

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 504 563 A1**

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **92101748.9**

51 Int. Cl.⁵: **C11B 9/00, A61K 7/46**

22 Date de dépôt: **03.02.92**

30 Priorité: **15.03.91 CH 796/91**

43 Date de publication de la demande:
23.09.92 Bulletin 92/39

84 Etats contractants désignés:
CH DE FR GB LI NL

71 Demandeur: **FIRMENICH SA**
1, route des Jeunes
CH-1211 Genève 8(CH)

72 Inventeur: **Giersch, Wolfgang Klaus**
323, rue de Bernex
CH-1233 Bernex(CH)
Inventeur: **Blanc, Pierre-Alain**
Chemin du Levrioux
CH-1263 Crassier(CH)
Inventeur: **Schulte-Elte, Karl-Heinrich**
44, chemin de Carabot
CH-1213 Onex(CH)

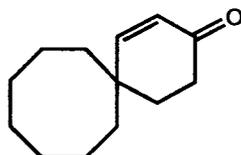
74 Mandataire: **Salvadori, Giuseppe, Dr.**
c/o Firmenich S.A. Case Postale 239
CH-1211 Genève 8(CH)

54 **Ingrédient parfumant à structure spirannique.**

57 La spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one est un ingrédient odoriférant pouvant servir au parfumage de bases parfumantes et de produits parfumés. Il sert à développer en particulier des notes de type costus, animal et cuir.

EP 0 504 563 A1

La présente invention a trait au domaine de la parfumerie. Elle concerne plus particulièrement l'utilisation d'un composé cétonique spirannique de formule



(I)

ou spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one, à titre d'ingrédient parfumant pour la préparation de parfums et produits parfumés. La spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one est une entité chimique connue. Kane Vinayak en a décrit la préparation à partir d'énamines d'aldéhydes cycloaliphatiques par réaction avec la méthylvinyle cétone [Synth. Commun. 6, 237-42 (1976)]. Une synthèse analogue a été proposée par N.R. Natale et al. [Org. Prep. Proced. Int. 9, 103-8(1977)], tandis que R.E. Zipkin et al. [Synthesis 1035-7(1980)] ont décrit un procédé qui avait recours au chlorure de phényl-sélénium et eau oxygénée. Enfin Kane Vinayak et al. ont pu préparer la spiro-cétone (I) par condensation du cyclooctanecarboxaldéhyde avec la pipéridine, suivie d'une cyclisation avec la méthyl-vinyle cétone [Org. Synth. 61,129-133(1983)].

Utilisée en tant qu'intermédiaire pour la préparation de dérivés du cyclophane, la spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one n'a pas été reconnue dans l'art antérieur comme pouvant présenter des propriétés odorantes utiles. En effet, aucun des documents cités ne mentionne ni ne suggère la possibilité d'un emploi de ce composé en parfumerie. C'est donc de façon surprenante que nous avons découvert qu'il présentait des caractères odorants avantageux et que par conséquent il pouvait être employé pour la manufacture de parfums et de bases parfumées concentrées et servir pour conférer, améliorer ou modifier l'odeur de produits de consommation variés, tels les savons, les détergents liquides et solides, les adoucissants textiles, les produits de toilette tels les cosmétiques, les shampoings, les crèmes, les produits de traitement capillaire, ou encore les produits d'entretien et les désodorisants d'air ambiant.

La spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one sert à développer des notes irisées rappelant par certains de ses aspects le 5-éthyl-2-nonanol ou la p-tert-amylcyclohexanone [Orivone : IFF; voir S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, sec. 166, Montclair, N.J. USA (1969)]. La spiro-cétone de l'invention possède en outre un aspect costus, animal et cuir, ses notes de fond rappelant le lin et la coumarine. Dotée d'une excellente puissance olfactive, la spiro-cétone (I) possède une très bonne substantivité sur le linge, particulièrement sur des tissus en coton. Des tissus lavés à l'aide de détergents parfumés avec la spiro-cétone (I) ont montré, après séchage, posséder une odeur plaisante poudrée et irisée, très prononcée. Ils développaient en outre une douceur presque coumarinée, ce qui confère à cet ingrédient une grande valeur, notamment pour toute utilisation en parfumerie fonctionnelle.

Les proportions dans lesquelles la spiro-cétone (I) sert à développer les effets odorants recherchés peuvent varier dans une gamme de valeurs assez étendue. Compte tenu de sa puissance, des concentrations de l'ordre de 0,5-1% peuvent, dans bien des cas, être suffisantes. Des valeurs de concentration inférieures peuvent être employées lors du parfumage de produits fonctionnels ou d'entretien, par exemple dans des savons ou des détergents, où des concentrations de 0,1% peuvent déjà promouvoir les effets recherchés. Bien entendu, ces valeurs de concentration ne doivent pas être interprétées de manière restrictive, l'homme du métier sait par expérience que dans toute utilisation pratique, la détermination de telles valeurs dépend de la nature des produits que l'on désire parfumer ainsi que de celle des co-ingrédients dans une composition donnée. La spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one peut être utilisée en l'état isolé, mais plus généralement elle sera employée en mélange avec des diluants, des supports ou excipients usuels, ainsi qu'avec d'autres ingrédients parfumants courants. De multiples exemples de tels co-ingrédients et additifs sont fournis dans l'art antérieur [voir par exemple S. Arctander, op. cit.].

La présente invention a donc pour objet, outre l'utilisation telle que définie plus haut, une composition parfumante ainsi que des produits parfumés contenant la spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one à titre d'ingrédient parfumant actif.

Comme indiqué plus haut, la spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one est un composé connu qui peut être obtenu en suivant l'un des procédés de préparation décrits dans les documents cités, par exemple à partir de cyclooctanecarboxaldéhyde par réaction avec la méthyl-vinyle cétone en présence d'acide p-toluènesulfonique. Le produit obtenu était en tous points identique aux indications fournies par la littérature.

L'invention est illustrée de manière plus détaillée par les exemples d'application suivants.

Exemple 1

On a préparé une composition parfumante de base pour détergents en poudre en mélangeant les ingrédients suivants:

5

	Ingrédients	Parties en poids
	Acétate de benzyle	250
10	Acétate de phényléthyle	100
	Acétate de styrallyle	125
	Aldéhyde C9 10% *	50
15	Aldéhyde C10 10% *	50
	Allyl amyle glycolate	50
	Anthranilate de méthyle 10% *	50
20	Citronellol	50
	Acétate de verdyle	25
	Diphényloxyde 10% *	200
	Acétate de p-tert-butylcyclohexyle	250
25	Essence de girofle de Madagascar	100
	Galaxolide 50 MIP 1)	200
	Galione 2)	50
30	Geraniol brut (Glidden) 465	100
	Lilial ® 3)	100
	Linalol	1000
35	Menthone purifiée 10% *	250
	Essence de patchouli	125
	Phénylacétate de phényléthyle	50

40

45

50

55

	Essence d'orange du Brésil	125
	Salicylate d'amyle	100
5	Salicylate de benzyle	150
	Salicylate d'hexyle	3500
	Terpinéol ord.	2000
	Tetrahydromugol 1)	600
10	Polywood ® 4)	50
	Ylang synthétique	50
	Coumarine	<u>100</u>
15	Total	9850

* dans le dipropylèneglycol (DIPG)

- 20 1) origine : International Flavors and Fragrances Inc., USA
 2) méthylionone ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
 3) origine : L. Givaudan, Vernier, Suisse
 25 4) acétate de 1,7,7,-triméthylbicyclo[4.4.0]décyle ; origine : Firmenich SA,
 Genève, Suisse

30 L'adjonction de 15 parties en poids de spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one à 985 parties de la composition de base a fourni une nouvelle composition possédant un caractère marqué de type irisé et violette. La spiro[5.7]-tridéc-1-ène-3-one ajoutée confère à la composition un aspect odorant de propreté dont la note se marie agréablement avec la douceur des notes poudrées de type coumariné, méthylionone ou de type salicylate.

Exemple 2

35 On a préparé une composition parfumante de base de type vetyver en mélangeant les ingrédients suivants:

	Ingrédients	Parties en poids
40	Essence de vetyver Haïti	500
	Rhubofix 1)	20
	Vertofix coeur 2)	260
	Cedroxyde 3)	100
45	Cedrol	<u>100</u>
	Total	980

50

55

- 1) époxyéthyl-méthyltricycloundécène ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 5 2) origine : International Flavors and Fragrances Inc., USA
- 3) triméthylcyclododécatriène époxyde ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

10

L'adjonction, à raison de 2% de spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one à la base parfumante ainsi préparée renforce l'aspect boisé-vetyver de la composition tout en lui conférant un caractère naturel.

Revendications

15

1. Utilisation de la spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one à titre d'ingrédient parfumant.
2. Composition parfumante caractérisée en ce qu'elle contient à titre d'ingrédient parfumant actif de la spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one en combinaison avec des diluants, des supports ou excipients usuels ainsi qu'avec d'autres ingrédients parfumants courants.
- 20 3. Produit parfumé caractérisé en ce qu'il contient à titre d'ingrédient parfumant actif de la spiro[5.7]-tridéc-1-ène-3-one.
- 25 4. A titre de produit parfumé selon la revendication 3, un savon, un détergent, un adoucissant textile, un cosmétique, une crème, un shampoing, un produit capillaire, un produit d'entretien ou un désodorisant d'air ambiant.
- 30 5. Procédé pour conférer, améliorer ou modifier les propriétés odorantes d'une composition parfumante ou d'un produit de consommation parfumé, caractérisé en ce qu'on additionne à une base parfumante ou produit de consommation de la spiro[5.7]tridéc-1-ène-3-one en quantité olfactivement perceptible.

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 10 1748

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 074 693 (NAARDEN) * revendications 1-3 * ---	1-5	C11B9/00 A61K7/46
D,A	SYNTHETIC COMMUNICATIONS vol. 6, no. 3, 1976, pages 237 - 242; KANE V. VYANAK: 'A general and efficient approach to spirocyclohexadienones' * le document en entier * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
D,A	ORGANIC PREPARATIONS AND PROCEURES INTERNATIONAL vol. 9, no. 3, 1977, pages 103 - 108; N.R.NATALE ET AL.: 'An efficient, general synthesis of spiroalkenes and related derivatives' * le document en entier * ---	1	
D,A	SYNTHESIS 1980, pages 1035 - 1037; R.E.ZIPKIN ET AL.: 'An efficient and mild method for the dehydrogenation of spiroenones to spirodienones via organoselenium reagents' * le document en entier * -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15 JUIN 1992	Examinateur VAN MOER A. M. J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 01.82 (P0402)