

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **78100472.6**

22 Anmeldetag: **21.07.78**

51 Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 07 D 493/08, C 07 C 69/16,**  
**C 07 C 35/18**  
**C 11 B 9/00, A 23 L 1/226**  
**/(C07D493/08,307/00,307/00)**

30 **Priorität: 25.07.77 LU 77834**  
**19.05.78 CH 5464/78**

43 **veröffentlichungstag der Anmeldung:**  
**21.02.79 Patentblatt 79/4**

84 **Benannte Vertragsstaaten:**  
**CH DE FR GB NL**

71 **Anmelder: L. Givaudan & Cie Société Anonyme**  
**Patentdienst Postfach**  
**CH-4002 Basel(CH)**

72 **Erfinder: Kaiser, Roman**  
**Weidstrasse 6**  
**CH-8610 Uster(CH)**

74 **Vertreter: Lederer, Franz, Dr. et al,**  
**Patentanwälte Lederer, Meyer Lucile-Grahn-Strasse 22**  
**D-8000 München 80(DE)**

54 **Neue 1,4-Epoxy-trimethyl-butenyliden-cyclohexane, Verfahren und Mittel zu deren Herstellung, Verwendung als Riech- und/oder Geschmacksstoffe, Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen mit einem Gehalt an den neuen Cyclohexanen und Herstellung der Kompositionen.**

57 **1,4-Epoxy - trimethyl - butenyliden - cyclohexane der Formel**



worin R den 2-cis- oder 2-trans-Buten-1-ylidenrest bedeutet.  
Verfahren und Mittel zu deren Herstellung durch Erhitzen von 1,3,3-Trimethyl-2-(3-hydroxybutyliden)-6-cyclohexen-4-ol in saurem Medium.

Verwendung von (I) als Riech- und/oder Geschmacksstoffe; Riech- und/oder Geschmacksstoff-Kompositionen mit einem Gehalt an den neuen Cyclohexanen und Herstellung der Kompositionen.

**EP 0 000 718 A2**

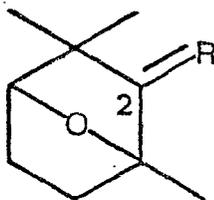
20. Juli 1978

6510/158

L. Givaudan & Cie Société Anonyme, Vernier-Genève (Schweiz)

Neue 1,4-Epoxy-trimethyl-butenyliden-cyclohexane (I),  
Verfahren und Mittel zu deren Herstellung, Verwendung  
von (I) als Riech- und/oder Geschmackstoffe, Riech- und/  
oder Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt an den  
neuen Cyclohexanen und Herstellung der Kompositionen.

Die Erfindung betrifft neue Riech- und/oder Geschmack-  
stoffe. Es handelt sich dabei um die Verbindungen der Formel

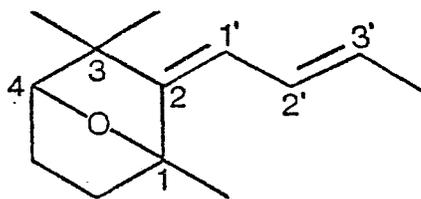


I

worin R den 2-cis- oder den 2-trans-Buten-  
1-ylidenrest bedeutet.

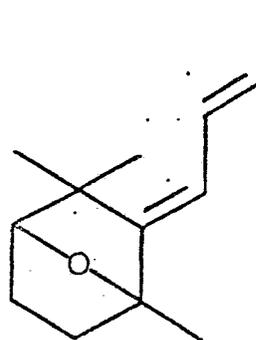
5

Die Formel umfasst demgemäss die Verbindungen der  
Formel



Ia

cis/trans



Ib

trans/trans

-1,4-Epoxy-1,3,3-trimethyl-2-(2-buten-1-yliden)-cyclohexan

Die Formeln sollen ausserdem je beide der im Hinblick auf die vorhandene cis/trans-Isomerie (2'-Stellung) möglichen geometrischen Isomeren umfassen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I.

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man 1,3,3-Trimethyl-2-(3-hydroxybutyliden)-6-cyclohexen-4-ol in saurem Medium erhitzt.

Das saure Medium kann unter Zuhilfenahme von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, von sauren Salzen, wie Bisulfaten, beispielsweise  $\text{KHSO}_4$ , oder sauren Erden, wie Diatomeenerde, z.B. Filtrol, erzeugt werden. Aber auch geeignete organische Säuren, wie mittelstarke bis starke solcher Säuren kommen in Frage. Beispiele hierfür sind Alkansulfonsäuren, wie Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Pikrinsäure.

Die Reaktionstemperatur ist nicht kritisch. Sie beträgt zweckmässigerweise ca.  $20-200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $60-130^\circ\text{C}$ . Sie liegt zweckmässigerweise höher bei Verwendung schwächerer Säuren und niedriger bei Verwendung stärkerer Säuren.

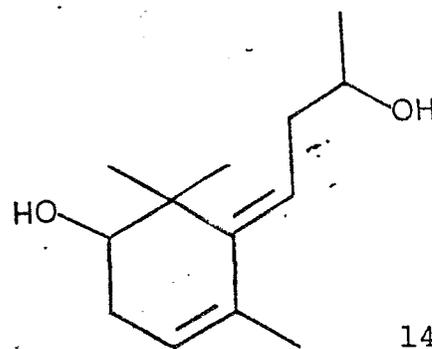
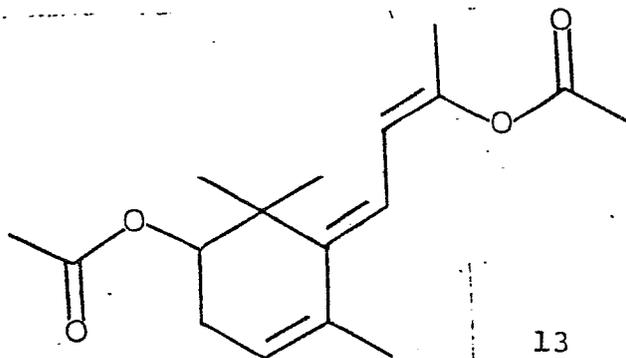
Die Umsetzung wird vorzugsweise unter Zuhilfenahme eines organischen Lösungsmittels, insbesondere eines aromatischen Lösungsmittels, durchgeführt. Beispiele sind Benzol, Toluol,

Xylol, etc.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren fällt ein Gemisch von Ia:Ib im ungefähren Verhältnis 15:85 an. Im Gemisch können ferner Spuren des cis/cis - und des trans/cis-  
5 Isomeren nachgewiesen werden. Die Trennung des Isomere-  
mischung kann auf übliche Weise, z.B. mittels Säulen-  
chromatographie oder präparativer Gaschromatographie er-  
folgen. Wie weiter unten ersichtlich, unterscheiden sich  
10 die Isomeren in ihren organoleptischen Eigenschaften nicht  
grundlegend, sodass aus wirtschaftlichen Gründen das Iso-  
merengemisch verwendet werden kann.

Das - weiter unten und im Beispiel 1 - als Verbindung  
14 bezeichnete 1,3,3-Trimethyl-2-(3-hydroxybutyliden)-6-  
cyclohexen-4-ol stellt eine neue Verbindung dar und bildet  
15 ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Es kann - wie dort  
gezeigt - aus dem bekannten 2-Hydroxy- $\beta$ -ionon erhalten  
werden.

Zu diesem Zweck wird dieses 2-Hydroxy- $\beta$ -ionon zweck-  
mässigerweise mit einem Enolacrylat in Anwesenheit einer der  
20 oben angegebenen Säuren umgesetzt; also z.B. in (einem  
Ueberschuss von) Acetonenolacetat gelöst, mit einer kata-  
lytischen Menge p-Toluolsulfonsäure versetzt und das Reak-  
tionsgemisch während 1-2 Stunden bei Rückflusstemperatur  
gehalten. Das nach Aufarbeitung erhaltene Diacetat 13 kann  
25 durch Behandlung mit einem starken Reduktionsmittel, wie  
Lithiumaluminiumhydrid, direkt in das Diol 14 übergeführt  
werden.



Die Verbindung 13 ist neu und bildet ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Verbindungen I weisen besondere organoleptische Eigenschaften auf, auf Grund derer sie sich vorzüglich als  
5 Riech- und/oder Geschmackstoffe eignen.

Die Erfindung betrifft demgemäss auch die Verwendung der Verbindungen I, insbesondere in praktisch reiner Form oder in Form von Gemischen (mit Ausnahme von natürlichen, I enthaltenden Gemischen) als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

10 Unter praktisch reinen I sollen insbesondere solche I verstanden werden, die frei von Begleitstoffen sind, wie sie neben I in natürlichen Extrakten vorliegen. Als praktisch reine I im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen insbesondere synthetisch hergestellte I verstanden werden.

15 Die natürlichen, I enthaltenden Gemische sollen darum ausgeschlossen sein, da im Zuge der vorliegenden Arbeiten gefunden wurde, dass Ia/Ib, und zwar im Verhältnis von 1:5 im Osmanthus absolute enthalten sind.

Die erfindungsgemäss als Riech- und/oder Geschmackstoffe verwendeten Verbindungen I - insbesondere Ib [wegen seiner grösseren Diffusion und Intensität] - zeichnen sich durch frische, grüne, würzige, sehr natürlich wirkende, an gewisse Aspekte von Cassisknospen und exotische Früchte - wie Mango, Passionsfrucht, Guanabana - erinnernde Geruchsnuancen aus. Die Verbindungen können demgemäss beispielsweise zur Parfümierung bzw. Aromatisierung von Produkten, wie Kosmetika (Seifen, Salben, Pudern, Zahnpasten, Mundwässern, Desodorantien, Shampoos, Lotionen, etc.), Detergentien, bzw. Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Getränken dienen, wobei die Verbindungen vorzugsweise nicht allein, sondern in Form von Kompositionen mit andern Riech- bzw. Geschmackstoffen eingesetzt werden. Solche Riech- bzw. Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt an Verbindungen I und deren auf an sich bekannte Art erfolgende Herstellung

20  
25  
30

(Zugabe von I zu bekannten Riech- bzw. Geschmackstoffkompositionen oder Vermischung von I mit als Bestandteil von Riech- bzw. Geschmackstoffkompositionen geeigneten natürlichen oder synthetischen Verbindungen oder Gemischen)  
5 bildet ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Als Riechstoffe eignen sich die Verbindungen I, insbesondere Ib, auf Grund ihrer oben beschriebenen, originellen Noten, insbesondere in Kombination mit einer Reihe von natürlichen und synthetischen Riechstoffen wie z.B.

- 10 - Galbanumöl, Mastixöl, Vetiveröl, Patchouliöl, Sandelholzöl, Mandarinenöl, Petitgrainöl, Ylang-Ylang-Oel, Basilikumöl, Baummoos absolue, Patchouliblätteröl, Cedernöl, Fichtenöl, Lorbeeröl, Costuswurzelöl, Calmusöl, Beifussöl, Kamillenöl, Wermutöl, Wurmsamenöl, Selleriesamenöl, Angelikasamenöl, Sternanisöl, Thymianöl, Rosmarinöl, Lavendelöl, Lavandinöl, Aspiköl, Salbeiöl, Neroliöl, Bergamottöl, Citronenöl, Orangenöl, Grapefruitöl, Geraniumöl, Benzoeresinoid, Melilotus absolue, Jasmin absolue, Rosenöl, Canangaöl, Corianderöl, Cassie absolue, Narzissen absolue, Verveine absolue oder Oel, Veilchenblätter absolue, Tuberosen absolue usw.
- 15
- Aldehyden wie Hydroxycitronellal, Zyklamenaldehyd, p-tert.-Butyl- $\alpha$ -methylhydrozimaldehyd, alpha-Hexylzimaldehyd, 3,5-Dimethyl-cyclohex-3-en-1-yl-carboxaldehyd, Citral, Citronellal, 2,6-Dimethyl-6-hepten-1-al, Isovaleraldehyd, trans-2-Hexenal, Sorbinaldehyd, trans-2-Octenal, n-Octanal, n-Nonanal, trans-2,-cis-6-Nonadienal, 2,4-Decadienal, Methylnonyl-acetaldehyd
- 25
- 30 usw.
- Ketonen wie alpha-Ionon, beta-Ionon, Allylionon, Acetanisol, 4-(para-Hydroxyphenyl)-2-butanon, Campher, Menthon, Carvon, Pulegon usw

- Acetalen und Ketalen wie Phenylacetaldehyd-dimethylacetal, Phenylacetaldehyd-glycerinacetal, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-äthylacetat, Capronaldehyd-dimethylacetal usw.
- 5 - Aethern wie Eugenolmethyläther, Methyl-1-methylcyclododecyläther, Anethol, Estragol usw.
- Phenolkörpern wie Eugenol, Isoeugenol, Creosol usw.
- Alkoholen wie Butanol, cis-3-Hexanol, trans-2,cis-6-Nonadienol, cis-6-Noneol, Linalool, Geraniol, Nerol, 10 Citronellol, Nerolidol, Farnesol, Benzylalkohol, Phenyläthylalkohol, Zimtalkohol usw.
- Estern wie Methyl-dihydrojasmonat, Linalylacetat, Geranylacetat, Cedrylacetat, Vetiverylacetat, Aethyl-isovalerat, Aethylcaproat, para-tert.-Butylcyclohexylacetat, ortho-tert.-Butylcyclohexylacetat, Myraldylacetat<sup>R</sup> (Givaudan), Benzylacetat, Benzylsalicylat, 15 Styrallylacetat, Aethyl- $\alpha$ -methylphenylglycidat, Aethyl-trans-2-hexenoat, Aethyl-trans-2-octenoat usw.
- Lactone wie  $\gamma$ -Undecalacton,  $\gamma$ -Decalacton,  $\gamma$ -Nonalacton, 20  $\delta$ -Decalacton,  $\delta$ -Octalacton, Cumarin usw.
- Säuren wie Milchsäure, Buttersäure,  $\alpha$ -Methylbuttersäure, trans-2-Hexensäure, trans-2-Octensäure usw.
- Moschus- und ambraartig riechenden Körpern wie Aethylenbrassylat, 4-Acetyl-6-tert.-butyl-1,1-dimethylindan, 25 12-Oxahexadecanolid, 8 $\alpha$ ,12-Oxido-13,14,15,16-tetranorlabdan usw.
- schwefelhaltigen Verbindungen wie p-Menthan-8-thiol-3-on, Dimethylsulfid und anderen Sulfiden und Disulfiden usw.

- stickstoffhaltigen Verbindungen wie Methylanthranilat, Indol, Isobutylchinolin, verschiedenen Pyrazinen, 5-Methyl-heptan-3-on-oxim usw.

5 Die unter Verwendung von Verbindungen I hergestellter  
Riechstoffkompositionen, insbesondere vom Typ Chypre,  
Cologne, Muguet bzw. allgemein blumiger und holziger  
Richtung bestechen insbesondere durch ihre eindruckliche  
Frische und Originalität.

10 Bei der Herstellung solcher Kompositionen können die  
oben aufgeführten bekannten Riechstoffe nach (dem Parfumeur  
bekannter) Art und Weise verwendet werden, wie z.B. aus  
W.A. Poucher, Perfumes, Cosmetics and Soaps 2, 7. Auflage,  
Chapman und Hall, London, 1974 hervorgehend.

15 Es hat sich schliesslich gezeigt, dass die Ver-  
bindungen Ia/Ib auch bei der Rekonstitution einer Reihe von  
ätherischen Oelen oder Absolues, wie z.B. Mandarinenöl,  
Grapefruitöl, Cassis-Knospen absolute - in denen diese Ver-  
bindungen nie nachgewiesen wurden - verwendet werden können.

20 Die Konzentration der Verbindungen I kann je nach dem  
Verwendungszweck innerhalb weiter Grenzen variieren, bei-  
spielsweise zwischen etwa 0,01 (Detergentien) und etwa 15  
Gew.% (alkoholische Lösungen). In Parfumbasen bzw. Konzen-  
traten können die Konzentrationen selbstverständlich auch  
höher liegen. Die Parfumbasen können in üblicher Weise zur  
25 Parfümierung von Eaux de Cologne, Eaux de toilette,  
Lotionen, Crèmes, Shampoos, Seifen und Detergentien, etc.  
verwendet werden.

30 Als Geschmacksstoffe können die Verbindungen I bei-  
spielsweise zur Erzeugung bzw. Verbesserung, Verstärkung,  
Steigerung oder Modifizierung von Frucht- oder Beeren-  
aromen in Nahrungsmitteln (Joghurt, Süßwaren, etc.); in  
Genussmitteln (Tee, etc.) und Getränken (Limonaden etc.)  
verwendet werden.

Die ausgeprägten geschmacklichen Qualitäten von insbesondere praktisch reinen, insbesondere von synthetisch hergestellten Verbindungen I ermöglichen die Verwendung in geringen Konzentrationen. Eine geeignete Dosierung umfasst  
 5 beispielsweise den Bereich von 0,1 ppm - 100 ppm, vorzugsweise von 1 ppm - 20 ppm im Fertigprodukt, d.h. dem aromatisierten Nahrungsmittel, Genussmittel oder Getränk.

In der folgenden Tabelle sind einige Effekte zusammengestellt, wie sie sich mit den Aethern I erzielen lassen.

10

Tabelle

Aroma	Dosierung	Effekt
15 Passionsfrucht	ppm im Fertigprodukt 0,1-30 ppm insb. 0,5- 4 ppm	grössere Natürlichkeit des Fruchtcharakters, volles Aroma
Grapefruit	ppm im Fertigprodukt 0,1-100 ppm insb. 1 - 20 ppm	sehr natürlicher Fruchtcharakter
20 Mango	ppm im Fertigprodukt 0,1- 50 ppm insb. 0,5- 10 ppm	unterstützt den Charakter der frischen, reifen Mangofrucht

Die Verbindungen können auf übliche Weise mit den für  
 25 Geschmackstoffkompositionen verwendeten Bestandteilen vermischt bzw. solchen Aromen zugesetzt werden. Unter den erfindungsgemäss verwendeten Aromen werden Geschmackstoffkompositionen verstanden, die sich auf an sich bekannte Art verdünnen bzw. in essbaren Materialien verteilen lassen. Sie können nach an  
 30 sich bekannten Methoden in die üblichen Gebrauchsformen, wie Lösungen, Pasten oder Pulver übergeführt werden. Die Produkte können sprühgetrocknet, vakuumgetrocknet oder lyophilisiert werden.

Die bei der Herstellung solcher Aromen zweckmässigerweise verwendeten bekannten Aromastoffe sind entweder in der obigen Zusammenstellung bereits enthalten oder können leicht der Literatur entnommen werden, wie z.B. J. Merory, 5 Food Flavorings, Composition, Manufacture and Use, Second Edition, The Avi Publishing Company, Inc., Westport, Conn. 1968, oder G. Fenaroli, Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, Second Edition, Volume 2, CRC-Press, Inc. Cleveland, Ohio, 1975.

10 Für die Herstellung solcher üblicher Gebrauchsformen kommen beispielsweise folgende Trägermaterialien, Verdickungsmittel, Geschmacksstoffverbesserer, Gewürze und Hilfsingredientien, etc. in Frage:

15 Gummi arabicum, Tragant, Salze oder Brauereihefe, Alginate, Carrageen oder ähnliche Absorbentien; Indole, Maltol, Gewürzoleoresine, Raucharomen; Gewürznelken, Natriumcitrat; Mononatriumglutamat, Dinatrium-inosin-5'-monophosphat (IMP), Dinatriumguanosin-5-phosphat (GMP); oder spezielle Aromastoffe, Wasser, Aethanol, Propylenglykol, Glycerin.

1

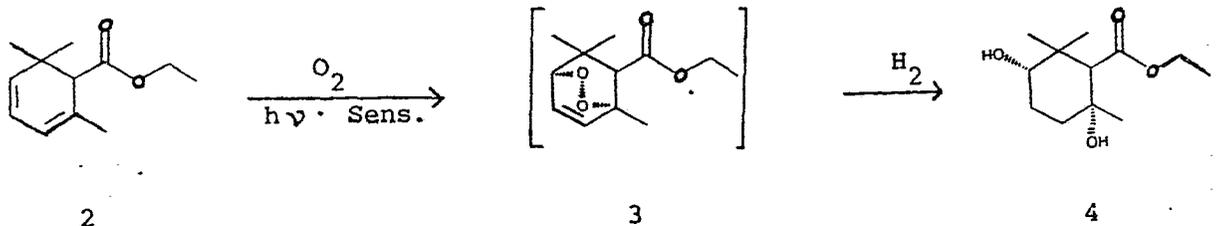
Beispiel 1

5

Eine Lösung von 25,0 g (0,129 Mol)  $\alpha$ -Safransäureäthylester 2 und 0,25 g Bengalrosa in 300 ml Aethanol wurde in einer Belichtungsapparatur aus Pyrexglas bei gleichzeitigem Durchperlen von reinem Sauerstoff während 2 Stunden belichtet. Als Lichtquelle diente ein zentralangeordneter, wassergekühlter Quecksilber-Hochdruckstrahler Typ TQ-150 der Firma Hanau. Die mittlere Sauerstoffaufnahme betrug rund 30 ml/Minute. Der Reaktionsverlauf wurde auf gaschromatographischem Wege (Abnahme des Eduktes) verfolgt.

10

15



20

25

Die so erhaltene äthanolische Lösung des 1,4-Epideoxy-1,3,3-trimethyl-2-äthoxycarbonyl-5-cyclohexens 3 wurde mit 0,3 g Platin-IV-oxyd versetzt und anschliessend bei Normaldruck bis zur Sättigung hydriert. Der Wasserstoffverbrauch betrug 4,95 l in 1,5 Stunden ( $\cong$  77,5% der Theorie). Die Reaktionslösung wurde durch Filtration vom Katalysator befreit, eingengt und die erhaltenen rohen 31 g Reaktionsprodukte an der 20-fachen Menge Kieselgel chromatographiert. Die Elution mit Aether ergab 14,0 g cis-2,5-Dihydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexancarbonsäureäthylester 4 vom Schmelzpunkt  $92-94^\circ$  (Ausbeute = 51%, Reinheit >98%).

30

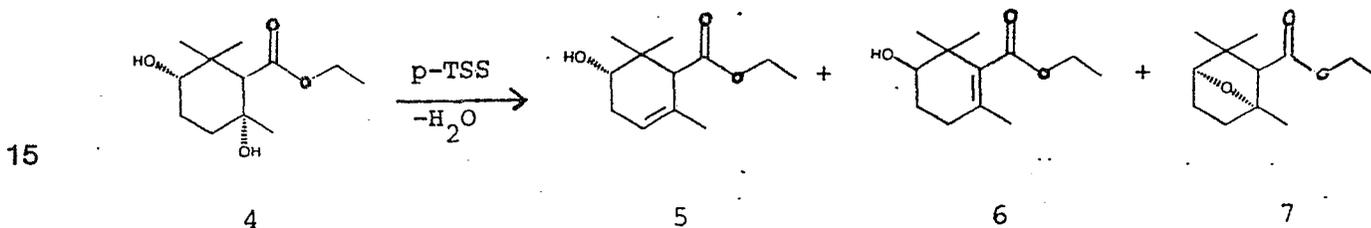
IR: 3600, 3450, 1720, 1333, 1142, 1031, 1025, 932, 891  $cm^{-1}$   
(als Lsg. in  $CHCl_3$ );

NMR: 1,02+1,18 (je 3H, s); 1,23 (3H, s); 1,28 (3H, t,  $J \sim 6,8$  Hz);  
2,57 (1H, s); 3,90 (1H, m,  $J_{ax-ax} \sim 8$  Hz,  $J_{ax-eq} \sim 4$  Hz);  
4,15 (2H, q,  $J \sim 6,8$  Hz)  $\delta$  ppm;

35

MS: 212 ( $M^+ - H_2O$ , 13), 166 (34), 154 (15), 129 (100), 123 (25),  
113 (15), 101 (68), 95 (24), 83 (43), 43 (90).

1            34,9 g (0,152 Mol) des Dihydroxyesters 4 und 3,0 g  
 p-Toluolsulfonsäure wurden in 250 ml Toluol gelöst und an-  
 schliessend während 2 Stunden bei gleichzeitiger Entfernung  
 des Reaktionswassers bei der Rückflusstemperatur des Reaktions-  
 5 gemisches gerührt. Die abgekühlte Reaktionslösung verdünnte  
 man mit 200 ml Aether, wusch je dreimal mit Sodalösung und  
 Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und engte ein. Es resul-  
 tierten 32,0 g Rohprodukt, welche gemäss gaschromatographischer  
 Analyse 83% bzw. 10% der 2-Hydroxy- $\alpha$ - und  $\beta$ -cyclogeranium-  
 10 säureester 5 und 6 enthielten. Als Nebenprodukt entstand zu  
 7% der 2,5-Oxaester 7.



Spektrale Daten:

20 5 IR: 3460, 1730, 1336, 1151, 1049, 1039, 1029  $\text{cm}^{-1}$ ;  
 NMR: 0,92+0,98 (je 3H,s); 1,25 (3H,t, $J_{\text{H}}$ 6,8 Hz); 1,62 (3H);  
 2,76 (1H); 4,0 (1H,m); 4,08 (2H,q, $J_{\text{H}}$ 6,8 Hz); 5,4 (m,1H)  
 $\delta$  ppm;  
 MS: 212 ( $\text{M}^+$ ,9); 194 (25), 166 (28), 141 (19), 139 (27),  
 25 123 (28), 121 (100), 113 (32), 107 (18), 95 (53), 43 (27)

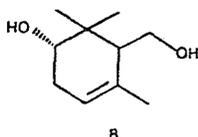
6 IR: 3460, 1720, 1280, 1235, 1030  $\text{cm}^{-1}$ ;  
 NMR: 1,12 (6H,2s); 1,30 (3H,t, $J_{\text{H}}$ 6,8 Hz); 1,67 (3H,s); 3,52 (1H,m);  
 4,20 (2H,q, $J_{\text{H}}$ 6,8 Hz)  $\delta$  ppm;  
 MS: 212 ( $\text{M}^+$ ,6); 169 (69), 139 (55), 125 (42), 123 (81),  
 30 121 (42), 96 (63), 95 (68), 79 (40), 67 (35), 55 (43),  
 43 (100)

7 IR: 1730, 1310, 1216, 1179, 1119, 1046, 1000, 871  $\text{cm}^{-1}$ ;  
 NMR: 0,98+1,21 (6H,2s); 1,24 (3H,t, $J_{\text{H}}$ 6,8 Hz); 1,45 (3H,s);  
 2,29 (1H); 3,90 (1H,d, $J_{\text{H}}$ 4 Hz); 4,11 (2H,q, $J_{\text{H}}$ 6,8 Hz)  $\delta$  ppm  
 35 MS: 212 ( $\text{M}^+$ ,15), 197 (45), 167 (64), 154 (76), 139 (50),  
 130 (84), 121 (65), 109 (36), 95 (52), 83 (44), 55 (39),  
 43 (100).

BAD ORIGINAL



1 Das obige Rohprodukt (32,0 g) - gelöst in 80 ml Tetra-  
hydrofuran - liess man im Verlaufe von 30 Minuten zu einer  
Suspension von 4,60 g (0,12 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in  
300 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zutropfen. Man rührte das  
5 entstandene Gemisch während 16 Stunden bei Rückflusstempera-  
tur. Das auf 0° abgekühlte Reaktionsgemisch wurde vorsichtig  
mit Wasser, hierauf mit 2 N Salzsäurelösung versetzt, in 400 ml  
Aether aufgenommen und die ätherische Schicht mit Wasser ge-  
waschen, getrocknet und eingeengt. Es verblieben 26,2 g Roh-  
10 produkt, welches gemäss gaschromatographischer Analyse 80%  
2-Hydroxy- $\alpha$ -cyclogeraniol 8 enthielten.



15

Eine aus Aether umkristallisierte Probe zeigte die folgenden  
spektroskopischen Daten:

20

IR: 3615, 3450, 1175, 1068, 1037, 1018, 955, 845  $\text{cm}^{-1}$  (als  
Lsg. in  $\text{CHCl}_3$ );

NMR: 0,90+1,09 (je 3H,2s); 1,75 (3H); 3,80 (2H,d,J<sub>12</sub> 4 Hz);  
3,95 (1H,m); 5,50 (1H,m)  $\delta$  ppm;

MS: 170 ( $\text{M}^+$ ,1), 152 (83), 121 (80), 109 (36), 107 (52),  
95 (47), 93 (34), 81 (79), 72 (59), 55 (42), 43 (100),  
25 41 (51);

Smp. 103-104°.

30

35

15,0 g (0,088 Mol) rohes 2-Hydroxy- $\alpha$ -cyclogeraniol 8  
wurden in 60 ml Methylchlorid gelöst und im Verlaufe von  
10 Minuten so zu einer Lösung von 19,0 g (0,088 Mol) Pyridinium-  
chlorochromat (E.J. Corey, J.W. Suggs, Tet. Lett. 31, 2647  
[1975]) in 250 ml Methylchlorid zugetropft, dass die Reaktions-  
temperatur zwischen 20 und 25° blieb. Anschliessend rührte man  
noch während 20 Minuten bei Raumtemperatur, dekantierte die  
Reaktionslösung vom gebildeten Niederschlag ab, spülte den  
Niederschlag zweimal mit Methylenchlorid und wusch die kom-  
binierten organischen Phasen mit Wasser, 2 N Salzsäure,

## 1 Spektrale Daten:

11 IR: 3450, 1670, 1620, 1256, 1051, 989, 905, 815  $\text{cm}^{-1}$ ;

5 NMR: 0,96 (6H, 2s); 1,58 (3H); 2,27 (3H, s); 2,54 (1H, d,  $J_{1,2} \sim 10$  Hz);  
 3,68 (1H, dxd,  $J_{ax-ax} \sim 7$  Hz,  $J_{ax-eq} \sim 5$  Hz); 5,44 (1H, m);  
 6,08 (1H, d,  $J_{1,2} \sim 16$  Hz); 6,68 (1H, dxd,  $J_1 \sim 16$  Hz,  $J_2 \sim 10$  Hz)  
 $\delta$  ppm;

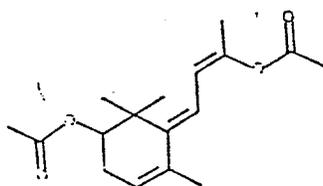
MS: 208 ( $M^+$ , 1); 175 (51), 157 (10), 147 (19), 137 (26),  
 121 (43), 109 (13), 93 (51), 77 (14), 72 (21), 43 (100);

10 12 IR: 3460, 1665, 1608, 1256, 1190, 1175, 1115, 1042, 1005  
 978  $\text{cm}^{-1}$ ;

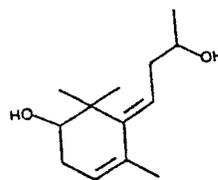
NMR: 1,08+1,11 (je 3H, 2s); 1,75 (3H); 2,29 (3H, s); 3,56  
 (1H, dxd,  $J_{ax-ax} \sim 7$  Hz,  $J_{ax-eq} \sim 4,6$  Hz); 6,10 (1H, d,  $J_{1,2} \sim 16,5$   
 Hz); 7,21 (1H, d,  $J_{1,2} \sim 16,5$  Hz)  $\delta$  ppm;

15 MS: 208 ( $M^+$ , 2), 193 (69), 175 (44), 157 (8), 149 (26),  
 147 (20), 121 (36), 105 (33), 83 (16), 81 (19), 79 (14),  
 43 (100).

3,87 g der 2-Hydroxy-ionone 11 + 12 (1:5) wurden in  
 20 ml Acetonolacetat gelöst und anschliessend in Gegenwart  
 von 0,03 g p-Toluolsulfonsäure 2 Stunden bei Rückflusstempera-  
 tur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, in 150 ml  
 Aether aufgenommen, die ätherische Phase mit Bicarbonatlösung  
 und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Es verblieben  
 25 4,5 g des 4-Acetoxy-1,3,3-trimethyl-2-(3-acetoxy-2-butenyliden)-  
 cyclohex-6-ens 13, welche wie folgt direkt zum Diol 14 weiter-  
 verarbeitet wurden:



13

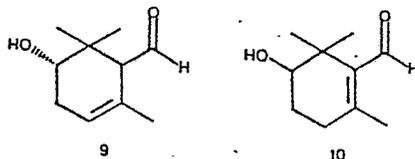


14

35 Eine Lösung von 3,9 g Diacetat 13 in 10 ml Aether liess  
 man im Verlaufe von 10 Minuten zu einer Suspension von 1,06 g  
 Lithiumaluminiumhydrid in 70 ml Aether zutropfen, rührte das

1 Bicarbonatlösung und nochmals mit Wasser. Nach dem Trocknen  
und Einengen verblieben 11,9 g Rohprodukt, welche die beiden  
Hydroxyaldehyde

5



im Verhältnis von 3:1 enthielten.

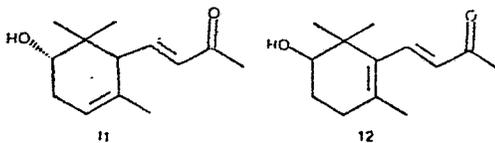
10 Spektrale Daten:

9 MS: 168 ( $M^+$ , 23), 150 (14), 137 (38), 121 (55), 107 (42),  
97 (59), 95 (44), 79 (28), 72 (30), 55 (40), 43 (10);

10 MS: 168 ( $M^+$ , 16), 137 (100), 123 (15), 109 (31), 95 (11),  
15 81 (46), 79 (14), 70 (78), 67 (31), 55 (13), 41 (21)

11,9 g des rohen Aldehydgemisches 9/10 wurden in 120 ml  
Aceton gelöst, mit 23 ml 10%iger wässriger KOH-Lösung versetzt  
und anschliessend während 19 Stunden bei Rückflusstemperatur  
gerührt. Die Hälfte des Acetons wurde unter vermindertem Druck  
abdestilliert, das Konzentrat in 200 ml Aether aufgenommen  
und die ätherische Lösung mit konzentrierter Kochsalzlösung  
gewaschen. Nach Trocknen und Einengen verblieben 12,5 g Roh-  
produkt, welche gemäss gaschromatographischer Analyse zu rund  
40% aus den 2-Hydroxy- $\beta$ -iononen 11 und 12 im Verhältnis von  
1:5 bestanden. Die säulenchromatographische Reinigung des Roh-  
produktes lieferte bei der Elution mit Hexan/Aether = 1:1 4,2  
g 92%iges Gemisch der 2-Hydroxy-ionone 11 und 12.

30



35 Zur spektroskopischen Charakterisierung gelangten Proben,  
welche mit Hilfe von präparativer Gaschromatographie auf eine  
Reinheit von >95% gebracht wurden.

1 Reaktionsgemisch während einer Stunde bei Rückflusstemperatur.  
kühlte hierauf auf Raumtemperatur, zersetzte den Ueberschuss  
an Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig mit Wasser, wusch die  
Aetherphase mit Wasser, trocknete und engte ein. Die ver-  
5 bliebenen 2,7 g Diol 14 löst man zusammen mit 0,05 g p-Toluol-  
sulfonsäure in 25 ml Benzol und rührte das Gemisch anschli-  
send während einer Stunde bei Rückflusstemperatur, verdünnte  
das abgekühlte Gemisch mit 50 ml Aether und wusch die Aether-  
phase mit Bicarbonatlösung und Wasser. Nach dem Trocknen und  
10 Einengen verblieben 2,3 g Rohprodukt, welche gemäss gas-  
chromatographischer Analyse neben schwererflüchtigen Ver-  
bindungen zu rund 50% aus 1,4-Epoxy-1,3,3-trimethyl-2-(2-buten-  
1-yliden)-cyclohexan 1a und 1b (Verhältnis cis/trans =  
15:85) bestand.

15  
Durch Kugelrohrdestillation des Rohproduktes erhielt man  
0,95 g Produkt, welches zu über 92% aus dem Isomerengemisch  
bestand. Das Gemisch besitzt einen frischen, grünen, würzigen,  
sehr natürlich wirkenden Geruch, der an gewisse Aspekte von  
20 Tomatenblättern, Cassisknospen und exotischen Früchten erinnert.

Zur spektroskopischen Charakterisierung gelangten Proben  
der einzelnen Isomeren, welche durch Chromatographie an der  
40-fachen Menge Kieselgel (Hexan/Aether = 30:1) auf eine Rein-  
heit von über 98% gebracht worden waren.  
25

Spektralen Daten:

30 1a IR: 1410, 1183, 1118, 1019, 1002, 990, 961, 928, 878, 833,  
770  $\text{cm}^{-1}$ ;  
NMR: 1,04+1,13 (je 3H,s); 1,75 (3H,s); 1,78 (3H,d, $J_{2,1} \sim 7$  Hz);  
3,93 (1H,d, $J \sim 4$  Hz); 5,55 (1H,dxq, $J_{3,2} \sim 16$  Hz, $J_{3,1} \sim 7$  Hz),  
 $\sim 5,55$  (1H,d, $J \sim 10$  Hz),  $\sim 6,3$  (1H,dxd,  
 $J_{2,3} \sim 16$  Hz,  $J_{2,1} \sim 10$  Hz);  
35 MS: 192 ( $M^+$ , 24); 149 (16), 136 (22), 123 (45), 121 (35),  
109 (49), 93 (26), 91 (32), 81 (44), 69 (86), 43 (100)

BAD ORIGINAL

1 lb IR: 1421, 1235, 1195, 1117, 1021, 1003, 963, 872, 823 cm<sup>-1</sup>;  
 NMR: 1,28 (6H,2s); 1,50 (3H,s); 1,78 (3H,d,J<sub>1,2</sub> 7 Hz); 3,89  
 (1H,d,J<sub>1,2</sub> 4 Hz); 5,55 (1H,dxq, J<sub>3,2</sub> 16 Hz; J<sub>3,CH<sub>3</sub></sub> 7 Hz);  
 5,65 (1H,d,J<sub>1,2</sub> 10 Hz); 6,30 (1H,dxd,J<sub>2,3</sub> 16 Hz;  
 5 J<sub>2,1</sub> 10 Hz);  
 MS: 192 (M<sup>+</sup>,24), 149 (12), 136 (12), 123 (39), 121 (22),  
 109 (36), 93 (18), 91 (18), 81 (33), 69 (82), 43 (100).

Beispiel 2

10

Grün-Base

Gewichtsteile

	Methyldihydrojasmonat	400
	Bergamottöl	200
15	Propylenglykol	145
	Allylionon	50
	Fixateur 404 <sup>®</sup> (8α,12-Oxido-13,14,15,16- tetranorlabdan)	<u>5</u>
		800

20

Gibt man zu dieser konventionellen Grün-Base (Richtung Salbei) 200 Teile der neuen Verbindung I\*, wird die Base in Richtung Tomatenblätter und Cassis-Knospen sehr angenehm abgerundet. Die neue Substanz fügt sich sehr harmonisch in den Komplex ein und verleiht ihm eine frische, würzige etwas trockene und viel weniger süsse Note.

30

---

\* Unter "Verbindung I" wird in den Formulierungsbeispielen das im Beispiel 1 erhaltene Isomergemisch verstanden.

35

1

Beispiel 3

Parfumerie-Komposition (Richtung Grapefruit, Zitronenschale)

5

Gewichtsteile

Bergamottöl	300
Mandarinöl	150
Galbanumöl	100
Aethylenbrassylat (R) Givaudan	50
p-Methan-8-thiol-3-on	1
Lösungsmittel	ad 900

10

15

20

Werden 100 Teile der neuen Verbindung I zu dieser Base mit schwarzem Johannisbeer-Charakter gegeben, verschwindet die Cassis-Note zu Gunsten einer sehr angenehm frischen Note Richtung Grapefruit und Zitronenschale. Die Substanz verbindet sich, wie ersichtlich, sehr harmonisch mit schwefelhaltigen Verbindungen. Die neue Base erhält eine sehr natürliche Frische. Ueberraschenderweise wird dieser Frische-Effekt auch nach 24 Stunden noch sehr deutlich wahrgenommen.

Beispiel 4

Parfumerie-Komposition (Grünnote)

25

Gewichtsteile

Linalylacetat	300
α-Hexylzimaldehyd	300
Benzylsalicylat	300
Methyldihydrojasmonat	30
Methylantranilat	10
Basilikumöl	10
Cyclal (R) Givaudan (3,5-Dimethyl-cyclohex-3-en-1-carboxaldehyd) (10% in Propylenglykol)	5
Galbanumöl	5

30

35

960

1           Gibt man zu dieser Grün-Base 40 Teile der neuen Verbindung  
 I, so wirkt die Komposition viel diffusiver, frischer, natür-  
 licher. Die Grün-Note erhält einen fruchtigen Aspekt Richtung  
 Cassis-Knospen. Der - für die Grünnote wesentliche - Komplex  
 5 von Galbanumöl und Methyldihydrojasmonat wird durch Zugabe von  
 I in äusserst vorteilhafter Weise unterstrichen.

Beispiel 5

10           Parfümerie-Komposition (maskuline Chypre-Note)

	<u>Gewichtsteile</u>
Bergamottöl	300
Citronellol	160
15 Patchouliöl	100
Vetiveröl	100
Hydroxycitronellal	80
Eugenol extra	70
Baummoos absolue	40
20 Geraniol	40
Methyleugenol	30
Styrallylacetat	20
Sandelholzöl	20
Methylnonylacetaldehyd (10% in	
25 Propylenglykol)	10
Methyldihydrojasmonat	8
Phenylacetaldehyddimethylacetal	<u>2</u>
	980

30           Versetzt man diese Komposition (Chypre-Charakter) mit  
 20 Teilen der neuen Verbindung I, so wirkt die gesamte Kom-  
 position lebhafter, wirkt gleichzeitig abgerundeter, hat ein-  
 deutig mehr Charakter eines "fertigen" Cologne. Die neue Kom-  
 position eignet sich gut zur Herstellung eines maskulinen  
 35 Herren-Cologne.

1

Beispiel 6

Parfümerie-Komposition (Muguet-Charakter)

		<u>Gewichtsteile</u>
5	Hydroxycitronellal	440
	Rhodinol	340
	Linalool	90
	$\alpha$ -Amylzimtaldehyd	50
	Sandelholzöl	50
10	Ylang-Ylang-Oel Bourbon	<u>20</u>
		990

Versetzt man diese konventionelle Muguet-Komposition mit 10 Teilen der neuen Verbindung I, so wird sofort eine eindeutige Verbesserung des Geruchseindrucks in Richtung der natürlichen Vorlage festgestellt.

Gewisse Aspekte des taufrischen Maiglöckchens kommen nun sehr schön zur Geltung.

20

Beispiel 7

1 Liter eines handelsüblichen Passionsfrucht-Saftes wurde mit 0,35 g einer 0,1%igen alkoholischen Lösung des 1,4-Epoxy-1,3,3-trimethyl-2-(2-butenyliden)-cyclohexanes versetzt.

25

Entsprechend versetzte man 1 Liter Passionsfrucht-Saft mit 0,35 g reinem Alkohol. Die beiden Fruchtsäfte wurden einer Gruppe von 10 Testpersonen zur sensorischen Beurteilung vorgelegt. Die Mehrheit der Testpersonen (8) erklärte, dass in der zusätzlich aromatisierten Probe der angenehm süsse, exotisch wirkende Geruchsaspekt der Passionsfrucht eindeutig besser zur Geltung käme.

30

Beispiel 8

Analog dem vorgehenden Beispiel wurde 1 Liter Grapefruit-Saft mit 0,40 g einer 0,1%igen alkoholischen Lösung des 1,4-Epoxy-1,3,3-trimethyl-2-(2-butenyliden)-cyclohexanes versetzt.

35



1 In diesem Falle wurde im Vergleich zur Blindprobe von der Mehr-  
heit der Testpersonen (8) eine ausgeprägtere Holznote festge-  
stellt, zudem wurde eine Assoziation an reife Grapefruit-Früchte  
äußerst positiv vermerkt.

5

Beispiel 9

10 1 kg Yoghurt "nature" wurde mit 100 g Mango-Früchtpulpe  
und 80 g Saccharose versetzt. Zu 500 g dieses Mango-Yoghurts  
gab man 0,25 g einer 0,1%igen alkoholischen Lösung des 1,4-  
Epoxy-1,3,3-trimethyl-2-(2-butenyliden)-cyclohexanes.

15 Die beiden Yoghurts wurden dem Testpanel (10 Personen) vor-  
gelegt und im Vergleich zu einer frischen Mangofrucht senso-  
risch beurteilt.

20 Die Mehrheit der Testpersonen (6) fand im zusätzlich mit  
I aromatisierten Yoghurt eindeutig wesentlich mehr Charakter  
der frischen Mango-Frucht.

25

30

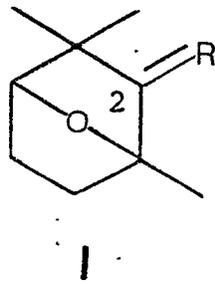
35

40

- 1 -

Patentansprüche

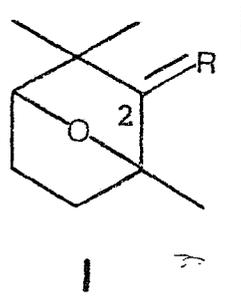
1. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel



5            worin R den 2-cis- oder den 2-trans-Buten-  
              1-ylidenrest bedeutet,  
dadurch gekennzeichnet, dass man 1,3,3-Trimethyl-2-(3-  
hydroxybutyliden)-6-cyclohexen-4-ol in saurem Medium er-  
hitzt.



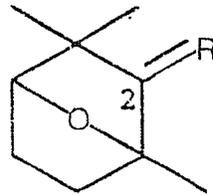
2. Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel



5            worin R den 2-cis- oder den 2-trans-Buten-  
              1-ylidenrest bedeutet,  
in praktisch reiner Form oder in Form von Gemischen (mit  
Ausnahme der natürlichen, Verbindungen der Formel I ent-  
haltenden Gemische).

10            3. Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen nach  
Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer  
synthetisch hergestellten Verbindung der Formel I.

1           4. Verfahren zur Herstellung von neuen Kompositionen  
gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man bekannten  
Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen eine Verbindung der  
Formel



10

worin R den 2-cis- oder den 2-trans-Buten-  
1-ylidenrest bedeutet,

in praktisch reiner Form oder in Form von Gemischen (mit Aus-  
nahme der natürlichen, Verbindungen der Formel I enthaltenden  
Gemische) zusetzt, oder dass man eine Verbindung der Formel I  
15 in praktisch reiner Form oder in Form von Gemischen (mit Aus-  
nahme der natürlichen, Verbindungen der Formel I enthaltenden  
Gemische) mit als Bestandteil von Riech- und/oder Geschmack-  
stoffkompositionen geeigneten natürlichen oder synthetischen  
20 Verbindungen oder Gemischen vermischt.

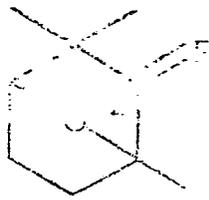
5. Verfahren zur Herstellung von neuen Kompositionen  
gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man bekannten  
Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen eine synthetisch  
25 hergestellte Verbindung I zusetzt, oder dass man eine synthe-  
tisch hergestellte Verbindung der Formel I mit als Bestandteil  
von Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen geeigneten  
natürlichen oder synthetischen Verbindungen oder Gemischen  
vermischt.

30

35

1

6. Verbindungen der Formel



5

|

10

woin R den 2-cis- oder den 2-trans-Buten-  
1-ylidenrest bedeutet.

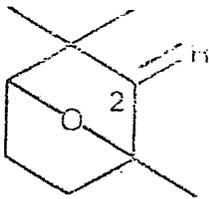
7. cis/trans-1,4-Epoxy-1,3,3-trimethyl-2-(2-buten-1-  
yliden)-cyclohexan.

15

8. trans/trans-1,4-Epoxy-1,3,3-trimethyl-2-(2-buten-1-  
yliden)-cyclohexan.

9. Praktisch reine Verbindungen der Formel

20



|

25

woin R den 2-cis- oder den 2-trans-Buten-  
1-ylidenrest bedeutet.

10. Praktisch reines cis/trans-1,4-Epoxy-1,3,3-trimethyl-  
2-(2-buten-1-yliden)-cyclohexan.

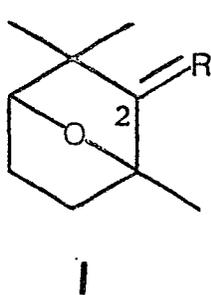
30

11. Praktisch reines trans/trans-1,4-Epoxy-1,3,3-trimethyl-  
2-(2-buten-1-yliden)-cyclohexan.

35



12. Synthetisch hergestellte Verbindungen der Formel



worin R den 2-cis- oder den 2-trans-Buten-1-ylidenrest bedeutet.

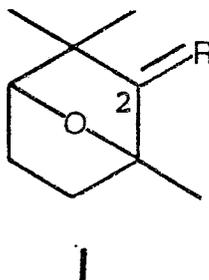
5            13. Synthetisch hergestelltes cis/trans-1,4-Epoxy-1,3,3-trimethyl-2-(2-buten-1-yliden)-cyclohexan.

14. Synthetisch hergestelltes trans/trans-1,4-Epoxy-1,3,3-trimethyl-2-(2-buten-1-yliden)-cyclohexan.

10            15. 1,3,3-Trimethyl-2-(3-hydroxybutyliden)-6-cyclohexen-4-ol.

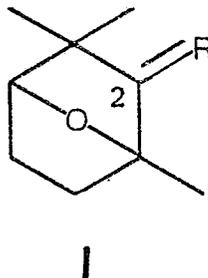
16. 4-Acetoxy-1,3,3-trimethyl-2-(3-acetoxy-2-butenyliden)-cyclohex-6-en.

## 17. Verwendung von Verbindungen der Formel



worin R den 2-cis- oder den 2-trans-Buten-1-ylidenrest bedeutet,  
in praktisch reiner Form oder in Form von Gemischen (mit Ausnahme der natürlichen, Verbindungen der Formel I enthaltenden Gemische) als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

## 18. Verwendung von synthetisch hergestellten Verbindungen der Formel



worin R den 2-cis- oder den 2-trans-Buten-1-ylidenrest bedeutet,  
als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

\*\*\*