

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 26032 A1** (51) Cl. internationale : **A61L 9/01; C11D 3/50; C07C 67/32**
(43) Date de publication : **01.04.2004**

(21) N° Dépôt : **25271**
(22) Date de Dépôt : **28.09.1998**
(30) Données de Priorité : **29.09.1997 US 60/060,359**
(71) Demandeur(s) : **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, ONE PROCTER & GAMBLE PLAZA - CINCINNATI, OHIO 45202 (US)**
(72) Inventeur(s) : **MARK ROBERT SIVIK ; LEE ARNOLD SCHECHTMAN ; RAFAEL ORTIZ ; JOHN AUGUST WOS**
(74) Mandataire : **PATENTMARK**

(54) Titre : **PROCEDE POUR PREPARER DES COMPOSES A BASE DE CETOESTER, FOURNISSANT UNE ODEUR PARFUMEE, A PARTIR DE 1,3-DIOXANE-4,6-DIONES**
(57) Abrégé : La présente invention concerne des procédés de préparation de pro-accords de fragrance bêta-cétoester à partir d'unités acyle activées, de 1,3-dioxan-4,6-diones et d'alcools de matières premières de fragrance. La première étape du procédé décrit implique la mise en contact d'un motif acyle activé, de préférence un chlorure d'acide, avec une 1,3-dioxan-4,6-dione, dont un exemple est l'acide de Meldrum, pour former un 2-acyle 1,3. -dioxan-4,6-dione qui est ensuite mis à réagir avec un alcool de matière première de parfum pour former le parfum beta -ketoester final pro-accord. Les pro-accords de parfum bêta-cétoester résultants conviennent à une utilisation dans un détergent de blanchisserie, un soin personnel et d'autres formulations dans lesquelles des matériaux de parfum esthétiques sont employés.

PV.25.271 du 28.09.1998

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

« Procédé pour préparer des composés à base de
cetoester, fournissant une odeur parfumée, à partir
de 1,3-dioxane-4,6-diones »

26032
01 AVR 2004
C.I.

ABREGE DESCRIPTIF


PROCEDE POUR PREPARER DES PRO-ACCORDS
DE PARFUM A BASE DE BETA-CETOESTER
A PARTIR DE 1,3-DIOXANE-4,6-DIONES

- THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

Invention de : ORTIZ, Rafael
 SCHECHTMAN, Lee Arnold
 SIVIK, Mark Robert
 WOS, John August

Priorité : Demande de brevet déposée aux Etats-Unis
le 29 septembre 1997 sous le n° 60/060 359

La présente invention concerne des procédés pour préparer des pro-accords de parfum à base de β -cétoester à partir de motifs acyle activés, de 1,3-dioxane-4,6-diones et d'alcools matières premières de parfum. La première étape du procédé implique la mise en contact d'un motif acyle activé, de préférence un chlorure d'acide, avec une 1,3-dioxane-4,6-dione, dont un exemple est l'acide de Meldrum, pour former une 2-acyl-1,3-dioxane-4,6-dione qui est ensuite mise à réagir avec un alcool matière première de parfum pour former le pro-accord de parfum à base de β -cétoester final. Les pro-accords de parfum à base de β -cétoester résultants sont utilisables dans des formulations de détergent pour le linge, de soin corporel, et dans d'autres formulations dans lesquelles des matériaux de parfum à usage esthétique sont employés.



La présente invention concerne des procédés pour préparer des pro-accords de parfums à base de β -cétoester, lesdits pro-accords étant utiles pour délivrer un parfum prolongé à des articles qui délivrent du parfum pour des raisons esthétiques, entre autres des compositions détergentes pour le linge, des assouplissants pour tissus, des articles corporels de soin et d'hygiène, des shampooings, des lotions corporelles, et des rénovateurs pour tissus. Le procédé de la présente invention concerne l'utilisation de 1,3-dioxane-4,6-diones à titre de synthon pour la formation facile de β -cétoesters, en particulier de β -cétoesters qui comprennent un sous-motif alcool tertiaire.

Les esters qui libèrent des alcools de parfum sont actuellement intéressants pour leurs différents profils d'odeur dans les produits, ainsi que pour leurs profils d'odeur durant et après utilisation. Sont particulièrement souhaitables de tels esters qui ont une caractéristique de libération prolongée après utilisation dans un processus de lavage du linge domestique. Un dépôt sur un substrat, par exemple sur un tissu durant le processus de lavage, suivi de la libération retardée du parfum après séchage, sont particulièrement souhaitables. Le défi de l'utilisation de tels esters comprend non seulement la bonne combinaison de stabilité au stockage et de profil de libération d'odeur, mais aussi le défi de produire ces esters d'une manière rentable.

Les β -cétoesters sont une classe particulièrement souhaitable de matériaux, mais ces matériaux peuvent présenter un défi particulier pour une production rentable. La difonctionnalité (fonctionnalité cétone et ester carboxylate sur le même composé) de ces composés limite les types de réactions et de conditions dans lesquelles ces composés peuvent être préparés. Si l'on y ajoute l'échelle industrielle et les contraintes de coût que l'utilisation de réactifs spéciaux ajoute aux procédés de synthèse possibles, alors la production à grande échelle de tels composés β -cétoesters à utiliser dans des produits de consommation de grand volume devient problématique.

Par conséquent, il reste un besoin dans la technique pour un procédé permettant de disposer d'un moyen simple et très rentable tant en coût qu'en production pour préparer des pro-accords de parfum à base de β -cétoester. De plus, on a besoin de procédés commodes qui produisent des β -cétoesters

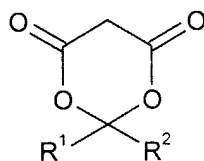
capables de libérer des alcools tertiaires, entres autres du dihydromyrcénol et du linalool.

Ce qui suit concerne la préparation de β -cétoesters à partir de 1,3-dioxane-4,6-diones. Oikawa et coll., *J. Org. Chem.*, volume 43, N° 10, 1978, page 2087 ; Capozzi et coll., *J. Org. Chem.*, volume 58, N° 27, 1993, page 7932 ; Organic Synthesis Collective Volumes, page 359, sous la direction de Oikawa et coll. ; et Houghton et coll., "A Modified Preparation of β -Keto Esters", *Synthesis*, page 451 (1982).

On a maintenant découvert, de façon surprenante, que des molécules qui comprennent des alcools matières premières de parfum libérables, à savoir des pro-accords de parfum à base de β -cétoester, peuvent être convenablement préparées à partir de produits d'addition acylés activés, par exemple des chlorures d'acide, et de 1,3-dioxane-4,6-diones, puis par réaction du produit avec un alcool matière première de parfum. Il est particulièrement souhaitable que les alcools matières premières de parfum qui deviennent un sous-motif du pro-accord de parfum à base de β -cétoester soient des alcools tertiaires, par exemple du linalool et du dihydromyrcénol.

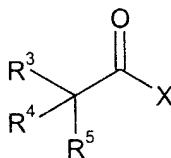
Le premier aspect de la présente invention concerne un procédé pour préparer des pro-accords de parfum à base de β -cétoester, comprenant les étapes consistant à :

- a) faire réagir, en présence d'une base, une 1,3-dioxane-4,6-dione de formule :



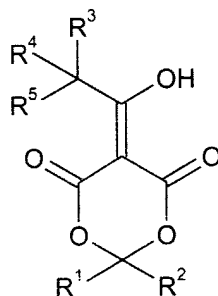
dans laquelle R^1 et R^2 sont chacun indépendamment un radical alkyle en C_1 à C_{10} , alcényle en C_2 à C_{10} , alkylène-aryle en C_7 à C_{22} , aryle en C_6 à C_{10} , et leurs mélanges ;

avec un groupe acyle activé de formule :



1007

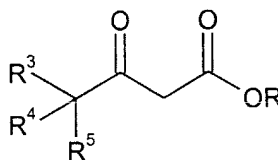
dans laquelle R^3 , R^4 et R^5 sont chacun indépendamment l'hydrogène
 ou un radical alkyle linéaire en C_1 à C_{30} substitué ou non substitué,
 alkyle ramifié en C_3 à C_{30} substitué ou non substitué, alkyle cyclique
 en C_3 à C_{30} substitué ou non substitué, alcoxy linéaire en C_1 à C_{30}
 5 substitué ou non substitué, alcoxy ramifié en C_3 à C_{30} substitué ou
 non substitué, alcoxy cyclique en C_3 à C_{30} substitué ou non substitué,
 alcényle linéaire en C_2 à C_{30} substitué ou non substitué, alcényle
 ramifié en C_3 à C_{30} substitué ou non substitué, alcényle cyclique en
 10 C_3 à C_{30} substitué ou non substitué, alcynyle linéaire en C_2 à C_{30}
 substitué ou non substitué, alcynyle ramifié en C_3 à C_{30} substitué ou
 non substitué, alkylène-aryle en C_6 à C_{30} substitué ou non substitué ;
 ou bien R^3 , R^4 et R^5 peuvent être pris ensemble pour former un
 radical aryle en C_6 à C_{30} substitué ou non substitué ; et leurs
 mélanges ; X est un motif activateur d'acyle ;
 15 pour former une acyl-1,3-dioxane-4,6-dione, dont le tautomère énoil
 répond à la formule :



- b) éventuellement, isoler ladite acyl-1,3-dioxane-4,6-dione ; et
 c) faire réagir ladite acyl-1,3-dioxane-4,6-dione de l'étape (a) ou (b)
 20 avec un alcool matière première de parfum de formule :



pour former un pro-accord de parfum à base de β -cétoester de
 formule :



25 dans laquelle R^3 , R^4 et R^5 sont tels que définis ci-dessus.

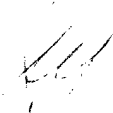
De façon plus spécifique, la présente invention concerne la
 préparation de pro-accords de parfum à base de β -cétoester qui
 comprennent un sous-motif alcool secondaire ou tertiaire, mieux encore un

sous-motif alcool tertiaire. Ces objets, ainsi que d'autres objets, caractéristiques et avantages, apparaîtront de façon évidente aux personnes ayant une connaissance ordinaire de la technique à partir de la lecture de la description détaillée qui suit et des revendications annexées.

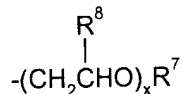
5 Tous les pourcentages, rapports et proportions indiqués ici sont en poids, sauf mention contraire. Toutes les températures sont en degrés Celsius ($^{\circ}\text{C}$), sauf mention contraire. Tous les documents cités ici sont, pour leur partie concernée, incorporés ici à titre de référence.

10 La présente invention concerne un procédé pour préparer des pro-
accords de parfum à base de β -cétoester à partir de 1,3-dioxane-4,6-diones,
de préférence à partir de 2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione. Des variantes
du présent procédé comprennent l'isolement et la purification de l'acyl-1,3-
dioxane-4,6-dione intermédiaire formée dans l'étape (a) avant la réaction
15 postérieure avec un alcool matière première de parfum. Toutefois, le
formulateur, en fonction de plusieurs variables, entre autres la structure du
 β -cétoester final, la quantité de matériau à produire, le type de procédé
(c'est-à-dire réactions en discontinu ou procédé en continu), peut produire le
produit final sans isolement de l'intermédiaire acyl-1,3-dioxane-4,6-dione.

20 Pour les propos de la présente invention, le terme "substitué",
lorsqu'il s'applique à des motifs alkyle linéaire, alkyle ramifié, alkyle
cyclique, alcényle linéaire, alcényle ramifié, alcényle cyclique, alcoxy
ramifié, alcoxy cyclique, alcynyle, et alcynyle ramifié, est défini comme
"des chaînes carbonées qui comprennent des substituants autres qu'une
ramification de la chaîne d'atomes de carbone", par exemple, autres que la
25 ramification de motifs alkyle (par exemple isopropyle, isobutyle). Des
exemples non limitatifs de "substituants" comprennent les radicaux
hydroxy, alcoxy en C_1 à C_{12} , de préférence méthoxy ; alcoxy ramifié en C_3 à
 C_{12} , de préférence isopropoxy ; alcoxy cyclique en C_3 à C_{12} ; nitrilo ;
halogéno, de préférence chloro et bromo, mieux encore chloro ; nitro ;
30 morpholino ; cyano ; carboxy, dont des exemples non limitatifs sont -CHO ;
- CO_2M^+ , - CO_2R^9 ; - CONH_2 ; - CONHR^9 ; - CONR^9_2 ; où R^9 est un radical
alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié ; - SO_3M^+ ; - OSO_3M^+ ; - $\text{N}(\text{R}^{10})_2$; et
- $\text{N}^+(\text{R}^{10})_3\text{X}^-$ où chaque R^{10} est indépendamment l'hydrogène ou un radical
alkyle en C_1 à C_4 ; et leurs mélanges ; où M est l'hydrogène ou un cation
35 soluble dans l'eau ; et X est le chlore, le brome, l'iode, ou un autre anion
soluble dans l'eau.

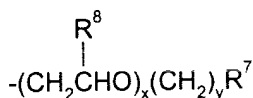


Pour les propos de la présente invention, les motifs alkylène-oxy substitués ou non substitués sont définis comme des fragments de formule :



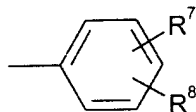
dans laquelle R⁷ est l'hydrogène ; R⁸ est l'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle, ou leurs mélanges ; et l'indice x vaut de 1 à 10.

Pour les propos de la présente invention, les radicaux alkylène-oxyalkyle substitués ou non substitués sont définis comme des fragments de formule :

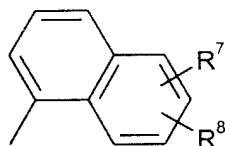


dans laquelle R⁷ est l'hydrogène, un radical alkyle en C₁ à C₁₈, alcoxy en C₁ à C₄, ou leurs mélanges ; R⁸ est l'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle, ou leurs mélanges ; l'indice x vaut de 1 à environ 10 et l'indice y vaut de 2 à environ 18.

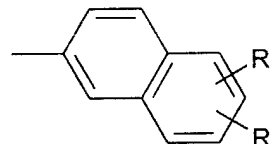
Pour les propos de la présente invention, les motifs aryle substitués ou non substitués sont définis comme des fragments phényle de formule :



ou des fragments α- et β-naphtyle de formule :



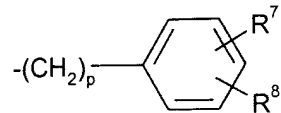
ou



où R⁷ et R⁸ peuvent être substitués sur l'un ou l'autre cycle, seuls ou en combinaison, et R⁷ et R⁸ sont chacun indépendamment l'hydrogène, un halogène ou un radical hydroxy, alkyle en C₁ à C₆, alcényle en C₂ à C₆, alcoxy en C₁ à C₄, alcoxy ramifié en C₃ à C₆, nitrilo, nitro, morpholino, cyano, carboxy (-CHO ; -CO₂⁻M⁺ ; -CO₂R⁹ ; -CONH₂ ; -CONHR⁹ ; -CONR⁹₂ ; où R⁹ est un radical alkyle en C₁ à C₁₂ linéaire ou ramifié), -SO₃⁻M⁺, -OSO₃⁻M⁺, -N(R¹⁰)₂, et -N⁺(R¹⁰)₃X⁻ où chaque R¹⁰ est indépendamment l'hydrogène, un radical alkyle en C₁ à C₄, ou leurs mélanges ; et leurs mélanges, R⁷ et R⁸ sont de préférence l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₆, -CO₂⁻M⁺, -SO₃⁻M⁺, -OSO₃⁻M⁺, et leurs mélanges, et, mieux encore R⁷ ou R⁸ est l'hydrogène et l'autre fragment est en C₁ à C₆ ;

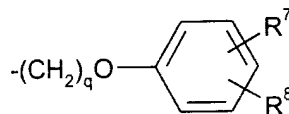
où M est l'hydrogène ou un cation soluble dans l'eau et X est le chlore, le brome, l'iode, ou un autre anion soluble dans l'eau. Des exemples d'autres anions solubles dans l'eau comprennent les types organiques tels que les fumarate, succinate, tartrate, oxalate et analogues, et les types minéraux tels que les sulfate, hydrogénosulfate, phosphate et analogues.

Pour les propos de la présente invention, les motifs alkylène-aryle substitués ou non substitués sont définis comme des fragments de formule :



dans laquelle R^7 et R^8 sont chacun indépendamment l'hydrogène, un halogène ou un radical hydroxy, alcoxy en C_1 à C_4 , nitrilo, nitro, carboxy ($-\text{CHO}$; $-\text{CO}_2\text{M}^+$; $-\text{CO}_2\text{R}^9$; $-\text{CONH}_2$; $-\text{CONHR}^9$; $-\text{CONR}^9_2$; où R^9 est un radical alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié), amino, alkylamino, et leurs mélanges, p vaut de 1 à environ 14 ; M est l'hydrogène ou un cation soluble dans l'eau.

Pour les propos de la présente invention, les motifs alkylène-oxyaryle substitués ou non substitués sont définis comme des fragments de formule :



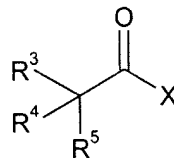
dans laquelle R^7 et R^8 sont chacun indépendamment l'hydrogène, un halogène ou un radical hydroxy, alcoxy en C_1 à C_4 , nitrilo, nitro, carboxy ($-\text{CHO}$; $-\text{CO}_2\text{M}^+$; $-\text{CO}_2\text{R}^9$; $-\text{CONH}_2$; $-\text{CONHR}^9$; $-\text{CONR}^9_2$; où R^9 est un radical alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié), amino, alkylamino, et leurs mélanges, q vaut de 1 à environ 14 ; M est l'hydrogène ou un cation soluble dans l'eau.

Ce qui suit résume le procédé de la présente invention.

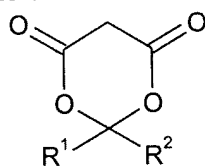
Etape (a)

Formation d'une 2-acyl-1,3-dioxane-4,6-dione

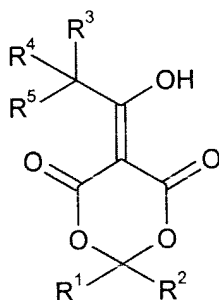
La première étape du procédé de la présente invention concerne la réaction d'un fragment acyle activé de formule générale :



avec une 1,3-dioxane-4,6-dione de formule :



pour former une 2-acyl-1,3-dioxane-4,6-dione répondant, sous sa forme tautomère énol, à la formule :



5

où R¹ et R² sont chacun indépendamment un radical alkyle en C₁ à C₁₀, alcényle en C₂ à C₁₀, alkylène-aryle en C₇ à C₂₂, aryle en C₆ à C₁₀, et leurs mélanges, de préférence méthyle ; où R³, R⁴ et R⁵ sont chacun indépendamment l'hydrogène ou un radical alkyle linéaire en C₁ à C₃₀ substitué ou non substitué, alkyle ramifié en C₃ à C₃₀ substitué ou non substitué, alkyle cyclique en C₃ à C₃₀ substitué ou non substitué, alcoxy linéaire en C₁ à C₃₀ substitué ou non substitué, alcoxy ramifié en C₃ à C₃₀ substitué ou non substitué, alcoxy cyclique en C₃ à C₃₀ substitué ou non substitué, alcényle linéaire en C₂ à C₃₀ substitué ou non substitué, alcényle ramifié en C₃ à C₃₀ substitué ou non substitué, alcényle cyclique en C₃ à C₃₀ substitué ou non substitué, alcynyle linéaire en C₂ à C₃₀ substitué ou non substitué, alcynyle ramifié en C₃ à C₃₀ substitué ou non substitué, alkylène-aryle en C₆ à C₃₀ substitué ou non substitué ; ou bien R³, R⁴ et R⁵ peuvent être pris ensemble pour former un radical aryle en C₆ à C₃₀ substitué ou non substitué ; et leurs mélanges ; de préférence, deux de R³, R⁴ et R⁵ sont l'hydrogène et le groupe restant est un radical alkyle en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié, alcényle en C₂ à C₁₀ linéaire ou ramifié, de préférence méthyle et octyle, également de préférence R³, R⁴ et R⁵ sont pris ensemble pour former un radical phényle substitué ou non substitué, naphtyle substitué ou non substitué, mieux encore naphtyle.

25

X est un motif activateur d'acyle. Des exemples non limitatifs de motifs activateurs d'acyle sont les motifs acyloxy de formule -OC(O)R' qui, lorsqu'ils sont pris ensemble avec le fragment acyle, forment un anhydride

100

symétrique ou non symétrique, où R' est identique au fragment qui est formé par R³, R⁴ et R⁵ ou différent de ce fragment. Toutefois, dans le cas où des conditions de type anhydride sont souhaitées et la formation de l'anhydride de motif acyle est soit impraticable soit irréalisable, alors l'acide acylcarboxylique peut être condensé avec la 1,3-dioxane-4,6-dione en présence d'un agent de condensation tel que le phosphonocyanurate d'éthyle. D'autres exemples non limitatifs de motifs acyle activés sont les acylhalogénures d'acide dans lesquels X est le chlore, le brome, l'iode, et leurs mélanges ; les esters activés, par exemple les esters 4-nitrophényliques du motif acyle défini par R³, R⁴ et R⁵.

La réaction de l'étape (a) du présent procédé se déroule en présence d'une base convenable pour déprotoner la position de l'atome de carbone 2 de la 1,3-dioxane-4,6-dione sélectionnée. L'acidité des protons sur l'atome de carbone 2 de la 1,3-dioxane-4,6-dione, et par conséquent la force de la base nécessaire à la réaction de l'étape (a), sont gouvernées par un certain nombre de facteurs, surtout la structure de la dione elle-même. Des bases utilisables sont choisies dans l'ensemble constitué par les alkylamines, les amines aromatiques, les amines polymères, les composés organiques du lithium, les hydroxydes de métal alcalin, les hydroxydes de métal alcalino-terreux, les carbonates de métal alcalin, les carbonates de métal alcalino-terreux, les hydrures de métal alcalin, les hydrures de métal alcalino-terreux, et leurs mélanges.

Des exemples non limitatifs de bases utilisables dans la présente invention sont les amines aromatiques, par exemple la pyridine, la picoline, la lutidine, la collidine ; les mono-, di- et tri-alkylamines, par exemple la méthylamine, la triméthylamine, la triéthanolamine ; les hydrures de métal alcalin et de métal alcalino-terreux, par exemple l'hydruire de lithium, l'hydruire de sodium ; les alkylates de métal alcalin, par exemple l'éthylate de sodium, le méthylate de sodium ; les carbonates et bicarbonates de métal alcalin et de métal alcalino-terreux, par exemple le carbonate de sodium, le carbonate de potassium ; les composés organométalliques, par exemple le butyl-lithium, le t-butyl-lithium ; les hydroxydes de métal alcalin et de métal alcalino-terreux, par exemple l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium. Des bases préférées sont la pyridine et l'hydruire de sodium.

En fonction des conditions réactionnelles souhaitées par le formulateur, l'étape (a) peut être réalisée en présence d'un solvant

convenable. Des exemples non limitatifs de solvants convenables comprennent le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le 1,2,3-trichloroéthane, le pentane, l'hexane, le tétrahydrofurane, le diéthyléther, le benzène, le toluène, le xylène, le 1,4-dioxane, l'acétonitrile, et leurs
5 mélanges. De plus, le formulateur peut souhaiter ajuster les conditions réactionnelles pour stabiliser la formation d'espèces réactionnelles chargées, pour laquelle l'utilisation de solvants tels que le N,N-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) et analogues peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec
10 d'autres solvants convenables. Toutefois, le formulateur peut générer l'anion 1,3-dioxane-4,6-dione dans l'eau puis isoler le sel de 1,3-dioxane-4,6-dione, opération habituellement suivie d'un séchage soigneux.

La réaction de l'étape (a) peut être réalisée avec succès en fonction de la réactivité des réactifs, du cadre de la réaction, et d'autres paramètres
15 atténuateurs, à une température d'environ -70°C , de préférence d'environ -33°C , mieux encore d'environ 0°C et tout spécialement d'environ 22°C (aux alentours de la température ambiante) à environ 100°C , de préférence à environ 80°C , mieux encore d'environ 60°C , tout spécialement d'environ 40°C . La réaction de l'étape (a) peut être réalisée à plus d'une température ;
20 par exemple, durant l'addition des réactifs, la température de la réaction peut être maintenue à une première température, par exemple de 0°C , et laissée revenir à une deuxième température après achèvement de l'addition. D'une autre façon, on peut réchauffer le mélange réactionnel pour générer l'anion 1,3-dioxane-4,6-dione, puis le refroidir durant l'addition du produit
25 d'addition acylé activé.

La réaction de l'étape (a) peut être réalisée dans un ordre quelconque qui assure la formation de l'intermédiaire acyl-1,3-dioxane-4,6-dione souhaité. Par exemple, dans un premier réacteur, on fait réagir une
30 1,3-dioxane-4,6-dione convenable avec suffisamment de base pour former un anion 1,3-dioxane-4,6-dione. On peut accomplir ceci en introduisant d'abord, dans un réacteur sec, un équivalent d'une base telle que l'hydrure de sodium dans un solvant convenable tel que le tétrahydrofurane (THF). Dans un deuxième réacteur, on dissout une 1,3-dioxane-4,6-dione convenable dans un solvant convenable, par exemple la 2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione dans une quantité suffisante de THF anhydre. Ensuite, on ajoute le
35 contenu du deuxième réacteur au contenu du premier réacteur tout en

refroidissant le mélange. Une fois que suffisamment d'anion 1,3-dioxane-4,6-dione s'est formé, dans un troisième réacteur, on dissout un motif acylé activé dans une quantité suffisante de solvant, par exemple on dissout du chlorure de 2-naphtoyl dans du THF, et on ajoute ensuite cette solution à la
5 solution d'anion 1,3-dioxane-4,6-dione.

Toutefois, dans d'autres modes de réalisation de la présente invention, il peut être nécessaire de réchauffer le mélange de base, de 1,3-dioxane-4,6-dione convenable, et de solvant, dans un réacteur, afin de générer complètement l'anion 1,3-dioxane-4,6-dione avant l'addition du
10 motif acylé activé.

L'étape (a) de la présente invention comprend aussi la neutralisation de toute base restante avant de passer aux étapes (b) ou (c). Dans un mode de réalisation préféré du présent procédé, l'étape (a) se déroule sous une atmosphère inerte.

15 Etape (b)

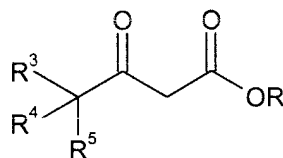
Isolement facultatif de la 2-acyl-1,3-dioxane-4,6-dione formée dans l'étape (a)

Le formulateur peut choisir d'isoler facultativement la 2-acyl-1,3-dioxane-4,6-dione formée dans l'étape (a) du procédé de la présente invention. L'isolement peut comprendre une distillation, une cristallisation, une chromatographie et analogue. Toutefois, il n'est pas nécessaire que l'intermédiaire 2-acyl-1,3-dioxane-4,6-dione soit isolé avant l'étape (c).

Etape (c)

25 Réaction de la acyl-1,3-dioxane-4,6-dione formée dans l'étape (a) ou, en variante, isolée dans l'étape (b), avec un alcool matière première de parfum

On fait ensuite réagir la 2-acyl-1,3-dioxane-4,6-dione formée dans l'étape (a) avec un alcool matière première de parfum pour former un β -cétoester de formule :



30 dans laquelle -OR représente un motif dérivant d'un alcool matière première de parfum, et R^3 , R^4 et R^5 sont tels que définis ci-dessus.

Pour les propos de la présente invention, l'expression "alcools matières premières de parfum" est définie ici comme des alcools ayant une

masse moléculaire d'au moins environ 100 g/mol et qui sont utiles pour conférer une odeur, un parfum, une essence ou une senteur, soit seuls soit en combinaison avec d'autres "alcools matières premières de parfum".

Des exemples non limitatifs d'alcools matières premières de parfum

5 comprennent le 2,4-diméthyl-3-cyclohexène-1-méthanol (floralol), le 2,4-diméthylcyclohexaneméthanol (dihydrofloralol), le 5,6-diméthyl-1-méthyléthénylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-méthanol (arbozol), l' α , α -4-triméthyl-3-cyclohexène-1-méthanol (α -terpinéol), le 2,4,6-triméthyl-3-cyclohexène-1-méthanol (isocyclogéranol), le 4-(1-méthyléthyl)cyclohexaneméthanol (mayol), l' α -3,3-triméthyl-2-norbornaneméthanol, le 1,1-diméthyl-1-(4-méthylcyclohex-3-ényl)méthanol, le 2-phényléthanol, le 2-cyclohexyléthanol, le 2-(o-méthylphényl)éthanol, le 2-(m-méthylphényl)éthanol, le 2-(p-méthylphényl)éthanol, le 6,6-diméthylbicyclo[3.1.1]hept-2-ène-2-éthanol

10 (nopol), le 2-(4-méthylphénoxy)éthanol, le 3,3-diméthyl- Δ^2 - β -norbornane-éthanol (patchomint), le 2-méthyl-2-cyclohexyléthanol, le 1-(4-isopropylcyclohexyl)éthanol, le 1-phényléthanol, le 1,1-diméthyl-2-phényléthanol, le 1,1-diméthyl-2-(4-méthylphényl)éthanol, le 1-phénylpropanol, le 3-phénylpropanol, le 2-phénylpropanol (alcool hydrotrope), le 2-(cyclododécyl)propane-1-ol (hydroxy-ambran), le 2,2-diméthyl-3-(3-méthylphényl)propane-1-ol (majantol), le 2-méthyl-3-phénylpropanol, le 3-phényl-2-propène-1-ol (alcool cinnamylique), le 2-méthyl-3-phényl-2-propène-1-ol (alcool méthylcinnamylique), l' α -n-pentyl-3-phényl-2-propène-1-ol (alcool α -amyl-cinnamylique), le propionate


15 d'éthyl-3-hydroxy-3-phényle, le 2-(4-méthylphényl)-2-propanol, le 3-(4-méthylcyclohex-3-ène)butanol, le 2-méthyl-4-(2,2,3-triméthyl-3-cyclopentène-1-yl)butanol, le 2-éthyl-4-(2,2,3-triméthyl-cyclopent-3-ényl)-2-butène-1-ol, le 3-méthyl-2-butène-1-ol (prénol), le 2-méthyl-4-(2,2,3-triméthyl-3-cyclopentène-1-yl)-2-butène-1-ol, le 3-hydroxybutyrate

20 d'éthyle, le 4-phényl-3-butène-2-ol, le 2-méthyl-4-phénylbutane-2-ol, le 4-(4-hydroxyphényl)butane-2-one, le 4-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)butane-2-one, le 3-méthylpentanol, le 3-méthyl-3-pentène-1-ol, le 1-(2-propényl)cyclopentane-1-ol (plinol), le 2-méthyl-4-phénylpentanol (pamplefleur), le 3-méthyl-5-phénylpentanol (phénoxanol), le 2-méthyl-5-phénylpentanol, le 2-méthyl-5-(2,3-diméthyltricyclo[2.2.1.0^(2,6)]hept-3-yl)-2-pentène-1-ol (santalol), le 4-méthyl-1-phényl-2-pentanol, le 5-(2,2,3-

25

30

35




triméthyl-3-cyclopentényl)-3-méthylpentane-2-ol (sandalore), le (1-méthylbicyclo[2.1.1]heptène-2-yl)-2-méthylpent-1-ène-3-ol, le 3-méthyl-1-phénylpentane-3-ol, le 1,2-diméthyl-3-(1-méthyléthényl)cyclopentane-1-ol, le 2-isopropyl-5-méthyl-2-hexénol, le cis-3-hexène-1-ol, le trans-2-hexène-1-ol, le 2-isopropényl-4-méthyl-4-hexène-1-ol (lavandulol), le 2-éthyl-2-prényl-3-hexénol, le 1-hydroxyméthyl-4-isopropényl-1-cyclohexène (alcool dihydrocuminylique), le 1-méthyl-4-isopropénylcyclohex-6-ène-2-ol (carvéol), le 6-méthyl-3-isopropénylcyclohexane-1-ol (dihydrocarvéol), le 1-méthyl-4-isopropénylcyclohexane-3-ol, le 4-isopropyl-1-méthylcyclohexane-3-ol, le 4-tert-butylcyclohexanol, le 2-tert-butylcyclohexanol, le 2-tert-butyl-4-méthylcyclohexanol (rootanol), le 4-isopropylcyclohexanol, le 4-méthyl-1-(1-méthyléthyl)-3-cyclohexène-1-ol, le 2-(5,6,6-triméthyl-2-norbornyl)cyclohexanol, l'isobornylcyclohexanol, le 3,3,5-triméthylcyclohexanol, le 1-méthyl-4-isopropylcyclohexane-3-ol, le 1-méthyl-4-isopropylcyclohexane-8-ol (dihydroterpinéol), le 1,2-diméthyl-3-(1-méthyléthyl)cyclohexane-1-ol, l'heptanol, le 2,4-diméthylheptane-1-ol, le 6-heptyl-5-heptène-2-ol (isolinalool), le 2,4-diméthyl-2,6-heptanediénol, le 6,6-diméthyl-2-oxyméthylbicyclo[3.1.1]hept-2-ène (myrténol), le 4-méthyl-2,4-heptadiène-1-ol, le 3,4,5,6,6-pentaméthyl-2-heptanol, le 3,6-diméthyl-3-vinyl-5-heptène-2-ol, le 6,6-diméthyl-3-hydroxy-2-méthylènebicyclo[3.1.1]heptane, le 1,7,7-triméthylbicyclo[2.2.1]heptane-2-ol, le 2,6-diméthylheptane-2-ol (dimétol), le 2,6,6-triméthylbicyclo[1.3.3]heptane-2-ol, l'octanol, le 2-octénol, le 2-méthyl-6-méthylène-7-octène-2-ol (myrcénol), le 7-méthyl-6-octène-1-ol, le 3,7-diméthyl-6-octénol, le 3,7-diméthyl-7-octénol, le 3,7-diméthyl-6-octène-1-ol (citronello), le 3,7-diméthyl-2,6-octadiène-1-ol (géraniol), le 3,7-diméthyl-2,6-octadiène-1-ol (nérol), le 3,7-diméthyl-7-méthoxyoctane-2-ol (osyrol), le 3,7-diméthyl-1,6-octadiène-3-ol (linalool), le 3,7-diméthyl-1-octane-1-ol (pélargol), le 3,7-diméthyl-1-octane-3-ol (tétrahydrolinalool), le 2,4-octadiène-1-ol, le 3,7-diméthyl-6-octène-3-ol (dihydrolinalool), le 2,6-diméthyl-7-octène-2-ol (dihydromyrcénol), le 2,6-diméthyl-5,7-octadiène-2-ol, le 4,7-diméthyl-4-vinyl-6-octène-3-ol, le 3-méthyl-1-octane-3-ol, le 2,6-diméthyl-1-octane-2-ol, le 2,6-diméthyl-1-octane-3-ol, le 3,6-diméthyl-1-octane-3-ol, le 2,6-diméthyl-7-octène-2-ol, le 2,6-diméthyl-3,5-octadiène-2-ol (muguol), le 3-méthyl-1-octène-3-ol, le 7-hydroxy-3,7-diméthyl-1-octanal, le 3-nonanol, le 2,6-nonadiène-1-ol, le cis-6-nonène-1-ol,

1001

le 6,8-diméthylnonane-2-ol, le 3-(hydroxyméthyl)-2-nonanone, le 2-nonène-1-ol, le 2,4-nonadiène-1-ol, le 3,7-diméthyl-1,6-nonadiène-3-ol, le décanol, le 9-décénol, le 2-benzyl-M-dioxa-5-ol, le 2-décène-1-ol, le 2,4-décadiène-1-ol, le 4-méthyl-3-décène-5-ol, le 3,7,9-triméthyl-1,6-décadiène-3-ol
5 (isobutyl-linalool), l'undécanol, le 2-undécène-1-ol, le 10-undécène-1-ol, le 2-dodécène-1-ol, le 2,4-dodécadiène-1-ol, le 2,7,11-triméthyl-2,6,10-dodécatriène-1-ol (farnésol), le 3,7,11-triméthyl-1,6,10-dodécatriène-3-ol (nérolidol), le 3,7,11,15-tétraméthylhexadéc-2-ène-1-ol (phytol), le 3,7,11,15-tétraméthylhexadéc-1-ène-3-ol (isophytol), l'alcool benzylique,
10 l'alcool p-méthoxybenzylique (alcool anisylque), le para-cymène-7-ol (alcool cuminylique), l'alcool 4-méthylbenzylique, l'alcool 3,4-méthylènedioxybenzylique, le salicylate de méthyle, le salicylate de benzyle, le salicylate de cis-3-hexényle, le salicylate de n-pentyle, le salicylate de 2-phényléthyle, le salicylate de n-hexyle, le 2-méthyl-5-
15 isopropylphénol, le 4-éthyl-2-méthoxyphénol, le 4-allyl-2-méthoxyphénol (eugénol), le 2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol (isoeugénol), le 4-allyl-2,6-diméthoxyphénol, le 4-tert-butylphénol, le 2-éthoxy-4-méthylphénol, le 2-méthyl-4-vinylphénol, le 2-isopropyl-5-méthylphénol (thymol), l'ortho-hydroxybenzoate de pentyle, le 2-hydroxybenzoate d'éthyle, le 2,4-
20 dihydroxy-3,6-diméthylbenzoate de méthyle, le 3-hydroxy-5-méthoxy-1-méthylbenzène, le 2-tert-butyl-4-méthyl-1-hydroxybenzène, le 1-éthoxy-2-hydroxy-4-propénylbenzène, le 4-hydroxytoluène, le 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde, le 2-éthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde, le décahydro-
25 norbornanol (fenchol), le 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-2,4-diméthyl-4,7-méthano-1H-indène-5-ol, le 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-3,4-diméthyl-4,7-méthano-1H-indène-5-ol, le 2-méthyl-2-vinyl-5-(1-hydroxy-1-méthyléthyl)tétrahydrofurane, l'alcool β -caryophyllénique, la vanilline, l'éthylvanilline, et leurs mélanges.

30 Mieux encore, l'alcool matière première de parfum est choisi dans l'ensemble constitué par le cis-3-hexène-1-ol, le hawthanol [mélange de 2-(o-méthylphényl)éthanol, de 2-(m-méthylphényl)éthanol et de 2-(p-méthylphényl)éthanol], l'heptane-1-ol, le décane-1-ol, le 2,4-diméthylcyclohexaneméthanol, le 4-méthylbutane-1-ol, le 2,4,6-triméthyl-3-
35 cyclohexène-1-méthanol, le 4-(1-méthyléthyl)cyclohexaneméthanol, la 3-(hydroxyméthyl)-2-nonanone, l'octane-1-ol, le 3-phénylpropanol, le



Rhodinol 70 [mélange de 3,7-diméthyl-7-octénol et de 3,7-diméthyl-6-octénol], le 9-décène-1-ol, l' α -3,3-triméthyl-2-norbornaneméthanol, le 3-cyclohexylpropane-1-ol, le 4-méthyl-1-phényl-2-pentanol, le 3,6-diméthyl-3-vinyl-5-heptène-2-ol, le phényléthylméthanol ; le propylbenzylméthanol, le 1-méthyl-4-isopropénylcyclohexane-3-ol, le 4-isopropyl-1-méthylcyclohexane-3-ol (menthol), le 4-tert-butylcyclohexanol, le 2-tert-butyl-4-méthylcyclohexanol, le 4-isopropylcyclohexanol, le trans-décahydro- β -naphtol, le 2-tert-butylcyclohexanol, le 3-phényl-2-propène-1-ol, le 2,7,11-triméthyl-2,6,10-dodécatriène-1-ol, le 3,7-diméthyl-2,6-octadiène-1-ol (géraniol), le 3,7-diméthyl-2,6-octadiène-1-ol (nérol), l'alcool 4-méthoxybenzylique, l'alcool benzylique, le 4-allyl-2-méthoxyphénol, le 2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol, la vanilline, et leurs mélanges.

L'étape (c) du présent procédé peut être réalisée en présence d'un solvant convenable, ou bien une quantité en excès de l'alcool matière première de parfum peut être utilisée à titre de solvant. Des exemples non limitatifs de solvants convenables comprennent le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le 1,2,3-trichloroéthane, le pentane, l'hexane, le tétrahydrofurane, le diéthyléther, le benzène, le toluène, le xylène, le 1,4-dioxane, l'acétonitrile, le N,N-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) et leurs mélanges.

La réaction de l'étape (c) peut être réalisée avec succès en fonction de la réactivité des réactifs, du cadre de la réaction, et d'autres paramètres atténuateurs, à une température d'environ 0°C, de préférence d'environ 22°C (aux alentours de la température ambiante), mieux encore d'environ 40°C, à environ 200°C, de préférence à environ 150°C, mieux encore à environ 100°C, tout spécialement à environ 80°C.

Dans l'étape (c) de la présente invention, on prévoit de neutraliser toute base présente venant de l'étape (a) ci-dessus. Dans un mode de réalisation préféré du présent procédé, l'étape (c) est réalisée sous une atmosphère inerte. De plus, une certaine quantité d'un catalyseur acide convenable peut être ajoutée au mélange réactionnel de l'étape (c).

Le produit ainsi obtenu à partir de l'étape (c) du présent procédé peut être purifié par n'importe quel moyen conventionnel en fonction de la forme physique du β -cétoster obtenu. Des exemples non limitatifs

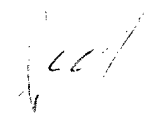
comprennent une chromatographie, une cristallisation, une distillation, une sublimation, etc.

L'exemple non limitatif suivant illustre le présent procédé.

5 Préparation de 3-(β -naphtyl)-3-oxopropionate de 3,7-diméthyl-1,6-octadiène-3-yle [(2-naphtoyl)acétoacétate de linalyle]

Dans un flacon à fond rond à trois cols de 250 ml, équipé d'un agitateur magnétique, d'un bain de glace, d'un entonnoir d'addition, d'un thermomètre interne et d'une entrée d'argon, on introduit 1,26 g (0,057 mole) d'hydrure de sodium à 95 %. On met le contenu du réacteur en
10 suspension dans 50 ml de tétrahydrofurane (THF), puis on refroidit le tout à 0°C. On dissout 3,78 g (0,026 mole) de 2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione (acide de Meldrum) dans 20 ml de THF et on ajoute ensuite cette solution en l'espace de 15 minutes. Le dégagement de gaz indique que la réaction se
15 poursuit. Au bout de 30 minutes, on ajoute, en l'espace de 15 minutes, 5,00 g (0,026 mole) de chlorure de 2-naphtoyl dissous dans 30 ml de THF. On laisse le mélange revenir à la température ambiante et on l'agite pendant 72 heures. On ajoute, en l'espace de 30 minutes, une solution de 4,05 g (0,026 mole) de 3,7-diméthyl-1,6-octadiène-3-ol (linalool) dissous dans 30 ml de THF. On chauffe le mélange au reflux pendant 18 heures. On
20 verse le mélange refroidi dans 100 ml d'eau et on l'extrait trois fois avec 50 ml d'éther. On lave les phases organiques avec une solution saturée de NaHCO₃ et de l'eau, on les sèche sur du MgSO₄, on les filtre, on les concentre par évaporation sur un évaporateur rotatif et on les purifie par chromatographie éclair pour obtenir le 3-(β -naphtyl)-3-oxopropionate de
25 3,7-diméthyl-1,6-octadiène-3-yle.

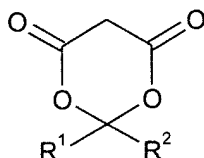
Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation ci-dessus décrits et représentés, à partir desquels on pourra prévoir d'autres modes et d'autres formes de réalisation, sans pour autant sortir du cadre de l'invention.



REVENDICATIONS

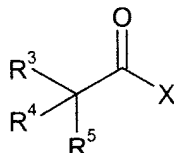
1. Procédé pour préparer un pro-accord de parfum à base de β -cétoester, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- a) faire réagir, en présence d'une base, une 1,3-dioxane-4,6-dione de formule :



dans laquelle R^1 et R^2 sont chacun indépendamment un radical alkyle en C_1 à C_{10} , alcényle en C_2 à C_{10} , alkylène-aryle en C_7 à C_{22} , aryle en C_6 à C_{10} , et leurs mélanges ;

avec un groupe acyle activé de formule :



5

dans laquelle R^3 , R^4 et R^5 sont chacun indépendamment l'hydrogène ou un radical alkyle linéaire en C_1 à C_{30} substitué ou non substitué, alkyle ramifié en C_3 à C_{30} substitué ou non substitué, alkyle cyclique en C_3 à C_{30} substitué ou non substitué, alcoxy linéaire en C_1 à C_{30} substitué ou non substitué, alcoxy ramifié en C_3 à C_{30} substitué ou non substitué, alcoxy cyclique en C_3 à C_{30} substitué ou non substitué, alcényle linéaire en C_2 à C_{30} substitué ou non substitué, alcényle ramifié en C_3 à C_{30} substitué ou non substitué, alcényle cyclique en C_3 à C_{30} substitué ou non substitué, alcynyle linéaire en C_2 à C_{30} substitué ou non substitué, alcynyle ramifié en C_3 à C_{30} substitué ou non substitué, alkylène-aryle en C_6 à C_{30} substitué ou non substitué ; ou bien R^3 , R^4 et R^5 peuvent être pris ensemble pour former un radical aryle en C_6 à C_{30} substitué ou non substitué ; et leurs mélanges ; X est un motif activateur d'acyle ;

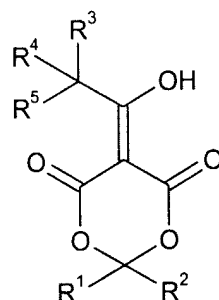
10

15

20

pour former une acyl-1,3-dioxane-4,6-dione, dont le tautomère énol répond à la formule :

20

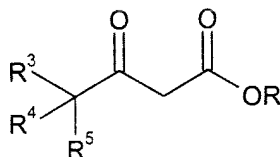


- b) éventuellement, isoler ladite acyl-1,3-dioxane-4,6-dione ; et
 c) faire réagir ladite acyl-1,3-dioxane-4,6-dione de l'étape (a) ou (b)
 - avec un alcool matière première de parfum de formule :

5



pour former un pro-accord de parfum à base de β -cétoester de
 formule :



dans laquelle R^3 , R^4 et R^5 sont tels que définis ci-dessus.

10

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape
 (a) est réalisée en présence d'un solvant.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que
 15 ledit solvant est choisi dans l'ensemble constitué par le dichlorométhane, le
 1,2-dichloroéthane, le 1,2,3-trichloroéthane, le pentane, l'hexane, le
 tétrahydrofurane, le diéthyléther, le benzène, le toluène, le xylène, le 1,4-
 dioxane, l'acétonitrile, le N,N-diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde,
 l'hexaméthylphosphoramide et leurs mélanges.

20

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
 caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée à une température de -70°C à
 100°C .

25

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
 caractérisé en ce que ladite base est choisie dans l'ensemble constitué par les
 alkylamines, les amines aromatiques, les amines polymères, les composés

organiques du lithium, les hydroxydes de métal alcalin, les hydroxydes de métal alcalino-terreux, les carbonates de métal alcalin, les carbonates de métal alcalino-terreux, les hydrures de métal alcalin, les hydrures de métal alcalino-terreux, et leurs mélanges.

5

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit alcool matière première de parfum ROH est choisi dans l'ensemble constitué par le linalool, le dihydromyrcénol, le menthol, et leurs mélanges.

10

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape (c) est réalisée en présence d'un solvant, ledit solvant étant choisi dans l'ensemble constitué par le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le 1,2,3-trichloroéthane, le pentane, l'hexane, le tétrahydrofurane, le diéthyléther, le benzène, le toluène, le xylène, le 1,4-dioxane, l'acétonitrile, le N,N-diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'hexaméthylphosphoramide et leurs mélanges.

15

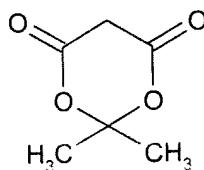
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape (c) comprend en outre un catalyseur acide.

20

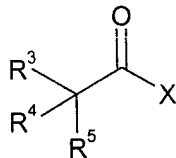
9. Procédé pour préparer un pro-accord de parfum à base de β -cétoester, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

25

a) faire réagir, en présence d'une base, de la 2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione de formule :



avec un halogénure d'acyle activé de formule :



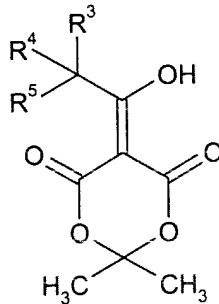
30

dans laquelle R^3 , R^4 et R^5 sont chacun indépendamment l'hydrogène ou un radical alkyle linéaire en C_1 à C_{16} substitué ou non substitué,

alkyle ramifié en C₃ à C₁₆ substitué ou non substitué, ou bien R³, R⁴ et R⁵ peuvent être pris ensemble pour former un radical phényle en C₆ à C₃₀ substitué ou non substitué, naphthyle, et leurs mélanges ; X est choisi dans l'ensemble constitué par le chlore, le brome, l'iode, et leurs mélanges ;

5

pour former une acyl-2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione, dont le tautomère énol répond à la formule :



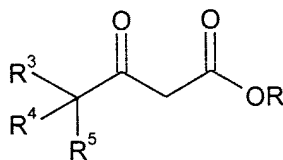
10

- b) éventuellement, isoler ladite acyl-2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione ; et
- c) faire réagir ladite acyl-2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione de l'étape (a) ou (b) avec un alcool matière première de parfum de formule :



pour former un pro-accord de parfum à base de β -cétoester de formule :

15



20

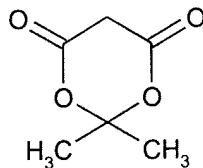
dans laquelle R est choisi dans l'ensemble constitué par les radicaux 3,7-diméthyl-1,6-octadiène-3-yle, 2,6-diméthyl-7-octène-2-yle, (α,α -4-triméthyl-3-cyclohexényl)méthyle, cis-3-hexène-1-yle, 9-décène-1-yle, 2,6-diméthyl-3,5-octadiène-2-yle, 3,7-diméthyl-6-octène-1-yle, 3,7-diméthyl-2,6-octadiène-1-yle, et leurs mélanges, et R³, R⁴ et R⁵ sont tels que définis ci-dessus.

10. Procédé pour préparer du 3-(β -naphthyl)-3-oxopropionate de 3,7-diméthyl-1,6-octadiène-3-yle, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

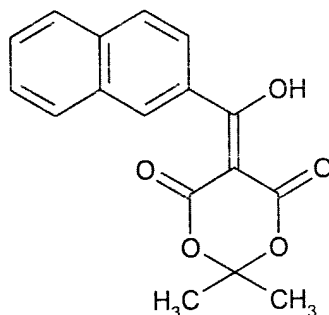
25

600

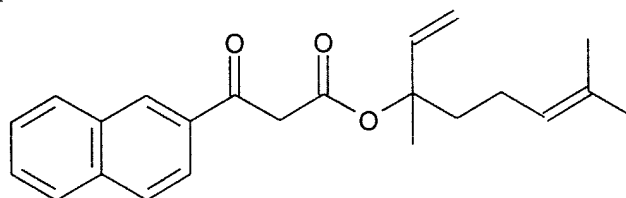
- a) faire réagir, en présence d'une base, de la 2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione de formule :



- 5 avec du chlorure de β -naphtoyl pour former de la 5- β -naphtoyl-2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione, dont la forme tautomère énol répond à la formule :



- b) éventuellement, isoler ladite 5- β -naphtoyl-2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione ; et
 10 c) faire réagir la 5- β -naphtoyl-2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione de l'étape (a) ou (b) avec du linalool pour former du 3-(β -naphtyl)-3-oxopropionate de 3,7-diméthyl-1,6-octadiène-3-yle de formule :



26.32

01 AVR 2004

