

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 694 604 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
31.01.1996 Bulletin 1996/05

(51) Int. Cl.⁶: **C11B 9/00**, A61K 7/46

(21) Numéro de dépôt: **95107361.8**

(22) Date de dépôt: **16.05.1995**

(84) Etats contractants désignés:
CH DE FR GB LI NL

(30) Priorité: **28.07.1994 CH 2386/94**

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

(72) Inventeurs:
• **Naef, Ferdinand**
CH-1227 Carouge (CH)

- **Decorzant, René**
CH-1213 Onex (CH)
- **Escher, Sina Dorothea**
CH-1232 Confignon (CH)
- **Gaudin, Jean-Marc**
F-74100 Annemasse (FR)
- **Blanc, Pierre-Alain**
Ch-1263 Crassier (CH)

(74) Mandataire: **Salvadori, Giuseppe, Dr. et al**
CH-1211 Genève 8 (CH)

(54) **Utilisation du 1,3-undécadién-5-yne à titre d'ingrédient parfumant**

(57) Le 1,3-undécadién-5-yne et ses isomères de configuration (E) et (Z) sont des ingrédients parfumants utiles, servant à impartir aux compositions parfumantes et articles parfumés dans lesquels ils sont incorporés des odeurs à caractère galbanum, floral, voire fruité-hespéridé.

EP 0 694 604 A2

Description

La présente invention a trait au domaine de la parfumerie. Elle concerne, plus particulièrement, l'utilisation du 1,3-undécadién-5-yne à titre d'ingrédient parfumant.

5 Ce composé est bien connu de l'art antérieur. Il a en effet été cité à plusieurs reprises en tant qu'intermédiaire utile dans la synthèse du 1,3,5-undécatriène et ses isomères [voir, par ex., B.P. Andreini et al., *Tetrahedron* **43**, 4591 (1987); F. Näf et al., *Helv. Chim. Acta*, **58**, 1016 (1975)]. Cependant, nous n'avons trouvé dans ces références aucune mention, ni même suggestion de l'utilité éventuelle de ce composé, ou de l'un de ses stéréoisomères, pour la parfumerie.

10 Or, nous avons en effet découvert que le 1,3-undécadién-5-yne et ses isomères de configuration (E) et (Z) possèdent des odeurs très performantes et qu'ils servent à créer des effets olfactifs à la fois de type floral, vert et galbanum. C'est ainsi que le (E)-1,3-undécadién-5-yne se révèle être un ingrédient parfumant de choix, son odeur étant remarquablement puissante et présentant un caractère de type galbanum et fruité, rappelant l'odeur de la peau de mandarine, avec une note bien marquée du type de celle qui est caractéristique de l'octynecarbonate de méthyle et de l'heptynecarbonate de méthyle. Il s'agit d'une note odorante très jolie, évoquant l'odeur des feuilles de violette, mais possédant également
15 un caractère vert et fruité qui rappelle l'odeur de la Dynascone® [1-(5,5-diméthyl-1-cyclohexén-1-yl)-4-pentén-1-one; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse], tout en étant moins allylique et doté d'un caractère galbanum plus prononcé, ainsi que d'une sous-note hespéridée-mandarine très propre. L'utilisation de ce composé en parfumerie constitue ainsi un mode d'exécution préférentiel de la présente invention.

Pour sa part, le (Z)-1,3-undécadién-5-yne est aussi un ingrédient parfumant utile, son odeur étant cependant plus
20 verte, avec un caractère mastic-ocimène plus prononcé.

De par leurs qualités olfactives, ces deux composés trouvent ainsi un emploi très varié en parfumerie, notamment pour la préparation de bases et concentrés parfumants, parfums et eaux de cologne, ainsi que dans le parfumage d'articles de consommation divers tels que savons, gels de douche ou bain, shampoings et autres produits d'hygiène capillaire, préparations cosmétiques, désodorisants corporels ou d'air ambiant, ou encore détergents ou adoucissants textiles et produits d'entretien.
25

Dans ces applications, ils peuvent être employés soit seuls, soit, comme il est plus courant en parfumerie, en mélange avec d'autres ingrédients parfumants, des solvants ou des adjuvants d'usage courant en parfumerie et que l'homme du métier est à même de choisir en fonction de l'effet désiré et de la nature du produit à parfumer. Une description détaillée de tels ingrédients est ici superflue et on peut citer à titre d'exemple des ingrédients tels que ceux décrits dans
30 des ouvrages de référence comme celui de S. Arctander, *Perfume & Flavor Chemicals*, Montclair, N.J., USA (1969).

En particulier, on peut les utiliser également sous forme de leurs mélanges isomériques, dans lesquels les proportions relatives (E)/(Z) peuvent varier dans une gamme de valeurs comprises entre 1:0 et 0:1, en prenant toutes les valeurs intermédiaires. Selon l'invention, lorsque l'on utilise ces mélanges de (E)-1,3-undécadién-5-yne et (Z)-1,3-undécadién-5-yne, on préfère ceux ayant 50% en poids ou plus du premier composé cité.
35

Les concentrations dans lesquelles ces composés et leurs mélanges susmentionnés peuvent être utilisés pour obtenir les effets parfumants désirés varient dans une gamme de valeurs très étendue, étant bien connu que ces valeurs dépendent et de la nature de l'article à parfumer et de l'effet odorant recherché, ainsi que de la nature des autres coingrédients dans une composition donnée. C'est ainsi que des concentrations de l'ordre de 0,5 à 5%, voire 10% ou plus en poids dudit composé, par rapport au poids de la composition, sont tout à fait appropriées lorsque les composés
40 cités sont ajoutés à des compositions parfumantes variées. Des concentrations nettement inférieures à ces valeurs peuvent être employées lorsqu'ils sont utilisés pour le parfumage d'articles divers tels que ceux cités plus haut.

Comme mentionné plus haut, la synthèse de ces composés a été décrite, notamment par F. Näf et al. dans la référence citée plus haut.

L'invention concerne donc leur utilisation en parfumerie ainsi que les compositions parfumantes et articles parfumés
45 les contenant. Elle sera maintenant décrite plus en détail à l'aide des exemples suivants.

50

55

Exemple 1Composition parfumante

5 On a préparé une composition parfumante de base en mélangeant les ingrédients suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
10	Acétate de géranyle à 10%*	10
	Acétate de linalyle	15
	Essence de bergamote	120
15	Cedroxyde ® 1)	95
	Essence de citron de Californie	20
	Coumarine	10
	Dihydromyrcénol 2)	40
20	Exaltolide ® 3)	55
	Galaxolide ® 50 4)	95
	Hedione ® 5)	40
25	Indol à 10%**	5
	Isobutylquinoléine 6) à 1%*	20
	Lyral ® 7)	45
30	Essence de mandarine	55
	Mousse cristal à 10%*	30
	Essence de muscade	10
35	trans-1-[2,2,6-Triméthyl-1-cyclohexyl]-3-hexanol 8) à 10%*	15
	Essence de patchouli	15
	Polysantol ® 9)	5
	Polywood ® 10)	190
40	Salicylate d'amyle	15
	Triplal ® 11) C	5
	γ-Undécalactone à 1%*	10
45	β-Ionone à 10%*	<u>10</u>
	Total	930

50

55

* dans le dipropylèneglycol (DIPG)

** dans la triéthanolamine

- 1) triméthyl 13-oxabicyclo[10.1.0]tridéca-4,8-diène ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 2) 2,6-diméthyl-7-octén-2-ol ; origine : International Flavors & Fragrances, USA
- 3) cyclopentadécanolide ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 4) 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexaméthyl-cyclopenta[g]isochromène : origine : International Flavors & Fragrances, USA
- 5) dihydrojasmonate de méthyle ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 6) origine : International Flavors & Fragrances, USA
- 7) 4-(4-hydroxy-4-méthyl-pentyl)-3-cyclohexène-1-carboxaldéhyde ; origine : International Flavors & Fragrances, USA
- 8) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 9) 3,3-diméthyl-5-(2,2,3-triméthyl-3-cyclopentén-1-yl)-4-pentén-2-ol ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 10) acétate de perhydro-5,5,8a-triméthyl-2-naphtyle ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 11) 2,4-diméthyl-3-cyclohexène-1-carboxaldéhyde ; origine : International Flavors & Fragrances, USA

L'addition à cette composition de base de type boisé-musqué, floral, de 70 parties en poids d'une solution à 10% dans le DIPG du (E)-1,3-undécadién-5-yne lui impartit un effet à la fois vert et feuilles de violette très marqué et exalte la note fraîche de type hespéridé et notamment le caractère mandarine de la composition.

Exemple 2

Composition parfumante pour adoucissant textile

On a préparé une composition parfumante de base destinée au parfumage d'un adoucissant textile, en mélangeant les ingrédients suivants :

<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
Acétate de benzyle	55
Acétate de carbinol	25

	Acétate de cis-3-hexényle à 1%*	30
5	Acétate de citronellyle	5
	Acétate de p-tert-butyl-cyclohexyle	45
	Aldéhyde anisique	5
	Aldéhyde hexylcinnamique	60
10	Citronellol	55
	γ -Décalactone à 10%*	15
	β -Damascone à 50% dans le citrate d'éthyle	10
	Ethylvanilline à 10%*	5
15	Exaltex ® 1)	30
	Géraniol	75
	Galaxolide ® 50 2)	40
20	α -Ionone à 10%*	20
	Isobutylquinoléine 3) à 1%*	25
	Isobutyrate de phényléthyle	5
	Iralia ® 4)	25
25	Lilial ® 5)	35
	Linalol	35
	Lyrat ® 6)	15
	Méthylnaphtylcétone crist.	10
30	Mousse cristal à 10%*	10
	Phénéthylol	170
	Polysantol ® 7)	5
35	Propionate de verdyle	20
	Rosalva ® 8) à 10%*	5
	Rosinol crist.	25
	Salicylate d'amyle	60
40	Salicylate d'hexyle	50
	Ylang synth.	<u>20</u>
	Total	990

45 * dans le DIPG

1) pentadécanolide ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

2) voir Exemple 1

3) voir Exemple 1

50 4) méthylionone ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

5) 2-méthyl-3-(4-tert-butyl-1-phényl)-propanal ; origine : Givaudan-Roure, Vernier, Suisse

55

6) voir Exemple 1

7) voir Exemple 1

8) 9-décén-1-ol ; origine : International Flavors & Fragrances, USA

10 A cette composition de base de type fleuri, rosé, poudré, violette, on a ajouté 10 parties en poids d'une solution à 10% dans le DIPG de (E)-1,3-undécadién-5-yne, pour obtenir une composition nouvelle dont la note de type floral-violette, impartie notamment par l'Iralia[®] et l' α -ionone, était nettement accentuée. Par ailleurs, l'odeur de la composition était alors devenue plus verte-fruitée, avec une légère connotation liquoreuse, dont l'effet était particulièrement agréable sur du linge humide ayant été traité avec un adoucissant textile contenant, à raison de 0,1% en poids, cette composition nouvelle.

Revendications

1. Utilisation du 1,3-undécadién-5-yne à titre d'ingrédient parfumant, pour la préparation d'une composition parfumante ou d'un article parfumé.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le 1,3-undécadién-5-yne se présente sous forme de l'un de ses isomères de configuration (E) ou (Z) ou d'un mélange des deux.
3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit mélange contient au moins 50% en poids de (E)-1,3-undécadién-5-yne, par rapport au poids du mélange.
4. Composition parfumante ou article parfumé résultant de l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 3.
5. A titre d'article parfumé selon la revendication 4, un parfum ou une eau de toilette, un savon, un gel de douche ou bain, une préparation cosmétique, un shampoing ou autre produit d'hygiène capillaire, un désodorisant corporel ou d'air ambiant, un détergent ou un adoucissant textile, ou un produit d'entretien.