



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

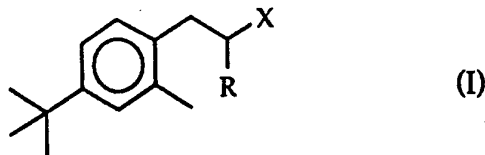
<p>(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C07C 47/228, 47/232, 43/303, 33/20, C07D 317/12, 313/08, A61K 7/46, C11B 9/00, C07C 45/62, 45/30, 45/51</p>	A1	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 94/27946 (43) Date de publication internationale: 8 décembre 1994 (08.12.94)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/IB94/00115 (22) Date de dépôt international: 19 mai 1994 (19.05.94) (30) Données relatives à la priorité: 1577/93-0 26 mai 1993 (26.05.93) CH (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): FIRMENICH S.A. [CH/CH]; 1, route des Jeunes, Case Postale 239, CH-1211 Genève 8 (CH). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): WINTER, Beat [CH/CH]; 1, chemin Champ-Fleury, Sézenove, CH-1233 Bernex (CH). SKOUROUMOUNIS, George [AU/CH]; Rue du Rocher, 36, CH-2000 Neuchatel (CH). (74) Mandataires: SALVADORI, Giuseppe etc.; Firmenich S.A., Case Postale 239, CH-1211 Genève 8 (CH).</p>	<p>(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	

(54) Title: NOVEL AROMATIC COMPOUNDS AND THEIR USE IN PERFUME PRODUCTS

(54) Titre: COMPOSES AROMATIQUES NOUVEAUX ET LEUR UTILISATION EN PARFUMERIE

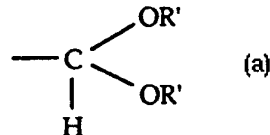
(57) Abstract

The compounds of formula (I), wherein the symbol X denotes a -CHO group or an acetal group of formula (a), the symbols R', taken alone, each denote a straight or branched, saturated or unsaturated C₁ - C₄ hydrocarbon radical or, taken together, denote an optionally substituted C₁ - C₄ alkylene radical, and the symbol R denotes a hydrogen atom or a methyl radical, are useful as perfuming ingredients for the preparation of perfuming compositions and perfume articles, to which they impart floral-type scents.



(57) Abrégé

Les composés de formule (I), dans laquelle le symbole X représente un groupe -CHO ou un groupe acétal de formule (a), les symboles R', pris isolément, représentant chacun un radical hydrocarbure de C₁ à C₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou pris ensemble, représentant un radical alkylène de C₁ à C₄, éventuellement substitué, et le symbole R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, sont utiles à titre d'ingrédients parfumants pour la préparation de compositions parfumantes et d'articles parfumés, auxquels ils impartissent des notes de type floral.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

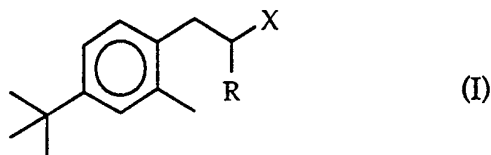
AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Bésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Composés aromatiques nouveaux et
leur utilisation en parfumerie

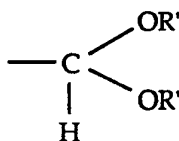
5

Domaine technique

La présente invention a trait à des acétals et aldéhydes aromatiques nouveaux, utiles à titre d'ingrédients parfumants. Elle concerne, en effet, des
10 composés de formule



dans laquelle le symbole X représente un groupe -CHO ou un groupe acétal
15 de formule



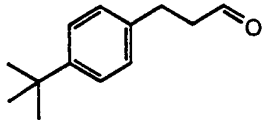
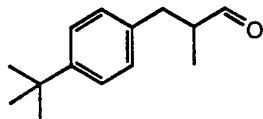
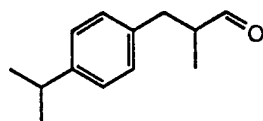
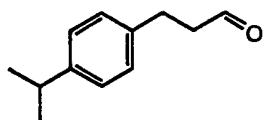
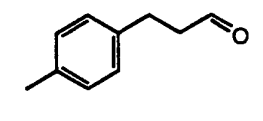
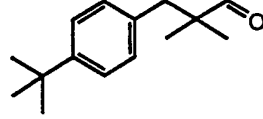
les symboles R', pris isolément, représentant chacun un radical alkyle de C₁ à C₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou pris ensemble, représentant un
20 radical alkylène de C₁ à C₄, éventuellement substitué, et le symbole R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

25

Technique antérieure

Comme il ressort du tableau suivant, on connaît de l'art antérieur plusieurs composés de structure proche de celle des composés (I), dont certains ont rencontré du succès commercial. Plusieurs de ces composés sont d'ailleurs décrits dans l'oeuvre de référence de S. Arctander, Perfume and
30 Flavor Chemicals, Montclair, N.J., USA (1969) et ceci est indiqué dans le tableau.

TABLEAU

Composés	Odeur	Référence
	très forte, florale type muguet	Naarden Int. - feuille de produit
	florale, verte, fleur de tilleul	Arctander 496
	florale, verte, concombre, melon, fleur de tilleul	Arctander 758
	florale, douce, verte fruitée	Arctander 2741
	florale, douce, épicée	Arctander 2073
	florale, verte, muguet	NL 7905175

Malgré l'abondance de produits connus de ce type, l'activité de
 5 recherche dans ce domaine reste soutenue, notamment dans le but de trouver
 des composés présentant des nuances odorantes plus variées et aussi des
 composés dont la stabilité en composition soit améliorée par rapport aux
 produits connus. En effet, ces aldéhydes connus sont très sensibles à
 l'oxydation, se transformant facilement en les acides correspondants, lesquels
 10 sont soit inodores, soit d'une odeur désagréable, mais en tout cas ne
 possèdent plus les caractères odorants recherchés.

Exposé de l'invention

Or nous avons maintenant découvert de façon surprenante que les composés (I) possèdent des propriétés odorantes très utiles et distinctes de celles des produits de l'art antérieur. En particulier, nous avons constaté que le 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal selon l'invention permettait de remplacer avec bonheur, dans ses applications typiques, l'aldéhyde p-tert-butyl- α -méthyl-hydrocinnamique ou 3-(4-tert-butyl-1-phényl)-2-méthylpropanal, aussi connu sous le nom de LILIAL[®] (origine : Givaudan-Roure, Vernier, Suisse), tout en étant, en pratique, d'un emploi plus étendu que celui-ci.

Ce résultat de nos recherches était d'autant plus inattendu que, malgré le grand nombre de composés nouveaux que nous avons préparé et qui possédaient des groupes alkyles ou alkényles dans les différentes positions du squelette benzénique et de la chaîne latérale, seuls les composés (I), et en particulier le dérivé dans lequel R = H, ont montré des caractères odorants exceptionnels. Ces caractères se sont en effet révélés lors de laborieuses évaluations olfactives entreprises par des panels d'experts parfumeurs, lesquels ont découvert avec surprise la supériorité des qualités odorantes de ces composés, supériorité bien évidente non seulement lors de l'évaluation sur mouillette du produit à l'état pur ou en composition, mais aussi lors de son application pour le parfumage notamment de détergents et adoucissants textiles.

C'est ainsi que nous avons constaté que le 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal, le composé préféré de l'invention, développe une odeur réminiscente de celle de l'aldéhyde connu cité plus haut, mais qui possède en plus un caractère anisique, muguet tout à fait distinctif.

Par ailleurs, comme il ressort des exemples présentés plus loin, ce composé selon l'invention présente, vis-à-vis de l'aldéhyde connu cité plus haut, une puissance odorante accrue et une meilleure stabilité contre l'oxydation à l'air. L'invention fournit ainsi un composé nettement plus stable que le LILIAL[®] connu et qui se prête aussi bien à l'emploi dans des compositions où ce composé connu est typiquement utilisé qu'à la préparation de compositions parfumantes originales.

Les composés de l'invention trouvent un emploi avantageux aussi bien en parfumerie fine, qu'en parfumerie fonctionnelle et de par leurs propriétés odorantes, leur application est bien plus étendue que celle de l'aldéhyde p-tert-butyl- α -méthyl-hydrocinnamique connu. Ils servent à

préparer des bases parfumantes et des parfums et sont également fort utiles pour le parfumage d'articles de consommation divers tels les savons, les gels de douche ou bain, les shampoings et produits après-shampoing, les préparations cosmétiques et les désodorisants corporels ou d'air ambiant.

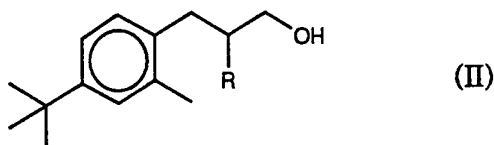
5 D'autre part, grâce à la puissance et à la substantivité de sa note, le 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal en particulier s'est révélé d'un emploi très avantageux dans le parfumage de détergents ou adoucissants textiles. Les produits d'entretien peuvent également être parfumés à l'aide des composés (I).

10 Dans ces applications, on peut les utiliser dans une gamme de concentrations fort étendue. A titre d'exemple on peut citer des concentrations de l'ordre de 5 à 10%, voire même 15 ou 20% en poids, par rapport au poids de la composition dans laquelle ils sont incorporés.

15 Il est clair cependant que ces valeurs ne peuvent être données qu'à titre indicatif, puisque les concentrations de composé (I) dépendent, et de l'effet olfactif désiré, et de la nature du produit que l'on désire parfumer. D'autre part, elles sont également dépendantes de la nature des autres ingrédients dans une composition donnée, lorsque les composés (I) sont utilisés en mélange avec des solvants, adjuvants et co-ingrédients parfumants
20 d'usage courant. La mention spécifique de tels co-ingrédients est ici superflue. L'état de la technique en présente bien des exemples et l'homme du métier est à même de choisir ceux qui conviendront le mieux à l'effet odorant recherché. On citera comme exemple de référence l'ouvrage de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, Montclair, N. J., USA (1969).

25 Des valeurs bien inférieures à celles citées plus haut, de l'ordre de 0,1 à 0,5% en poids, par rapport au poids de la composition dans laquelle ils sont incorporés, seront normalement utilisées lors de l'emploi des composés (I) dans le parfumage des articles de consommation divers susmentionnés, par exemple savons, détergents et adoucissants textiles.

30 Les composés (I) sont préparés selon un procédé original qui fait également l'objet de l'invention et qui est caractérisé en ce qu'on fait réagir un alcool de formule



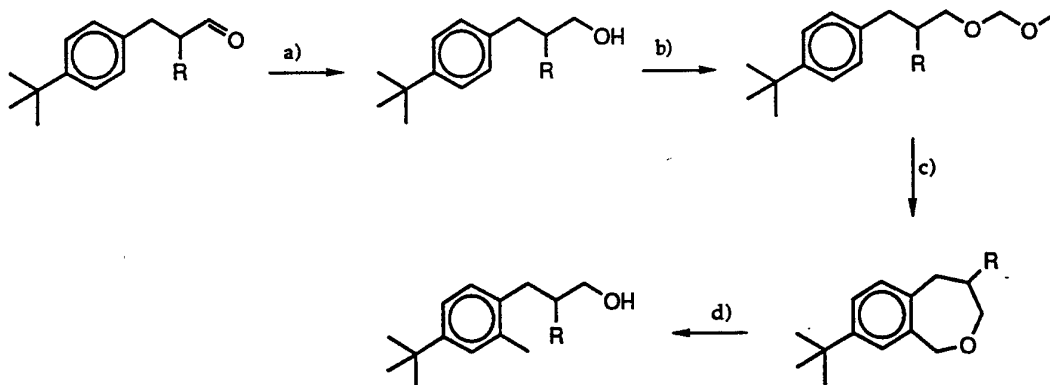
dans laquelle le symbole R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, avec un agent oxydant connu pour sa capacité d'oxyder la fonction alcool en aldéhyde, dans un solvant organique inerte, pour obtenir un aldéhyde de formule (I), et, le cas échéant, on transforme cet aldéhyde en l'acétal correspondant, de façon connue en soi.

En tant qu'agent oxydant on peut utiliser un réactif d'usage courant dans les réactions d'oxydation d'alcool en aldéhyde dont on trouve de nombreux exemples dans des ouvrages de référence tels que par exemple le livre de H.O. House, *Modern Synthetic Reactions*, W.A. Benjamin Inc. 2nd ed., USA (1972).

La réaction aura lieu dans un solvant organique inerte d'usage courant pour ce type de réactions. Des exemples de tels solvants peuvent être trouvés dans l'oeuvre de référence citée.

Les composés de formule (II) sont des alcools aromatiques qui peuvent être préparés à partir de produits commerciaux, selon le schéma que voici :

SCHEMA I



20

R = H, CH₃

a) LiAlH₄, éther

b) LiBr, CH₂(OCH₃)₂, acide p-toluènesulfonique

25 c) AlCl₃, CH₂Cl₂

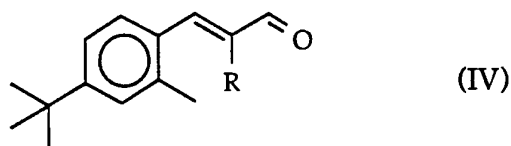
d) 5% Pd-C, acétate d'éthyle, H₂

Une autre synthèse du 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)-1-propanol (R = H) a, par ailleurs, été décrite par P. Cagniant et al. dans Bull. Soc. Chim. France, 1969, 985.

30

Lorsque désiré, les aldéhydes de formule (I) peuvent être transformés en les acétals correspondants à l'aide de méthodes bien connues de l'homme de l'art. De telles méthodes incluent, par exemple, la réaction de l'aldéhyde (I) avec un alcool ou un diol approprié, en présence d'un catalyseur acide [voir, par exemple, J. March, *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms & Structure*, section 6-6, 3ème éd., John Wiley & Sons, USA (1985)].

Alternativement, les composés de formule (I) peuvent être préparés selon un autre procédé original, caractérisé en ce qu'on soumet à une hydrogénation catalytique, dans un solvant organique inerte, un aldéhyde de formule



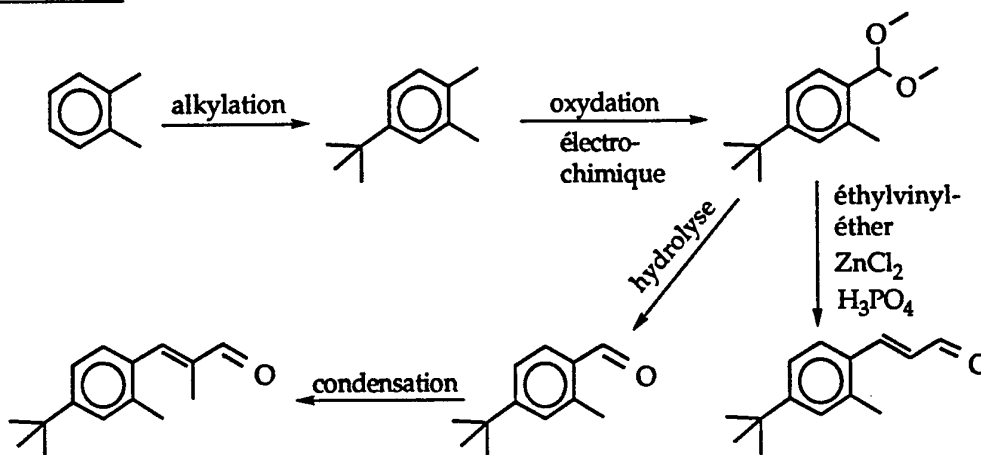
dans laquelle R a le sens indiqué à la formule (I) et, le cas échéant, on acétalyse, de façon connue en soi, l'aldéhyde (I) ainsi obtenu.

La réaction d'hydrogénation a lieu en présence d'un catalyseur tel que le Pd-C, dans les conditions décrites plus loin.

Les produits de départ de formule (IV) sont des composés nouveaux, préparés à partir de l'o-xylène, selon le schéma que voici :

20

SCHEMA II



La première étape de ce procédé est une alkylation classique, effectuée en présence de quantités catalytiques de $AlCl_3$ [voir P. Cagniant et al., réf. citée]. Le 4-tert-butyl-1,2-diméthylbenzène ainsi obtenu est ensuite oxydé électrochimiquement en l'acétal correspondant. Ce dernier a ensuite été

25

transformé en l'aldéhyde (IV) non méthylé dans la chaîne à l'aide d'une réaction de condensation de type Müller-Cunradi [voir, par exemple, U. von der Bruggen et al., J. Org. Chem. 53, 2920 (1988) et références y citées], à l'aide d'un acide de Lewis, par exemple le $ZnCl_2$, mais effectuée en présence d'acide phosphorique.

Les conditions dans lesquelles les réactions illustrées aux schémas I et II ont été effectuées sont décrites plus en détail dans les exemples de préparation présentés ci-après, dans lesquels les températures sont indiquées en degrés centigrades et les abréviations ont le sens usuel dans l'art.

L'invention sera également illustrée de façon plus détaillée à l'aide des exemples d'application en parfumerie présentés plus loin.

Description sommaire du dessin

La Figure 1 représente le graphique ayant trait à l'expérience décrite à l'Exemple 18.

Manières de réaliser l'invention

Exemple 1

Préparation de 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal

a) Méthode selon le schéma I

A une suspension de chlorochromate de pyridinium (PCC, 13,4 g, 62,0 mmole) dans le CH_2Cl_2 (80 ml) on a ajouté à température ambiante une solution de 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)-1-propanol (9,1 g, 44 mmole) dans CH_2Cl_2 (20 ml). Après 15 h, le mélange a été dilué à l'éther (200 ml), filtré et passé à travers une colonne de Florisil® (adsorbant pour la chromatographie ; origine : Fluka, Suisse). L'éluant a été concentré et distillé pour fournir le propanal désiré avec une pureté de 90% (rend. 54%).

P. f. 81-83°, recristallisé (-30°/éther de pétrole)

IR(pur) : 2960, 2900, 2860, 2810, 2720, 1725, 1610, 1510, 1460, 1390, 1270, 1140, 1110, 1040, 885, 830 cm^{-1}

RMN(1H , 360MHz, $CDCl_3$) : 9,83(large, 1H) ; 7,18(s, 1H) ; 7,16(d, J=9Hz, 1H) ; 7,06(d, J=9Hz, 1H) ; 2,95-2,87(m, 2H) ; 2,76-2,68(m, 2H) ; 2,31(s, 3H) ; 1,30(s, 9H) δ ppm

RMN(^{13}C , 90,5MHz, CDCl_3) : 201,8(d) ; 149,3(s) ; 135,4(s) ; 135,4(s) ; 128,2(d) ;
127,4(d) ; 123,1(d) ; 44,0(t) ; 34,3(s) ; 31,4(3q) ; 25,0(t) ; 19,6(q) δ ppm
SM : 204(18), 189(100), 171(10), 161(9), 145(75), 133(15), 131(19), 130(20),
119(15), 115(18), 105(23), 91(18), 87(3), 77(8), 65(6), 57(14), 41(13)

5 Odeur décrite plus haut.

Le 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)-1-propanol de départ a été préparé selon le schéma I, à partir de 3-(4-tert-butyl-1-phényl)propanal (origine : Quest Int.). On a procédé comme suit.

10 Sous N_2 et à température ambiante, 0,5 moles de 3-(4-tert-butyl-1-phényl)propanal dans le diéthyléther ont été ajoutés lentement à une suspension de LiAlH_4 (0,5 éq. mol) dans l'éther. La réaction a été suivie par chromatographie en couche mince et était complète 15 minutes après la terminaison de l'introduction. Le mélange réactionnel a été refroidi à 0°
15 et traité avec une solution 1 N en NaOH (volume de solution = 5 fois le poids de LiAlH_4 utilisé dans la réaction). La phase étherée a été filtrée et l'évaporation du solvant a fourni le 3-(4-tert-butyl-1-phényl)-1-propanol (rend. 83%, pureté 88%).

20 IR(pur) : 3320, 2940, 2850, 1500, 1450, 1405, 1385, 1365, 1260, 1050, 1010, 825 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 7,31(d, J=9Hz, 2H) ; 7,14(d, J=9Hz, 2H) ; 3,72-3,63(m, 2H) ; 2,71-2,64(m, 2H) ; 1,94-1,84(m, 2H) ; 1,56-1,50(large, 1H) ; 1,32(s, 9H) δ ppm

25 RMN(^{13}C , 90,5MHz, CDCl_3) : 148,7(s) ; 138,8(s) ; 128,1(2d) ; 125,3(2d) ; 62,3(t) ; 34,3(s) ; 34,2(t) ; 31,5(t) ; 31,4(3q) δ ppm

SM : 192(15), 177(100), 159(13), 147(4), 131(53), 117(24), 105(12), 91(28), 77(6), 57(12), 41(14)

30 Le propanol susmentionné a ensuite été transformé en le 1-tert-butyl-4-(3-méthoxyméthoxypropyl)benzène à l'aide de diméthoxyméthane, de façon analogue à celle décrite par J.L. Gras et al. dans Synthesis 74, (1985) mais en utilisant 12 équivalents de diméthoxyméthane pour 1 équivalent d'alcool. Le méthoxyméthyléther susmentionné a été ensuite transformé comme il est décrit par A. Rieche et al., Chem. Ber. 95, 91 (1962) mais en utilisant
35 comme solvant le dichlorométhane. La concentration de méthoxyméthyléther dans ce solvant a varié entre 0,1 et 0,3 M. Le produit de la réaction a été purifié par chromatographie pour fournir la 8-tert-butyl-1,3,4,5-tétrahydro-2-benzoxépine (rend. 67%, pureté >99%).

P. éb. 92°/16 Pa

P. f. 49°

IR(pur) : 2940, 2880, 2820, 1500, 1445, 1430, 1355, 1250, 1220, 1100, 1095, 1030,
995, 970, 910, 895, 880, 830, 815, 750, 730, 670 cm^{-1}

5 RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 7,22-7,13(m, 2H) ; 7,10(d, J=7,2Hz, 1H) ; 4,66(s,
2H) ; 4,07-4,02(m, 2H) ; 2,99-2,93(m, 2H) ; 1,87-1,80(m, 2H) ; 1,30(s, 9H) δ
ppm

RMN(^{13}C , 90,5MHz, CDCl_3) : 149,0(s) ; 139,6(2s) ; 128,9(d) ; 125,7(d) ;
124,5(d) ; 75,7(t) ; 75,6(t) ; 35,0(t) ; 34,3(s) ; 31,4(3q) ; 30,5(t) δ ppm

10 SM : 204(17), 189(100), 171(15), 147(24), 145(55), 131(21), 115(22), 105(24),
91(28), 77(12), 71(9), 65(10), 57(25), 51(4), 41(20)

Odeur : florale, fleurs blanches, poussière, chimique.

15 La tétrahydrobenzoxépine susmentionnée a été dissoute dans l'acétate
d'éthyle (solution 1,5 M) et agitée à température ambiante avec du Pd/C à
5% (1% poids/poids par rapport à la benzoxépine) sous hydrogène. Une
fois la réaction complétée (quelques heures), le catalyseur a été filtré et le
solvant évaporé à pression réduite pour fournir le 3-(4-tert-butyl-2-
méthyl-1-phényl)-1-propanol désiré pur à 88% (rend. 83%).

20 P. éb. 110°/13 Pa

IR(pur) : 3300, 2940, 2850, 1500, 1460, 1350, 1270, 1050, 1030, 820, 810 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 7,18-7,11(m, 2H) ; 7,07(d, J=9Hz, 1H) ; 3,7(t,
J=7,2Hz, 2H) ; 2,68-2,64(m, 2H) ; 2,32(s, 3H) ; 1,89-1,79(m, 2H) ; 1,6(large,
1H) ; 1,31(s, 9H) δ ppm

25 RMN(^{13}C , 90,5MHz, CDCl_3) : 148,8(s) ; 138,9(s) ; 135,4(s) ; 128,5(d) ; 127,2(d) ;
122,8(d) ; 62,6(t) ; 34,2(s) ; 33,0(t) ; 31,4(3q) ; 29,0(t) ; 19,6(t) δ ppm

SM : 206(23), 191(65), 173(15), 161(5), 145(100), 131(90), 119(18), 117(17),
115(20), 106(24), 105(47), 91(30), 77(15), 72(4), 65(8), 57(42), 44(12), 41(35)

Odeur : florale.

30

b) Méthode selon le schéma II

On a ajouté à 360 g (1,78 mole) de 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)-2-
propénal dans l'éthanol (1 kg) du Pd-C à 5% (3 g) et de l'acétate de
potassium (360 g, 2 mmole). Le mélange a été hydrogéné à 40° et à une
35 pression de 4×10^5 Pa pendant 24 h. Après filtration du catalyseur et
évaporation du solvant, on a distillé sous vide (colonne Vigreux de
22 cm) pour obtenir le 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal désiré

(310 g, pur à 93%, rend. 85%). L'analyse de ce composé a fourni les mêmes résultats que ceux cités sous a).

L'aldéhyde insaturé de départ a été préparé selon le schéma II, comme suit.

5

On a ajouté à de l'o-xylène (Fluka purum, 905 ml, 7,5 mole), maintenu sous agitation, à 0°, du AlCl₃ (6,7 g, 50 mmole), et ensuite, goutte à goutte, du chlorure de tert-butyle (Fluka puriss., 551 ml, 5 mole), pendant 1,25 h, en maintenant la température entre 0 et 5° (le HCl libéré a été piégé dans NaOH 2,5N). On a laissé la température monter jusqu'à température ambiante. Après 60 h, on a versé sur un mélange de glace et éther, lavé la phase organique successivement avec de la saumure (2x), H₂O, NaHCO₃ sat. et saumure, séché sur Na₂ SO₄ et distillé sous vide (colonne Vigreux, 30 cm) pour obtenir du 4-tert-butyl-1,2-diméthylbenzène (pureté > 99%, rend. 90%).

10

15

P. éb. 92-95°/17x10² Pa

IR(pur) : 3030, 2980, 2890, 1520, 1470, 1455, 1370, 1280, 1150, 825 cm⁻¹

RMN(¹H, 360MHz, CDCl₃) : 7,16(s large, 1H) ; 7,13(d large, J=8, 1H) ; 7,06(d, J=8, 1H) ; 2,27(s, 3H) ; 2,23(s, 3H) ; 1,30(s,9H) δ ppm

20

RMN(¹³C, 90,5MHz, CDCl₃) : 148,7(s) ; 136,0(s) ; 133,5(s) ; 129,4(d) ; 126,7(d) ; 122,7(d) ; 34,2(s) ; 31,5(3q) ; 20,0(q) ; 19,1(q) δ ppm

SM : 162(M⁺,28), 147(100), 131(6), 119(43), 107(22), 91(17), 77(7), 65(4), 41(6)

25

30

Le 4-tert-butyl-1,2-diméthylbenzène (430 g, 265 moles) a été oxydé électrochimiquement à une température d'environ 35°, dans un réacteur inox, en solution dans le méthanol (2 l, 1580 g), en utilisant du p-toluènesulfonate de sodium comme électrolyte et une cellule de type EBERSON/WITMER, à électrodes de carbone, en faisant passer un courant de 29 mA/cm², pendant 18,5 h. On a obtenu 564,5 g de 4-tert-butyl-1-(diméthoxyméthyl)-2-méthylbenzène, pur à 75%. Ce produit brut a été purifié par distillation (p. éb. 119-126°/13 hPa) pour fournir un liquide incolore pur à 77% (rend. 66%) qui a été utilisé tel quel dans l'étape suivante.

35

IR(pur) : 2950, 2890, 1600, 1445, 1350, 1220, 1185, 1110, 1090, 1050, 970, 820 cm⁻¹

RMN(¹H, 360MHz, CDCl₃) : 7,44 (d,J=8, 1H) ; 7,21(dd, J₁=8, J₂=2, 1H) ; 7,16(d, J=2, 1H) ; 5,42(s,1H) ; 3,32(s, 6H) ; 2,36(s,3H) ; 1,30(s,9H) δ ppm

RMN(^{13}C , 90,5MHz, CDCl_3) : 151,2(s) ; 135,6(s) ; 132,8(s) ; 127,6(d) ; 126,3(d) ;
122,3(d) ; 102,1(d) ; 53,1(2q) ; 34,4(s) ; 31,3(3q) ; 19,1(q) δ ppm
SM : 222(M^+ ,2), 191(100), 176(16), 161(14), 133(10), 115(7), 105(13), 91(9), 75(8),
65(3), 41(5)

5 Odeur : verte, cire, légèrement cuminique, pétrole

On a ajouté à l'acétal susmentionné (708 g, 2,6 mole), à -10° , rapidement et
sous agitation, une solution de ZnCl_2 (14,2 g, 104 mmole), dans l'acétate
d'éthyle (136 ml). Après 5 min, on a ajouté du H_3PO_4 à 85% (1,23 ml,
10 182 mmole) et refroidi la solution, devenue jaune, à -20° . Après 15 min,
on a ajouté goutte à goutte, de l'éthylvinyléther (Fluka purum, 377 ml,
3,9 mole) pendant 1,5 h, en maintenant la température entre 0 et 5° . A la
fin de l'addition, la couleur du mélange réactionnel était devenue
violette. Après 1 h à 0° et 15 h à température ambiante, l'analyse
15 chromatographique indiquait la formation de 73% des acétals
intermédiaires. Ce mélange brut d'acétals a été ajouté au moyen d'une
canule à un mélange d'acide formique (650 ml), formiate de sodium
(213 g) et eau (338 ml), et le tout chauffé pendant 3 h avec un bain à 110° ,
en distillant continuellement les volatiles (p. éb. $90^\circ/10^6$ Pa). Après 1 h à
20 110° et 15 h à température ambiante, le mélange solidifié a été dilué à
l'eau (250 ml) et éther de pétrole $30-50^\circ$ pour extraction. On a lavé la phase
organique, séché et concentré. Le produit brut (667 g, pur à 68%, rend. 86%)
a été cristallisé plusieurs fois dans l'éther de pétrole $30-50^\circ$, à 0° , pour
fournir le 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)-2-propénal avec une pureté
25 supérieure à 99% (rend. 78%).

P. f. $75-77^\circ$

IR(CHCl_3) : 2950, 1665, 1595, 1140, 1095, 965 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 9,70(d, J=8, 1H) ; 7,75 (d, J=16, 1H) ; 7,54(d, J=8,
1H) ; 7,28(d large, J=8, 1H) ; 7,25(s large, 1H) ; 6,65(dd, $J_1=16$, $J_2=8$, 1H) ;
30 2,48(s, 3H) ; 1,32(s, 9H) δ ppm

RMN(^{13}C , 90,5MHz, CDCl_3) : 193,9(d) ; 154,7(s) ; 150,2(d) ; 137,7(s) ; 130,1(s) ;
128,8(d) ; 128,1(d) ; 126,8(d) ; 123,7(d) ; 34,8(S) ; 31,1(3q) ; 20,0(q) δ ppm
SM : 202(M^+ ,10), 87(100), 159(9), 145(92), 128(15), 115(22), 105(4), 91(10), 77(5),
55(8), 41(8)

35 Odeur : aldéhydique, métallique

Exemple 2Préparation de 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)-2-méthylpropanal

5 On a procédé de façon identique à celle décrite dans l'exemple 1 a) mais en utilisant comme produit de départ le 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)-2-méthyl-1-propanol. Le 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)-2-méthylpropanal a été obtenu avec une pureté supérieure à 99% (rend. 68%).

P. éb. 100-110°/9 Pa

10 IR(pur) : 3400, 2940, 2820, 2800, 2690, 1710, 1600, 1450 cm⁻¹

RMN(¹H, 360MHz, CDCl₃) : 9,71(d, J=2,9Hz, 1H) ; 7,17(s, 1H) ; 7,16(d, J=7,9Hz) ; 7,04(d, J=7,9Hz, 1H) ; 3,06(dd, J₁=14,4Hz, J₂=7,2Hz, 1H) ; 2,71-2,59(m, 1H) ; 2,53(dd, J₁=14,4Hz, J₂=9Hz, 1H) ; 2,31(s, 3H) ; 1,30(s, 9H) ; 1,11(d, J=6,7Hz) δ ppm

15 RMN(¹³C, 90,5MHz, CDCl₃) : 149,3(s) ; 204,2(d) ; 135,5(s) ; 134,0(s) ; 129,4(d) ; 127,4(d) ; 122,9(d) ; 46,8(d) ; 34,2(s) ; 33,5(t) ; 31,4(3q) ; 19,7(q) ; 13,5(q) δ ppm

SM : 218(18), 203(57), 185(8), 173(3), 161(100), 145(27), 133(23), 131(24), 119(13), 105(16), 91(16), 77(8), 57(15), 41(13)

20 Odeur : florale, verte, aromatique, fenchylique.

Le 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)-2-méthyl-1-propanol de départ a été préparé de façon identique à celle décrite dans l'exemple 1 a) pour son homologue non méthylé dans la chaîne, mais en partant du 3-(4-tert-butyl-1-phényl)-2-méthylpropanal (origine : Givaudan-Roure). Les données analytiques des produits intermédiaires étaient les suivantes :

25

3-(4-tert-butyl-1-phényl)-2-méthyl-1-propanol (pureté : 99%)

Rend. 99%

30 IR(pur) : 3340, 2960, 2870, 1460, 1360, 1270, 1040, 850 cm⁻¹

RMN(¹H, 360MHz, CDCl₃) : 7,30(d, J=8Hz, 2H) ; 7,10(d, J=8Hz, 2H) ; 3,53(dd, J₁=11Hz, J₂=6Hz, 1H) ; 3,46(dd, J₁=11Hz, J₂=6Hz, 1H) ; 2,71(dd, J₁=14Hz, J₂=6Hz, 1H) ; 2,40(dd, J₁=14Hz, J₂=8Hz, 1H) ; 1,93(m, 1H) ; 1,44(s, 1H) ; 1,31(s, 9H) ; 0,92(d, J=7Hz, 3H) δ ppm

35 RMN(¹³C, 90,5MHz, CDCl₃) : 148,8(s) ; 137,6(s) ; 128,8(2d) ; 125,2(2d) ; 67,8(t) ; 39,3(t) ; 37,8(t) ; 34,4(s) ; 31,4(3q) ; 16,6(q) δ ppm

SM : 206(16), 191(100), 173(11), 159(3), 147(30), 131(28), 117(25), 105(15), 91(30),
77(8), 65(5), 57(22), 41(14)

1-tert-butyl-4-(2-méthyl-3-méthoxyméthoxypropyl)benzène (pureté : >99%)

5 Rend. 87%

IR(pur) : 2940, 2910, 1450, 1355, 1260, 1145, 1105, 1040, 915 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 7,29(d, $J=7,9\text{Hz}$, 2H) ; 7,09(d, $J=7,0\text{Hz}$, 2H) ; 4,63(s,
2H) ; 3,44-3,33(m, 2H) ; 3,37(m, 3H) ; 2,76(dd, $J_1=14,4\text{Hz}$, $J_2=7,2\text{Hz}$, 1H) ;
2,37(dd, $J_1=14,4\text{Hz}$, $J_2=7,2\text{Hz}$, 1H) ; 2,09-1,96(m, 1H) ; 1,31(s, 9H) ; 0,92(d,
10 $J=6,7\text{Hz}$, 3H) δ ppm

RMN(^{13}C , 90,5MHz, CDCl_3) : 148,6(s) ; 137,6(s) ; 128,9(d) ; 128,8(d) ; 125,1(2d) ;
96,7(t) ; 72,8(t) ; 55,2(q) ; 39,5(t) ; 35,5(d) ; 34,4(s) ; 31,5(3q) ; 17,0(q) δ ppm

SM : 250(3), 218(19), 203(65), 188(5), 173(34), 147(100), 145(23), 132(25), 131(84),
15 117(32), 105(17), 91(30), 77(6), 57(73), 45(58)

8-tert-butyl-1,3,4,5-tétrahydro-4-méthyl-2-benzoxépine (pureté : >99%)

Rend. 76%

P. f. 50-51°C

IR(pur) : 3030, 2940, 2860, 1495, 1350, 1113, 1090 cm^{-1}

20 RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 7,20(dd, $J_1=7,94\text{Hz}$, $J_2=1,8\text{Hz}$, 1H) ; 7,16(d, $J=1,8\text{Hz}$,
1H) ; 7,09(d, $J=7,94\text{Hz}$, 1H) ; 4,69(s, 2H) ; 4,07(dd, $J_1=10,8\text{Hz}$, $J_2=6\text{Hz}$, 1H) ;
3,59(dd, $J_1=10,8\text{Hz}$, $J_2=3,6\text{Hz}$) ; 2,87-2,81(m, 2H) ; 2,0-1,9(m, 1H) ; 1,31(s,
9H) ; 0,89(d, $J=6,71\text{Hz}$, 3H) δ ppm

RMN(^{13}C , 90,5MHz, CDCl_3) : 149,1(s) ; 139,4(s) ; 137,8(s) ; 129,5(d) ; 125,5(d) ;
25 124,5(d) ; 81,5(t) ; 75,5(t) ; 42,7(t) ; 34,3(s) ; 34,2(s) ; 31,4(3q) ; 17,8(q) δ ppm

SM : 218(29), 203(100), 185(12), 173(24), 161(54), 145(41), 133(22), 131(25), 115(23),
105(21), 91(32), 77(12), 65(10), 57(32), 41(20)

3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)-2-méthyl-1-propanol (pureté : 99%)

30 Rend. 99%

P. éb. 130-140°C/3-7 Pa

IR(pur) : 3600, 3500, 2920, 1590, 1440, 1020 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 7,15(s, 1H) ; 7,14(d, $J=9\text{Hz}$, 2H) ; 7,04(d, $J=9\text{Hz}$, 2H) ;
3,57(dd, $J_1=11\text{Hz}$, $J_2=6,1\text{Hz}$, 1H) ; 2,71(dd, $J_1=14,0\text{Hz}$, $J_2=6,7\text{Hz}$, 1H) ;
35 2,38(dd, $J_1=14,0\text{Hz}$, $J_2=9\text{Hz}$, 1H) ; 2,31(s, 3H) ; 1,98-1,87(m, 1H) ; 1,45(s,
9H) ; 0,95(d, $J=6,7\text{Hz}$, 3H) δ ppm

RMN(^{13}C , 90,5MHz, CDCl_3) : 148,9(s) ; 135,9(s) ; 135,6(s) ; 129,6(d) ; 127,3(d) ;
122,6(d) ; 68,1(t) ; 36,7(s) ; 36,7(t) ; 34,2(s) ; 31,4(3q) ; 19,8(q) ; 16,8(q) δ ppm
SM : 220(25), 205(91), 187(8), 173(4), 161(100), 145(33), 131(35), 119(22), 115(15),
105(28), 77(9), 57(25), 41(17)

5

Exemple 3

Préparation de 4-tert-butyl-1-(3,3-diméthoxypropyl)-2-méthylbenzène

10 A une solution de 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal (1,06 g, 5 mmole) dans le méthanol (10 ml), à température ambiante, on a ajouté HCl conc. (3 gouttes). Après 3 h, on a versé la solution dans un mélange d'éther et NaHCO_3 sat. pour extraction. On a lavé la phase organique avec NaHCO_3 , séché sur K_2CO_3 et concentré. Après distillation au four à boules, on a obtenu
15 le produit désiré, dont la pureté était de 89% lequel présentait les caractères analytiques suivants :

IR(pur) : 2960, 2870, 1605, 1500, 1460, 1385, 1360, 1270, 1195, 1130, 1085, 1060, 990, 960, 920, 885, 830 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 7,21(m, 2H) ; 7,13 (d, J=8, 1H) ; 4,48(t, J=6, 1H) ;
20 3,40(s, 6H) ; 2,68(m, 2H) ; 2,37(s, 3H) ; 1,93(m, 2H) ; 1,35(s, 9H) δ ppm

RMN(^{13}C , 90,5MHz, CDCl_3) : 148,8(s) ; 136,7(s) ; 135,4(s) ; 128,4(d) ; 127,2(d) ;
122,8(d) ; 104,0(d) ; 52,6(2q) ; 34,2(s) ; 32,8(t) ; 31,4(3q) ; 27,7(t) ; 19,6(q)
 δ ppm

SM : 250(M^+ ,2), 235(2), 218(20), 203(41), 171(53), 161(78), 131(100), 102(24), 75(87),
25 57(16), 41(9)

Odeur : florale, muguet, aldéhydée

Exemple 4

30 Préparation de 2-[2-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)éthyl]-1,3-dioxolane

Un mélange de 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal (2,11 g, 9,8 mmole), d'éthylèneglycol (6,1 g, 98 mmole) et d'acide p-toluènesulfonique (95 g, 0,5 mmole) dans le cyclohexane (25 ml), a été chauffé à reflux (80°) pendant
35 3 h avec une trappe de type Dean-Stark. Le mélange refroidi a été versé sur éther et NaHCO_3 aq. sat., et la phase organique lavée avec NaHCO_2 aq. sat., séchée sur K_2CO_3 et concentrée. Après distillation au four à boules, on a

obtenu le dioxolane désiré dont la pureté était de 94% présentant les caractères analytiques suivants :

IR(pur) : 2950, 2860, 1600, 1500, 1450, 1400, 1385, 1350, 1140, 1125, 1050, 1030 cm^{-1}

5 RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 7,15(m, 2H) ; 7,09(d, J=8, 1H) ; 4,92(t, J=5, 1H) ; 4,00(m, 2H) ; 3,88(m, 2H) ; 2,70(m, 2H) ; 2,32(s, 3H) ; 1,94(m, 2H) ; 1,31(s, 9H) δ ppm

RMN(^{13}C , 90,5MHz, CDCl_3) : 148,8(s) ; 136,7(s) ; 135,4(s) ; 128,3(d) ; 127,2(d) ; 122,8(d) ; 104,1(d) ; 64,9(2t) ; 34,2(s+t) ; 31,4(3t) ; 27,0(t) ; 19,5(q) δ ppm

10 SM : 248(M^+ ,9), 223(10), 186(19), 171(28), 161(9), 145(20), 131(24), 115(15), 106(39), 100(100), 91(15), 87(19), 73(92), 57(30), 45(34), 41(13), 29(17)

Odeur : florale

Exemple 5

15

Préparation d'une composition parfumante

On a préparé une composition parfumante de base destinée à un parfum de type féminin en mélangeant les ingrédients suivants :

20

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Acétate de benzyle	15
	Acétate de géranyle	8
	Acétate de linalyle	35
25	Acétate de styrallyle	4
	Alcool cinnamique à 10%*	6
	Aldéhyde anisique à 10%*	5
	Cyclosia [®] Base ¹⁾	7
	Damascénone à 10%*	15
30	Dorinone [®] Bêta ²⁾ à 10% dans le citrate d'éthyle	12
	Ethyl linalol	20
	Eugénol	25
	Exaltolide [®] 3)	17
	Galaxolide [®] 4) 50	55
35	Hédione [®] 5)	60
	Héliotropine	44
	Hexylx [®] 6) à 10%*	20

	Indol à 10% dans la triéthylamine	32
	Iso E Super ⁷⁾	100
	Levocitrol	24
	Linalol	20
5	Phénéthylol	5
	Polysantol ^{® 8)} à 10%*	60
	Polywood ^{® 9)} Super	15
	Salicylate de benzyle	110
	Salicylate de pipol	30
10	Essence de tagète à 10%*	12
	α -Terpinéol	45
	Vanilline à 10%*	8
	α -Ionone	14
	β -Ionone	52
15	Dianthine ^{® 10)} SA	5
	Total	<hr/> 880

* dans le dipropylèneglycol (DIPG)

- 20 1) mélange à base d'hydroxycitronellal ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 2) 1-(2,6,6-triméthyl-1-cyclohexén-1-yl)-2-butén-1-one ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 3) pentadécanolide ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 25 4) 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexaméthyl-cyclopenta- γ -2-benzopyrane ; origine : International Flavors & Fragrances Inc., USA
- 5) dihydrojasmonate de méthyle ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 6) acétate d'allyl (cyclohexyloxy) ; origine : Charabot, France
- 7) 1-(octahydro-2,3,8,8-tétraméthyl-2-naphtalényle)-1-éthanone ; origine :
30 International Flavors & Fragrances Inc., USA
- 8) 3,3-diméthyl-5-(2,2,3-triméthyl-3-cyclopentén-1-yl)-4-pentén-2-ol ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 9) acétate de perhydro-5,5,8 α -triméthyl-2 α -trans-naphtalényle ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 35 10) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

A cette composition de base de type florale, verte, on a ajouté d'une part 120 parties en poids de 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal selon

l'invention pour préparer une composition nouvelle A et, d'autre part, 120 parties en poids de 3-(4-tert-butyl-1-phényl)-2-méthylpropanal pour préparer une composition B.

Les deux compositions ont ensuite été évaluées à l'aveugle par un panel de 13 experts parfumeurs. De l'avis unanime de ces derniers, la composition nouvelle A a été préférée pour sa note florale beaucoup plus douce et naturelle que celle de la composition B. Les parfumeurs ont aussi trouvé que l'odeur de la composition A était plus puissante et avait plus de volume, la note odorante apparaissant bien plus poudrée et les caractères jasminé et muguet étant nettement exaltés.

Exemple 6

Préparation d'une composition parfumante

On a préparé une composition parfumante de base, destinée à un détergent en poudre, par mélange des ingrédients suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
20	Acétate de carbinol	15
	Acétate de linalyle	30
	(3 et 4)-(4-méthyl-3-pentén-1-yl)-3-cyclohexène-3-carbaldéhyde	20
	Aldéhyde amylcinnamique	125
25	Aldéhyde undécylénique à 50%*	15
	Aldéhyde méthyl nonylique à 50%*	15
	Citronellol	15
	Dihydromyrcenol ® 1)	15
	Exaltolide ® 2) à 10%*	30
30	Géranol brut	30
	Héliotropine ordinaire	15
	Iralia ® 3)	90
	Linalol	25
	Lorysia ® 4)	110
35	Méthylanthranilate de méthyle	5
	Essence de Patchouli	30
	Phénylhexanol	25

	Polysantol ® 5)	20
	Polywood ® 6) Super	10
	Spiranol 7)	10
	Terpinéol	50
5	Tonalid ® 8)	70
	Vert de lilas	10
	Vertofix coeur 9)	40
	Dorinia SA 10)	20
	Galbex ® 11) 183	10
10		<hr/>
	Total	850

* dans le DIPG

- 1) 2,6-diméthyl-7-octén-2-ol ; origine International Flavors & Fragrances
15 Inc., USA
- 2) voir exemple 3
- 3) méthylionone (mélange isomérique) ; origine : Firmenich SA, Genève,
Suisse
- 4) acétate de 4-(1,1-diméthyléthyl)-1-cyclohexyle ; origine : Firmenich SA,
20 Genève, Suisse
- 5) voir exemple 3
- 6) voir exemple 3
- 7) 2,6,10,10-tétraméthyl-1-oxaspiro[4.5]décan-6-ol ; origine : Firmenich SA,
Genève, Suisse
- 25 8) (5,6,7,8-tétrahydro-3,5,5,6,8,8-hexaméthyl-2-naphtyl)-1-éthanone ;
origine : PFW, Hollande
- 9) origine : International Flavors & Fragrances Inc., USA
- 10) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 11) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

30

A cette composition de base de type floral ont été ajoutées 150 parties en poids de 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal pour préparer une nouvelle composition A, 100 parties en poids du même composé pour préparer une nouvelle composition B et 150 parties en poids de 3-(4-tert-butyl-1-phényl)-2-
35 méthylpropanal pour préparer une composition C.

Ces trois compositions ont ensuite été utilisées à concentration identique pour préparer trois échantillons, respectivement A, B et C d'un détergent en poudre parfumé.

Un panel de 7 parfumeurs, évaluant ces trois échantillons de détergent à l'aveugle a montré une nette préférence pour les échantillons A et B dont l'odeur a été jugée plus fleurie-poudrée, plus puissante et plus élégante que celle de l'échantillon C.

- 5 Trois lots standards de textiles ont ensuite été lavés séparément dans trois machines avec les échantillons A, B et C et l'odeur des textiles a été évaluée à l'aveugle par un panel de 6 experts parfumeurs. L'évaluation a eu lieu sur des textiles humides, à la sortie de la machine, ainsi qu'après 24 h de séchage à l'air.
- 10 Les parfumeurs ont unanimement préféré l'odeur des textiles traités avec l'échantillon A, aussi bien à l'état humide qu'après séchage, suivis de ceux traités avec l'échantillon B. L'odeur de ces deux lots a été trouvée nettement supérieure, du point de vue puissance et qualité, à celle des textiles lavés avec l'échantillon C, en dépit du fait que la concentration du composé selon
- 15 l'invention dans l'échantillon B était inférieure à celle du 3-(4-tert-butyl-1-phényl)-2-méthylpropanal dans l'échantillon C.
- L'odeur des linges humides lavés avec les échantillons A et B a été jugée beaucoup plus fleurie que celle des textiles traités avec l'échantillon C, alors que les textiles secs exhalaient une odeur beaucoup plus puissante avec une
- 20 note poudrée-muguet et légèrement mimosa que l'on ne retrouvait pas dans les textiles parfumés avec l'échantillon C.

Exemples 7 - 16

- 25 On a procédé au parfumage des articles mentionnés ci-après dans les concentrations indiquées, par adjonction de 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal aux bases appropriées non parfumées :

	Article	Conc. (% en poids)	Odeur/Aspect [25°C]	Odeur/Aspect [40°C]
7	Eau de toilette alcoolique (alcool 95°)	5,0	S/N	S/N
8	Crème huile/eau	0,4	S/N	S/N
9	Crème eau/huile	0,4	S/N	S/N
10	Shampoing	0,5	S/N	A/N
11	Désodorisant (spray)	1,3	S/N	S/N

(Suite)

	Article	Conc. (% en poids)	Odeur/Aspect [25°C]	Odeur/Aspect [40°C]
12	Spray laque	0,2	S/N	S/N
13	Savon (suif + huile de coco)	0,5	S/N	S/N
14	Talc	0,5	S/N	S/N
15	Détergent en poudre	0,2	S/N	S/N
16	Antiperspirant roll-on	0,5	S/N	S/N

Clé des abréviations : S = stable
 N = normal
 A = acceptable

5

Les essais de parfumage et stabilité résumés dans le tableau ci-dessus ont montré que le 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal convient parfaitement au parfumage d'articles de consommation variés et peut trouver de ce fait un emploi étendu en parfumerie. Il a été observé qu'il couvrait efficacement l'odeur de la base, là où il y avait lieu, et qu'il impartissait à ces produits une odeur florale, muguet, poudrée, mimosa très agréable et élégante.

10

Exemple 17

15

Test de stabilité sur mouillette

On a effectué des tests de stabilité sur mouillette, en comparant la performance du 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal selon l'invention (mouillette A) avec celle de ses deux analogues connus, à savoir le 3-(4-tert-butyl-1-phényl)propanal (mouillette B) et le 3-(4-tert-butyl-1-phényl)-2-méthylpropanal ou LILIAL[®] (mouillette C).

20

Pour ce faire, un panel de 4 experts parfumeurs a trempé des mouillettes dans des flacons contenant les composés susmentionnés à l'état pur, de façon à obtenir une zone imprégnée d'environ 1 cm dans chaque cas. Ces mouillettes ont ensuite été évaluées à l'aveugle, et leurs odeurs comparées, dans le temps, cette opération étant répétée tous les jours jusqu'à ce que les parfumeurs ne décèlent plus d'odeur sur aucune des mouillettes.

25

De l'avis des parfumeurs, au départ, la mouillette A développait une odeur florale où la connotation de type muguet, mimosa était nettement dominante. Elle exhalait en plus une note douce, anisique, poudrée.

La mouillette B avait une odeur florale, beaucoup plus verte et aldéhydée que celle de la mouillette A, plus agressive aussi, et la mouillette C possédait une odeur florale du même type de celle de la mouillette A, mais moins anisique et dépourvue du caractère de type mimosa.

L'évolution de l'intensité de l'odeur des trois mouillettes dans le temps, telle que jugée par les parfumeurs sur une échelle de valeurs allant de 0 à 10, est indiquée dans le tableau suivant (moyenne des quatre) :

Mouillette	3 jours	7 j	12 j	15 j	30 j	44 j
A	5	5	4	3	3	3
B	8	4	1	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-

Ainsi, il a été constaté que l'odeur de la mouillette C diminuait fortement d'intensité dans les premières 24 h et n'était plus détectable à la fin de 3 jours.

La mouillette B maintenait une odeur intense à la fin de 3 jours, qui s'estompait cependant rapidement dans la semaine qui suivait, alors que la mouillette A, dont l'intensité de l'odeur était au départ inférieure à celle de la mouillette B (de qualité odorante distincte de toute façon), conservait par la suite une intensité pratiquement stable et exhalait encore une fragrance parfaitement perceptible un mois et demi après avoir été trempée dans le composé selon l'invention. Par ailleurs, de l'avis des parfumeurs, la qualité de l'odeur de la mouillette A n'avait souffert d'aucune altération à la fin de cette période.

25

Exemple 18

Test de stabilité à l'oxydation par chromatographie en phase gazeuse (GC)

L'évolution qualitative décrite dans l'exemple précédent, sur la base de l'évaluation odorante des parfumeurs, a été parfaitement confirmée, de façon quantitative, à l'aide de mesures par chromatographie en phase gazeuse (GC). On a procédé comme suit.

30

On a déposé sur trois mouillettes standard (7x147 mm) une goutte de, respectivement, 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal (mouillette A), 3-(4-tert-butyl-1-phényl)propanal (mouillette B) et de 3-(4-tert-butyl-1-phényl)-2-méthylpropanal (mouillette C).

5 La zone des mouillettes ainsi imprégnée (~ 20 mm) a été coupée et plongée pendant 1h dans du CH_2Cl_2 (1 ml) contenu dans des tubes à essai fermés, en agitant occasionnellement.

Avant d'injecter les solutions dans un appareil GC, on a ajouté de la bis-(triméthylsilyl)-acétamide (Aldrich, 4 gouttes, ~ 30 mg) à chacune des trois
10 solutions, pour former l'ester triméthylsilylique correspondant à l'acide formé par oxydation à l'air de l'aldéhyde extrait de chacune des mouillettes. Il a, en effet, été constaté que le signal GC desdits esters était nettement moins large que celui de l'acide correspondant, et permettait donc une intégration beaucoup plus précise.

15 Les trois solutions ont ensuite été injectées dans un appareil GC à périodes régulières, adaptées à la vitesse d'oxydation observée pour chacun des trois aldéhydes susmentionnés. Les signaux correspondant à l'aldéhyde et à l'ester triméthylsilylique (proportionnel à la quantité d'acide formé) ont été intégrés et les résultats obtenus représentés sur le graphique à la Figure 1.

20 Sur ce graphique, le pourcentage d'aldéhyde et d'acide correspondant sont représentés en fonction du temps. Les courbes représentées traduisent les valeurs moyennes obtenues pour deux expériences distinctes, effectuées avec chacun des composés dont les structures sont représentées.

Il résulte clairement de la Figure 1 que le composé selon l'invention, à savoir
25 le 3-(4-tert-butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal, est beaucoup plus stable à l'oxydation à l'air que son isomère connu, le 3-(4-tert-butyl-1-phényl)-2-méthylpropanal ou LILIAL[®], lequel, au bout d'environ 4 jours, s'est transformé à 80% en l'acide correspondant, lequel est pratiquement inodore.

Lorsque l'on compare le composé de l'invention à son homologue inférieur
30 connu, à savoir le 3-(4-tert-butyl-1-phényl)propanal ou BOURGEONAL[®] (origine : Naarden Intl, Hollande), on voit de nouveau clairement que ce dernier, bien que plus stable que le LILIAL[®], à la fin d'une vingtaine de jours, s'est transformé à 70% en l'acide correspondant, alors que l'aldéhyde selon la présente invention reste à ~ 90% stable.

35 Il convient de noter que ces résultats ne pouvaient être attribués à des différences de volatilité et/ou polarité des composés de l'invention par rapport à son isomère connu, le LILIAL[®]. Nous avons, en effet, mesuré les temps de rétention de ces deux composés sur deux types de colonnes de

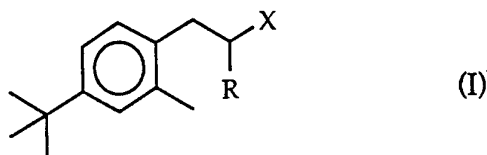
chromatographie gaz/liquide (GLC), ainsi que les valeurs R_f par chromatographie en couche mince (TLC). Les résultats présentés ci-après montrent qu'il n'y a pas de différences significatives dans ces valeurs.

5

	Lilial ®	Composé de l'invention
Temps rétention GLC colonne silice	5,27	6,06
[min] colonne Carbowax	11,20	13,46
TLC : R_f sur SiO_2 (éluant : CH_2Cl_2)	0,60	0,56

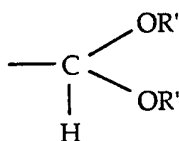
REVENDICATIONS

1. Composé de formule



5

dans laquelle le symbole X représente un groupe -CHO ou un groupe acétal de formule



10

les symboles R', pris individuellement, représentant chacun un radical hydrocarbure de C₁ à C₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou pris ensemble, représentant un radical alkylène de C₁ à C₄, éventuellement substitué, et le symbole R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

15

2. 3-(4-tert-Butyl-2-méthyl-1-phényl)propanal.

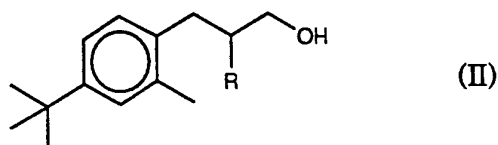
3. Utilisation d'un composé selon la revendication 1 ou 2 à titre d'ingrédient parfumant.

4. Composition parfumante ou article parfumé contenant en tant qu'ingrédient actif un composé selon la revendication 1 ou 2.

5. Article parfumé selon la revendication 4, sous forme d'un parfum ou d'une eau de toilette, d'un savon, d'un gel de douche ou bain, d'un shampoing ou d'un produit après-shampoing, d'une préparation cosmétique, d'un désodorisant corporel ou d'air ambiant, d'un détergent ou adoucissant textile ou d'un produit d'entretien.

25

6. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un alcool de formule

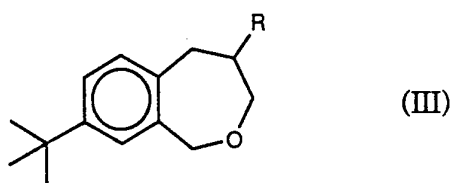


30

dans laquelle le symbole R représente un atome d'hydrogène ou un radical

méthyle, avec un agent oxydant connu pour sa capacité d'oxyder la fonction alcool en aldéhyde, dans un solvant organique inerte, pour obtenir un aldéhyde de formule (I) et en ce que, le cas échéant, on acétalyse ce dernier, de façon connue en soi.

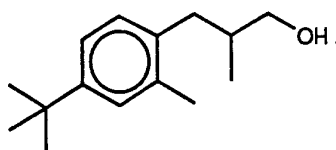
- 5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'alcool de formule (II) est obtenu par hydrogénolyse, en présence d'un catalyseur, d'une oxépine de formule



10

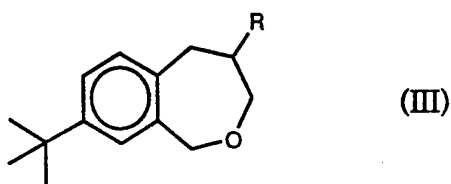
dans laquelle le symbole R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

8. Composé de formule



15

9. Composé de formule

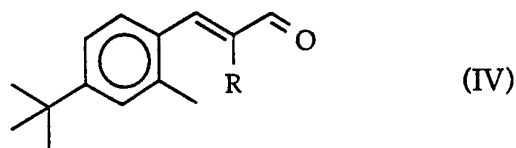


20

dans laquelle le symbole R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

10. Procédé pour la préparation d'un composé de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soumet un aldéhyde de formule

25

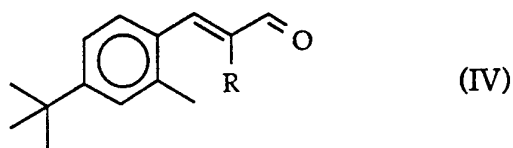


dans laquelle R a le sens indiqué à la formule (I), à une hydrogénation

catalytique, dans un solvant organique inerte et, le cas échéant, on acétalyse, de façon connue en soi, l'aldéhyde (I) ainsi obtenu.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'aldéhyde (IV) est le 3-(4-tert-butyl-1-phényl)-2-propénal, lequel est obtenu
5 par réaction du 4-tert-butyl-1-(diméthoxyméthyl)-2-méthylènebenzène avec l'éthyl vinyl éther, en présence de chlorure de zinc et d'acide phosphorique.

12. Composé de formule

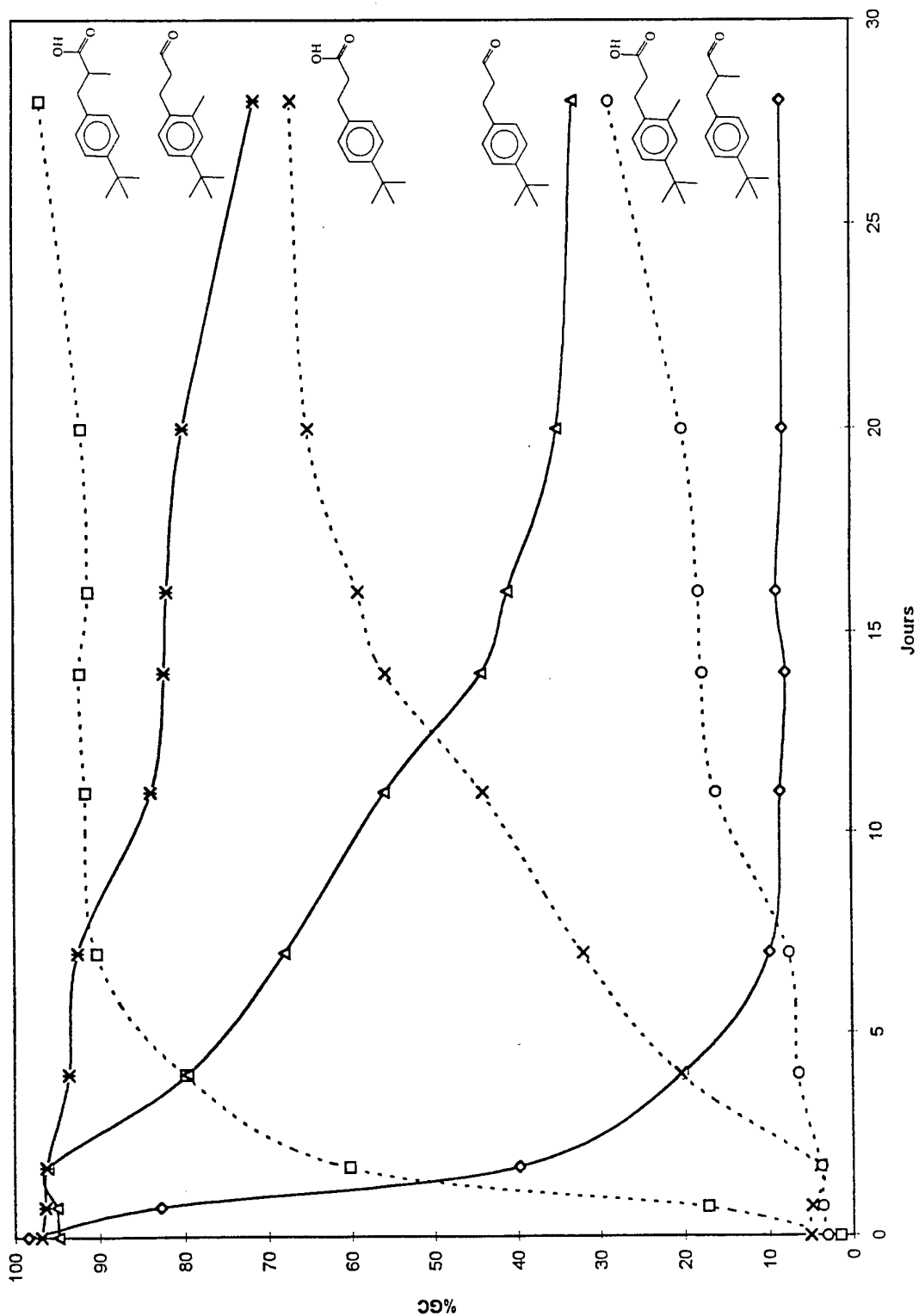


10

dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

1/1

FIGURE 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 94/00115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C07C47/228 C07C47/232 C07C43/303 C07C33/20 C07D317/12
 C07D313/08 A61K7/46 C11B9/00 C07C45/62 C07C45/30
 C07C45/51

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C07C C07D A61K C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,1 177 132 (L. GIVAUDAN & CIE (S.A.)) 21 April 1959 see the whole document ---	1,3,10
A	US,A,3 879 425 (J.B. HALL ET AL.) 22 April 1975 see column 2 ---	1,3
A	EP,A,0 032 659 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 29 July 1981 see claims ---	1,8
A	US,A,3 372 199 (P.N. RYLANDER ET AL.) 5 March 1968 see the whole document ---	1,10
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 1994

Date of mailing of the international search report

28. 07. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IB 94/00115

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,2 079 751 (ALBRIGHT & WILSON LIMITED) 27 January 1982 see the whole document ---	1,6
A	US,A,4 512 918 (INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC.) 23 April 1985 see example 1 ---	7
A	DE,A,27 20 321 (SANDOZ - PATENT - GMBH) 1 December 1977 see claims ---	9
A	EP,A,0 360 091 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 28 March 1990 see claims ---	12
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 071, no. 7, 18 August 1969, Columbus, Ohio, US; abstract no. 030266, CAGNIANT P ET AL 'Cleavage and migration of tert-butyl groups in Friedel-Crafts reactions. I. Synthesis of tert-butyl-substituted tetralones' cited in the application see abstract & BULL. SOC. CHIM. FR. (BSCFAS);69; (3); PP.985-91 COLL. SCI. UNIV. METZ;METZ; FR. -----	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int. onal Application No

PCT/IB 94/00115

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-1177132		NONE	
US-A-3879425	22-04-75	US-A- 3829504	13-08-74
EP-A-0032659	29-07-81	DE-A- 3001303	23-07-81
		CA-A- 1173383	28-08-84
		JP-C- 1689277	11-08-92
		JP-B- 3057089	30-08-91
		JP-A- 56131532	15-10-81
		SU-A- 1098519	15-06-84
		US-A- 4410734	18-10-83
US-A-3372199		NONE	
GB-A-2079751	27-01-82	CA-A- 1211754	23-09-86
		EP-A, B 0045571	10-02-82
		JP-C- 1605968	31-05-91
		JP-B- 2017532	20-04-90
		JP-A- 57045125	13-03-82
		US-A- 4486607	04-12-84
US-A-4512918	23-04-85	US-A- 4549983	29-10-85
		US-A- 4546208	08-10-85
		US-A- 4554096	19-11-85
		US-A- 4604487	05-08-86
DE-A-2720321	01-12-77	CH-A- 623045	15-05-81
		CH-A- 622256	31-03-81
		AU-B- 513952	15-01-81
		AU-A- 2519477	23-11-78
		BE-A- 854702	16-11-77
		CA-A- 1097667	17-03-81
		FR-A, B 2360588	03-03-78
		GB-A- 1578041	29-10-80
		JP-A- 52139055	19-11-77
		NL-A- 7705304	21-11-77
		SE-A- 7705339	18-11-77
		US-A- 4232039	04-11-80
EP-A-0360091	28-03-90	DE-A- 3831713	22-03-90

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 94/00115

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0360091		US-A- 4996365	26-02-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No
PCT/IB 94/00115

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 5 C07C47/228 C07C47/232 C07C43/303 C07C33/20 C07D317/12 C07D313/08 A61K7/46 C11B9/00 C07C45/62 C07C45/30 C07C45/51</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 5 C07C C07D A61K C11B</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
<p>Catégorie *</p>	<p>Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</p>	<p>no. des revendications visées</p>
A	<p>FR,A,1 177 132 (L. GIVAUDAN & CIE (S.A.)) 21 Avril 1959 voir le document en entier ---</p>	<p>1,3,10</p>
A	<p>US,A,3 879 425 (J.B. HALL ET AL.) 22 Avril 1975 voir colonne 2 ---</p>	<p>1,3</p>
A	<p>EP,A,0 032 659 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 29 Juillet 1981 voir revendications ---</p>	<p>1,8</p>
A	<p>US,A,3 372 199 (P.N. RYLANDER ET AL.) 5 Mars 1968 voir le document en entier ---</p>	<p>1,10</p>
<p>--- -/--</p>		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p>		<p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p>		
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p>		<p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p>
<p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p>		<p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p>
<p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p>		<p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p>
<p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p>		<p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>		
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p>
<p>18 Juillet 1994</p>		<p>28.07.94</p>
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p>
<p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Bonnevalle, E</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No
PCT/IB 94/00115

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB,A,2 079 751 (ALBRIGHT & WILSON LIMITED) 27 Janvier 1982 voir le document en entier ---	1,6
A	US,A,4 512 918 (INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC.) 23 Avril 1985 voir exemple 1 ---	7
A	DE,A,27 20 321 (SANDOZ - PATENT - GMBH) 1 Décembre 1977 voir revendications ---	9
A	EP,A,0 360 091 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 28 Mars 1990 voir revendications ---	12
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 071, no. 7, 18 Août 1969, Columbus, Ohio, US; abstract no. 030266, CAGNIANT P ET AL 'Cleavage and migration of tert-butyl groups in Friedel-Crafts reactions. I. Synthesis of tert-butyl-substituted tetralones' cité dans la demande voir abrégé & BULL. SOC. CHIM. FR. (BSCFAS);69; (3); PP.985-91 COLL. SCI. UNIV. METZ;METZ; FR. -----	8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den : Internationale No

PCT/IB 94/00115

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-1177132		AUCUN	
US-A-3879425	22-04-75	US-A- 3829504	13-08-74
EP-A-0032659	29-07-81	DE-A- 3001303 CA-A- 1173383 JP-C- 1689277 JP-B- 3057089 JP-A- 56131532 SU-A- 1098519 US-A- 4410734	23-07-81 28-08-84 11-08-92 30-08-91 15-10-81 15-06-84 18-10-83
US-A-3372199		AUCUN	
GB-A-2079751	27-01-82	CA-A- 1211754 EP-A, B 0045571 JP-C- 1605968 JP-B- 2017532 JP-A- 57045125 US-A- 4486607	23-09-86 10-02-82 31-05-91 20-04-90 13-03-82 04-12-84
US-A-4512918	23-04-85	US-A- 4549983 US-A- 4546208 US-A- 4554096 US-A- 4604487	29-10-85 08-10-85 19-11-85 05-08-86
DE-A-2720321	01-12-77	CH-A- 623045 CH-A- 622256 AU-B- 513952 AU-A- 2519477 BE-A- 854702 CA-A- 1097667 FR-A, B 2360588 GB-A- 1578041 JP-A- 52139055 NL-A- 7705304 SE-A- 7705339 US-A- 4232039	15-05-81 31-03-81 15-01-81 23-11-78 16-11-77 17-03-81 03-03-78 29-10-80 19-11-77 21-11-77 18-11-77 04-11-80
EP-A-0360091	28-03-90	DE-A- 3831713	22-03-90

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. : Internationale No

PCT/IB 94/00115

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0360091		US-A- 4996365	26-02-91