivalate de 2-phénoxyéthyle	-	-	-	320
	Total	1100	1000	1100	1000

- 10 Chacune des compositions parfumantes ainsi obtenues a ensuite été soumise à une évaluation olfactive sous forme de solution à 5% dans l'alcool éthylique et finalement caractérisée comme suit :

Composition A : odeur plus fraîche, avec une note bergamote

Composition B : odeur fruitée et fleurie plus arrondie, également un peu bergamote

Composition C : caractère muguet atténué ; odeur de type rose

Composition D : côté muguet atténué ; note fleurie générique plus arrondie ; note de tête fruitée, genre poire.

Exemple 3

Composition parfumante de type "fleuri-frais".

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
20	Pivalate de benzyle	200
	Pivalate de 2-phényléthyle	40
	Acétate de terpényle	150
	Elémol	100
	Linalol	100
25	Dihydromyrcénol à 10% *	80
	Aldéhyde alpha-hexyl-cinnamique	60
	Diméthyl-octanol	30
	Cyclopentylidène-acétate de méthyle ¹⁾ à 1% *	30
	Acétate de citronellyle	20

	Octanal à 10% *	20
	Décanal à 10% *	20
	Nonanal à 10% *	10
	Undécanal à 10% *	10
5	Diméthyl-cyclohexényl-carbaldéhyde	10

* dans le dipropylène-glycol

1) CYCLOPIDENE : spécialité de FIRMENICH SA, Genève - Suisse ; voir brevet CH 616'077.

Cette composition parfumante convient parfaitement bien au
10 parfumage de shampoings ou lotions capillaires.

Exemple 4

Composition parfumante de type "rose rouge".

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Pivalate de 2-phényléthyle	40
	Géranol synth.	250
	α -Isométhyl-ionone	150
15	Citronellol	150
	Acétate de benzyle	50
	CYCLOSIA [®] 1)	50
	Essence de rose bulgare à 10% *	50
	Rosinol crist.	50
20	Aldéhyde α -méthyl-p-tert-butyl-hydrocinnamique	40
	Alcool phényléthylique	30
	EXALTEX [®] 1)	30
	Isobutyrate de phénoxyéthyle	30
	Essence de citronelle de Java à 10% *	20
25	Essence de géranium d'Afrique	20
	Aldéhyde phénylacétique à 10% *	10
	β -Damascénone ²⁾ à 10% *	10

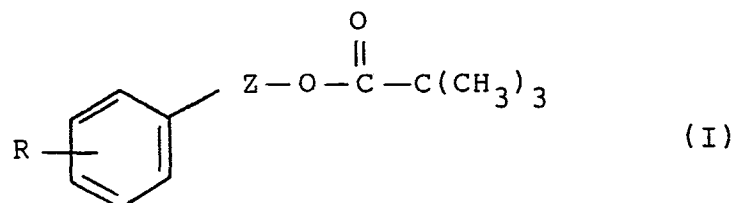
* dans le phtalate diéthylique

1) Origine FIRMENICH SA, Genève - Suisse

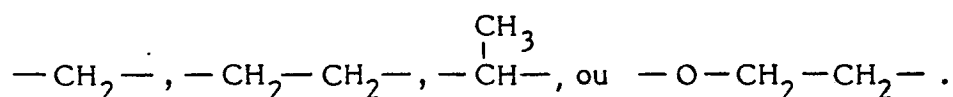
30 2) DORICENONE [®] (origine : FIRMENICH SA, Genève - Suisse)

REVENDICATIONS

1. Utilisation à titre d'ingrédient parfumant d'un composé de formule



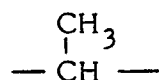
dans laquelle le symbole R représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et Z représente un radical bivalent de formule



5 2. Utilisation d'un composé de formule (I) selon la revendication 1, pur ou en mélange avec un ou plusieurs ingrédients parfumants, un solvant ou un support.

3. Composition parfumante, caractérisée en ce qu'elle contient un composé de formule (I) telle que définie à la revendication 1.

10 4. A titre de composé nouveau un composé de formule (I) telle que définie à la revendication 1, exception faite de celui dans laquelle le symbole R représente un atome d'hydrogène et Z le radical de formule



5. Pivalate de benzyle.

6. Pivalate de 2-méthyl-benzyle.

15 7. Pivalate de 3-méthyl-benzyle.

8. Pivalate de 4-méthyl-benzyle.

9. Pivalate de 2-phényl-éthyle.

10. Pivalate de 2-phénoxyéthyle.