

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 82 16765

⑤④ Composition parfumée contenant un acide carboxylique aliphatique insaturé.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). A 61 K 7/46; C 07 C 57/03.

②② Date de dépôt 6 octobre 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : JP, 6 octobre 1981, n° 158134/81.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 14 du 8-4-1983.

⑦① Déposant : Société dite : SODA AROMATIC COMPANY, LIMITED. — JP.

⑦② Invention de : Go Hata, Takeati Etoh, Toshifumi Shirakawa, Yuji Matsuura et Takashi Uchiyama.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

L'acide trans-6-alcénoïque à chaîne droite selon l'invention est de préférence utilisé par exemple comme l'un des composants odoriférants de parfums, d'arômes pour les aliments, d'arômes alimentaires et d'arômes pour le tabac. Comme il a une

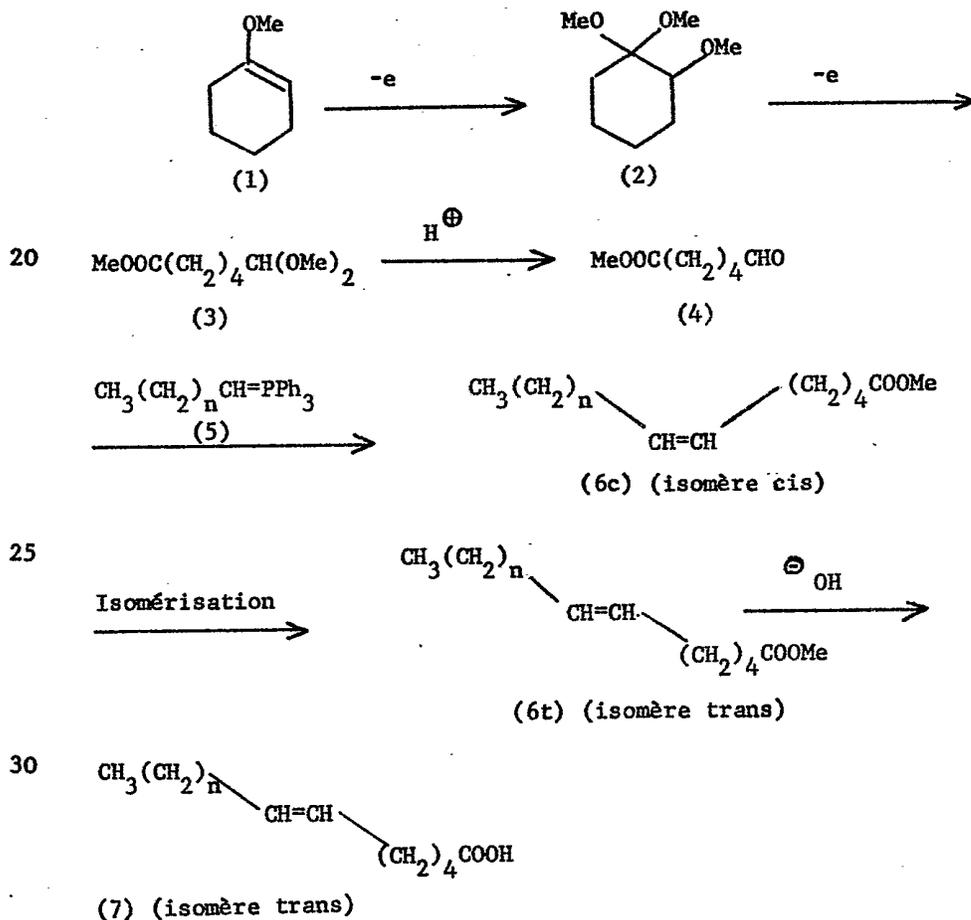
5 odeur laiteuse supérieure, il est utilisé plus efficacement comme composant odoriférant d'arômes pour produits laitiers.

La quantité de l'acide 6-alcénoïque à chaîne droite dans la composition parfumée de l'invention est ordinairement de l'ordre de 0,01 à 10% en poids, bien qu'elle diffère un peu selon

10 les applications envisagées.

L'acide trans-6-alcénoïque à chaîne droite utilisé selon l'invention peut être facilement préparé par des procédés connus, par exemple par le procédé décrit dans J. Med. Chem., 1967, 10, page 533, et dans J. Med. Chem., 1971, 14(3), page 236, ou

15 par le procédé suivant :



dans lequel n est un entier de 1 à 4 et Me est le groupe méthyle. Comme indiqué ci-dessus, le 1-méthoxycyclohexène (1) est converti en 1,1,2-triméthoxycyclohexane (2) par oxydation électrolytique, en acétal-ester (3) par une nouvelle oxydation électrolytique et
5 ensuite par hydrolyse acide en aldéhyde-ester (4), qui est soumis à la réaction de Wittig avec l'ylide (5) dérivé du sel de phosphonium pour donner le cis-6-alcénoate de méthyle (6c), qui est ensuite isomérisé en utilisant une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique en trans-6-alcénoate de méthyle (6t), qui est ensuite
10 soumis à l'hydrolyse alcaline en acide trans-6-alcénoïque (7).

Dans certaines procédés particuliers de fabrication, outre l'isomère trans de l'acide 6-alcénoïque à chaîne droite, on peut incorporer son isomère cis. Bien que l'isomère cis n'ait pas d'odeur laiteuse, l'incorporation de l'isomère cis dans la composition parfumée n'a pas d'effet défavorable sur l'odeur de la composition. Donc, même avec incorporation de l'isomère cis, l'acide
15 trans-6-alcénoïque à chaîne droite peut être utilisé comme composant odoriférant. Dans ce cas, il est souhaitable que la teneur de l'isomère cis ne soit pas plus de la moitié de l'acide 6-alcénoïque à chaîne droite total.
20

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1

Préparation de l'acide trans-6-décénoïque.

25 On place 1,07 g d'hydrure de sodium à 50% du commerce dans un ballon. Après lavage à plusieurs reprises par le n-pentane, on ajoute goutte à goutte 20 ml de diméthylsulfoxyde anhydre (DMSO), puis on chauffe à 75-80°C en agitant jusqu'à la fin du dégagement d'hydrogène. Après refroidissement, on ajoute une solution de 9,25 g
30 de bromure de n-butyltriphenylphosphonium dans 10 ml de DMSO et on ajoute ensuite goutte à goutte 3,20 g de 5-carbométhoxy-1-pentanal pendant 10 min, puis on agite pendant 30 min. Après la réaction, on ajoute de l'eau et on extrait le mélange de réaction par l'éther, puis on lave deux fois par la saumure. Après séchage, on récupère le
35 solvant pour obtenir le produit brut. Par purification par chromatographie sur colonne, on obtient 1,43 g de cis-6-décénoate de

méthyle. On chauffe au reflux sa solution dans 50 ml de dioxanne anhydre avec 0,96 g d'anhydride p-toluènesulfonique pendant 1 h. Ensuite, on récupère le solvant sous pression réduite et on traite le produit de réaction par la méthode habituelle. On obtient
5 par chromatographie sur colonne 0,86 g de trans-6-décénoate de méthyle que l'on soumet ensuite à l'hydrolyse en utilisant un alcali pour obtenir 0,75 g d'acide trans-6-décénoïque.

On peut également préparer par la même méthode l'acide trans-6-nonénoïque, l'acide trans-6-undécénoïque et l'acide trans-
10 6-dodécénoïque.

Le 5-carbométhoxy-1-heptanal utilisé est préparé de la manière suivante.

Préparation du 5-carbométhoxy-1-heptanal.

On dissout 10,00 g de 1-méthoxy-1-cyclohexène dans
15 80 ml de MeOH contenant 4,82 g de méthylate de sodium comme électrolyte de support.

On électrolyse la solution à intensité constante (3 A, 336 750C/mol) dans une cellule non divisée (sans séparateur) munie de deux électrodes de carbone (de 50 cm²). On concentre la
20 solution sous pression réduite, on reprend dans l'éther, on lave à l'eau et on sèche. Après évaporation du solvant, on obtient 8,83 g de 1,1,2-triméthoxycyclohexane brut. On hydrolyse à nouveau ce produit brut avec la même cellule et les mêmes électrodes dans
25 les conditions suivantes : électrolyte de support, 2,69 g de p-toluènesulfonate de tétraméthylammonium; solvant, 80 ml de MeOH; courant constant 3 A, 579 000C/mol, température ambiante.

Après la réaction, on récupère MeOH, puis on effectue le même traitement que ci-dessus pour obtenir 9,47 g
30 de 6,6-diméthoxycaproate de méthyle. On ajoute ensuite à ce produit brut une solution aqueuse à 10% en poids d'acide chlorhydrique, puis on agite à la température ambiante pendant 6 h. On traite le mélange de réaction de la manière habituelle pour obtenir le produit brut. On obtient par chromatographie sur colonne 3,20 g de 5-carbométhoxy-1-pentanal pur.

35 EXEMPLE 2

On ajoute 10 parties d'acide trans-6-décénoïque à une base aromatique de lait ordinaire de composition suivante :

	Sulfure de diméthyle	0,1 partie en poids
	Diacétyle	2 parties en poids
	Butyrate de butyle	2,5 parties en poids
	Acétoïne	15 parties en poids
5	Acide butyrique	0,4 partie en poids
	Acide caprylique	20 parties en poids
	Maltol	5 parties en poids
	γ -Octalactone	10 parties en poids
	δ -Décalactone	15 parties en poids
10	δ -Dodécalactone	20 parties en poids
	Glycérol	200 parties en poids
	Ethanol	700 parties en poids
	Total :	900 parties en poids

On soumet la base aromatique de lait résultante à une évaluation organoleptique. La totalité des dix membres du jury expérimenté estiment que le produit ajouté est meilleur en ce sens qu'il augmente un léger goût sucré semblable à celui du lait naturel.

EXEMPLE 3

On ajoute 10 parties d'acide trans-6-dodécénoïque à 990 parties de la base aromatique de lait ordinaire décrite à l'exemple 2.

La totalité des membres du jury estiment que la composition obtenue présente une odeur verte ressemblant à celle du lait naturel.

EXEMPLE 4

On ajoute 10 parties d'acide trans-6-undécénoïque à 990 parties de la base aromatique de lait ordinaire décrite à l'exemple 2. Tous les membres du jury estiment que l'odeur laiteuse riche trouvée dans le lait naturel est augmentée dans l'arôme résultant par rapport à la composition sans additif.

EXEMPLE 5

On ajoute 10 parties d'acide trans-6-nonénoïque à 990 parties de la base aromatique de lait ordinaire décrite à l'exemple 2. Les membres du jury estiment que l'arôme du lait résultant a une odeur laiteuse sucrée accrue.

EXEMPLE 6

On prépare un arôme pour tabac de composition suivante :

	Extrait de thé noir	20,0 parties en poids
5	Extrait de café	30,0 parties en poids
	Rhum (50°)	450,0 parties en poids
	Stéarate d'éthyle	10,0 parties en poids
	Oléate d'éthyle	10,0 parties en poids
	Anisole	3,0 parties en poids
10	δ-Décalactone	0,1 partie en poids
	Maltol	5,0 parties en poids
	Vératraldéhyde	10,0 parties en poids
	Extrait alcoolique de caroubier	210,0 parties en poids
	Essence d'aneth	1,0 partie en poids
15	Ethanol à 95%	100,0 parties en poids
	Eau	140,9 parties en poids
	Total :	999,0 parties en poids

On incorpore au moyen d'une microseringue l'arôme de composition ci-dessus et l'arôme auquel on a ajouté 1,0 partie d'acide trans-6-décénoïque selon l'invention, respectivement, en quantités de 0,01 à 1,0% en poids, dans des feuilles hachées ou dans le filtre d'une cigarette du commerce pour l'évaluation du goût de la fumée. Dans l'essai de comparaison par un jury expérimenté de 10 membres, ils estiment tous que, dans le cas du tabac auquel on a ajouté le composé selon l'invention, l'arôme de tabac dans la fumée est augmenté, en particulier, la fumée du tabac devient douce, la stimulation et d'autres goûts indésirables, y compris une mauvaise odeur, l'amertume, l'astringence et l'odeur piquante, sont diminués et on obtient un goût doux et léger à la fumée.

EXEMPLE 7

On prépare une composition du type floral de composition suivante :

	Linalol	50 parties en poids
35	Acétate de linalyle	20 parties en poids
	Acétate de benzyle	90 parties en poids

	Terpinéol	30 parties en poids
	Géraniol	70 parties en poids
	Citronellol	70 parties en poids
	Phényléthanol	80 parties en poids
5	Géranium Bourbon	10 parties en poids
	Lyréal (IFF)	30 parties en poids
	EugénoI	70 parties en poids
	Composé jasmin	50 parties en poids
	Méthylionone	100 parties en poids
10	Acétate de p-tertiobutyl- cyclohexyle	30 parties en poids
	Aldéhyde α -amylcinnamique	150 parties en poids
	Vertfix (IFF)	50 parties en poids
	Cétone musc	50 parties en poids
15	Total :	950 parties en poids

On soumet à une évaluation organoleptique la composition ci-dessus et une composition obtenue par addition de 50 parties d'acide trans-6-décénoïque.

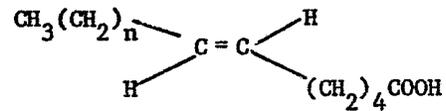
La totalité du jury de dix membres expérimentés estiment que l'addition d'acide trans-6-décénoïque augmente le caractère doux et sucré dans l'arôme de la composition.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écarter du cadre et de l'esprit de l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Composition parfumée, caractérisée en ce qu'elle contient un acide trans-6-alcénoïque à chaîne droite de formule générale suivante

5



dans laquelle n est un entier de 1 à 4.

10 2 - Composition parfumée selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle consiste en un parfum, un arôme pour aliment, un arôme alimentaire ou un arôme pour le tabac.

3 - Composition parfumée selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la teneur en ledit acide trans-6-alcénoïque à chaîne droite est dans la gamme de 0,01 à 10% en poids.