

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office -
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 000 771
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 78100580.6

(22)

Anmeldetag: 02.08.78

(51)

Int. Cl.²: **C 07 C 31/02**, C 07 C 29/00
A 61 K 7/46, C 07 C 49/20
C 07 C 49/06, C 07 C 33/02
C 11 B 9/00

(30)

Priorität: **04.08.77 LU 77923**
15.08.78 CH 6537/78

(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: **Ochsner, Paul Albert, Dr.**
30 Avenue des Tilleuls
CH-1203 Genf.(CH)

(74)

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

(54)

2,5,7-Trimethyloctan-3-ol und 2,4-Dimethylnonan-8-ol; Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung als
Riechstoffe; diese enthaltende Riechstoffkompositionen, sowie Herstellung solcher Riechstoffkompositionen,
Ausgangsstoffe zu deren Herstellung.

(57)

2,5,7-Trimethyloctan-3-ol, und 2,4-Dimethylnonanol (I),
die hergestellt werden, entweder:

- durch Umsetzung von 3,5-Dimethylhexanal mit einem Isopropylmagnesiumhalogenid, bzw. von Isobutyraldehyd mit einem 2,4-Dimethylpentylmagnesiumhalogenid; oder
- durch Hydrierung von ungesättigtem Alkohol oder von gesättigten oder ungesättigten Ketonen.

Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an (I), hergestellt durch Zusatz von (I) an geeigneten Verbindungen oder Gemischen.

2,5,7-Trimethyl-1,4- octadien-3-on, 2,5,7-Trimethyl-3-octanon, 6,8-Dimethyl -3-nonen-2-on, 6,8-Dimethyl -3-nonen -2- ol.

EP 0 000 771 A2

2. Aug. 1978

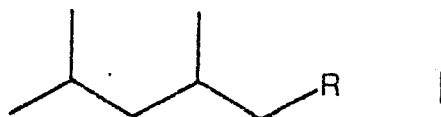
BEZEICHNUNG GEÄNDERT
sine Titelseite

6510/159

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

Neue substituierte C₈₋₉-Alkanole, ^(I)Verfahren und Mittel
zu deren Herstellung. Verwendung von I als Riechstoffe,
Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an den neuen
Alkanolen I und Herstellung der Kompositionen.

Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe, nämlich Verbindungen der Formel



5 worin R den 1-Hydroxy-2-methyl-propyl- oder den 3-Hydroxy-butylrest darstellt.

Die Formel I umfasst demzufolge das 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol (Ia) und das 2,4-Dimethylnonan-8-ol (Ib).

10 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Alkohole. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass man entweder

a) 3,5-Dimethylhexanal mit einem Isopropylmagnesiumhalogenid bzw. Isobutyraldehyd mit einem 2,4-Dimethylpentylmagnesiumhalogenid umsetzt, oder dass man

b) 2,5,7-Trimethyl-4-octen-3-ol bzw. 6,8-Dimethyl-3-nonen-2-ol oder 2,5,7-Trimethyl-1,4-octadien-3-on bzw. 6,8-Dimethyl-3,5-nonadien-2-on oder 2,5,7-Trimethyl-3-octanon bzw. 6,8-Dimethyl-2-nonanon hydriert.

5 Die - ausschliesslich zu Ia führende - Umsetzung gemäss Verfahrensvariante a) kann nach den an sich bekannten Methoden der Grignardreaktion durchgeführt werden. Man arbeitet also zweckmässigerweise in Diäthyläther als Lösungsmittel und bei Temperaturen von 0-10°C.

10 Als Halogenid kommen Chlorid, Bromid und Jodid in Frage, besonders geeignet sind Bromid und Chlorid.

Die Hydrierungen gemäss Verfahrensvariante b) werden zweckmässigerweise katalytisch durchgeführt.

15 Im Falle des Octenols kommen als Katalysatoren zweckmässigerweise Raney-Nickel und Palladium in Frage.

Bevorzugt ist Palladium auf Kohle.

20 Man arbeitet zweckmässigerweise bei Raumtemperatur - doch kommen auch höhere oder niedrigere Temperaturen in Frage - und in Lösungsmitteln wie Aethylacetat, Aethanol, Aceton, etc.

Im Falle des Octanons bzw. des 1,4-Octadienons kommen insbesondere Kupferchromit oder Nickel als Katalysatoren in Frage.

25 Das Octanon kann schliesslich auch mittels Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol reduziert werden (L.F. Fieser & M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, John Wiley & Sons 1967, 582, 1049).

Im Falle des 1,4-Octadienons arbeitet man zweckmässigerweise zunächst bei Raumtemperatur, um zunächst die Doppelbindungen zu hydrieren, und hierauf - zwecks Hydrierung der

Ketogruppe - bei erhöhter Temperatur. Diese letztere Hydrierung kann z.B. bei Temperaturen von 120-150°C, insbesondere bei ca. 140°C erfolgen.

5 Im Falle des Nonenols geht man vorzugsweise von in situ hergestelltem Material aus, das beispielsweise durch katalytische Hydrierung aus 6,8-Dimethyl-3-nonen-2-on unter Verwendung von Kupferchromit zugänglich ist.

Auch das 3,5-Nonadienon wird vorzugsweise unter Verwendung von Kupferchromit hydriert.

10 Das Nonanon wird zweckmässigerweise unter Verwendung von Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol Ib reduziert.

15 Die für die Verfahrensvariante a) benötigten 2,4-Dimethylpentylhalogenide sind durch Addition von Halogenwasserstoff an 2,4-Dimethyl-1-penten nach an sich bekannten Methoden - in Anwesenheit eines Peroxyds - oder durch Ersatz der primären alkoholischen Gruppierung von 2,4-Dimethylpentanol - ebenfalls in an sich bekannter Weise mittels Phosphorhalogeniden - zugänglich.

20 Die bei der Verfahrensvariante b) benutzten neuen Ketoverbindungen bilden einen weiteren Gegenstand der Erfindung.

25 Die Herstellung von 2,5,7-Trimethyl-1,4-octadien-3-on ist beispielsweise aus 2,4,7-Trimethyl-7-octen-5-in-4-ol durch propargylische Umlagerung - in an sich bekannter Weise unter Zuhilfenahme eines Vanadium-Katalysators - möglich. Durch katalytische Hydrierung des erhaltenen Dienons bei Zimmertemperatur - wie vorne beschrieben - ist 2,5,7-Trimethyl-3-octanon zugänglich. Das 6,8-Dimethyl-3-nonen-2-on 30 ist beispielsweise durch Aldolkondensation von 3,5-Dimethylhexanal mit Aceton zugänglich.

Die Alkohole I weisen besondere organoleptische Eigenschaften auf, auf Grund derer sie sich vorzüglich als Riechstoffe eignen.

Die Erfindung betrifft demgemäss auch die Verwendung
5 von I, insbesondere in Form von Gemischen, als Riechstoffe, und Riechstoffkompositionen, die durch einen Gehalt an diesen Alkoholen I gekennzeichnet sind.

Die erfindungsgemäss als Riechstoff verwendete Verbindung Ia zeichnet sich durch interessante fruchtige
10 (aprikosenartige) Geruchsnuancen aus. Der Alkohol Ib zeichnet sich andererseits durch eine angenehm blumige, fruchtige, erdig-grüne, pilzige Note aus, wobei aldehydische Nebennoten festgestellt werden können. Die Verbindungen können demgemäss beispielsweise zur Parfümierung
15 von Produkten, wie Kosmetika (Seifen, Mundwässern, Desodorantien, Shampoos, Lotions, Salben, Pudern, etc.), Detergentien, etc. dienen, wobei die Verbindungen I vorzugsweise nicht allein, sondern in Form von Kompositionen mit andern Riechstoffen eingesetzt werden.

20 Von grossem Vorteil ist die Tatsache, dass das 2,5,7-Trimethyl-octan-3-ol in Bouquets der verschiedensten Richtungen einen samtartigen, abrundenden Effekt bewirkt, der dabei noch wesentlich wichtiger sein kann als der aprikosenartige Eigengeruch. Mit dem 2,4-Dimethyl-nonan-8-ol,
25 das eine erdige, natürliche Note besitzt, erzielt man durch dessen Zusatz in Kompositionen eine erhebliche Verstärkung, und eine Strahlungskraft, die besonders in Rosen- und Jasminnoten zur Geltung kommt. Da es sich zudem bei den neuen Verbindungen um gesättigte Alkohole handelt, sind sie
30 in Gemischen äusserst stabil.

Als Riechstoffe eignen sich die Verbindungen I auf Grund ihres hohen harmonischen Einfügungsvermögens, insbesondere in Kombination mit einer Reihe von natürlichen Riechstoffen, wie z.B. Galbanumöl, Vetiveröl, Patchouliöl,
35 Zedernholzöl, Bergamotteöl, Fichtennadelöl, Petitgrainöl,

Baummoos, Citronenöl, Corianderöl, Angelikasamenöl,
Cardamomenöl.

Die Verbindung Ia kann auch vorteilhaft in Mischungen
mit Mastixöl, Palmarosaöl, Jasmin Absolut, Mandarinenöl
5 und Ysopöl verwendet werden, während die Verbindung Ib
andererseits mit Ylang-Ylangöl erwünschte Effekte bewirkt.

Dank ihrer Strahlungskraft und Natürlichkeit können
beide Verbindungen vorteilhaft für die Herstellung von
Kompositionen mit z.B. folgenden synthetischen Riechstoffen
10 verwendet werden:

- mit Aldehyden, wie Hydroxycitronellal, n-Decanal,
2,4-Dimethyl-3-cyclohexenyl-1-carboxaldehyd, sub-
stituierten Zimtaldehyden, 3,5,6-Trimethyl-3-cyclo-
hexen-1-carboxaldehyd,
15 p-tert.-Butyl- α -methylhydrozimtaldehyd,
p-Isopropyl- α -methylhydrozimtaldehyd, p-Tolyl-acet-
aldehyd, α -Methyl-3,4-methylen-dioxy-hydrozimtaldehyd,
2,6-Dimethyl-5-heptenal, usw.
- mit Ketonen, wie 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetra-
20 hydro-(1,2,3,4)-naphthalin, α -Jonon, Allyl- α -jonon,
Ketonmoschus, p-Methylacetophenon, usw.
- mit Acetalen, wie 1-Phenyl-4-methyl-3,5-dioxaoctan,
Phenylacetaldehyddimethylacetal, usw.
- mit phenolischen Körpern, wie Eugenol, usw.
- 25 - mit Alkoholen, wie Phenyläthylalkohol, Linalool,
Citronellol, cis-6-Nonenol, Zimtalkohol, Phenylpropyl-
alkohol, Geraniol, Nerol, usw.
- mit Aethern, wie 1-Methylcyclododecan-1-yl-methyl-
äther, 8 α ,12-Oxido-13,14,15,16-tetranorlabdan, usw.

- mit Estern, wie Benzylacetat, Aethyl- α -methylphenylglycidester, Linalylacetat, Vetivenylacetat, Linalylanthranilat, Methyldihydrojasmonat, Benzylsalicylat, 2-tert.-Butylcyclohexylacetat, Acetessigsäureäthylester, Dimethylbenzylmethylbutyrat, 5-[4- oder 5-(Acetoxymethyl)-1-cyclohexenyl]-2-methyl-2-penten, Hexenylsalicylat, Hexenylacetat, Benzylpropionat, Phenoxyäthylisobutyrat, p-Cresylphenylessigsäureester, Zimtformiat, Geranylacetat, Styrallylacetat, Phenyläthylformiat, usw.
- mit Lactonen, wie Cumarin, γ -Undecalacton, γ -Nonalacton, usw.
- mit schwefelhaltigen Verbindungen, wie p-Menthan-8-thiol-3-on, Sulfiden, usw.
- mit stickstoffhaltigen Verbindungen, wie Indol, 5-Methyl-3-heptanonoxim, Dimethylpyrazin, usw.

Die Verbindungen Ia und Ib können demgemäss bei der Herstellung von Kompositionen und - wie obige Herstellung zeigt - unter Verwendung einer breiten Palette bekannter Riechstoffe, insbesondere zur Herstellung von Kompositionen mit fruchtigen, blumigen, grünen, holzigen, chyperartigen und cologneartigen Noten verwendet werden.

Die unter Verwendung von I hergestellten Riechstoffkompositionen bestechen insbesondere durch die ausserordentliche Strahlungskraft, Natürlichkeit und Lebhaftigkeit.

So vermag z.B. Ia blumig-fruchtige Parfüm-Kompositionen durch zusätzliche Strahlungskraft und Natürlichkeit zu bereichern und kommt damit den Tendenzen der modernen Parfümerie in willkommener Weise entgegen. Der Alkohol Ia hebt in frischen, citrusartigen, holzigen Kompositionen die Hesperidennote in vorteilhafter Weise und unterstreicht zugleich den Holzcharakter auf veredelnde Art. Allgemein

kann festgestellt werden, dass Ia beispielsweise sehr gute Effekte in ausgeprägt femininen Parfüms zeigt, aber andererseits auch vorteilhaft in maskulinen Kompositionen verwendet wird. Es können unter Zuhilfenahme von Ia auch interessante
5 Blumenkomplexe hergestellt werden und Ia lässt sich gut mit Edelholznoten kombinieren.

Der Alkohol Ib weist einen natürlichen, pilzartigen, an feuchten Wald erinnernden Eigengeruch auf. Aufgrund dieser Eigenschaft erzielt man mittels Ib z.B. in Jasmin-
10 oder Rosenkompositionen eine deutliche Verstärkung des erwünschten natürlichen Charakters des Parfums. Die Strahlungskraft, die die Verbindung Ib Kompositionen verleiht, ist besonders wertvoll bei der Herstellung von Kompositionen, die in der industriellen Parfümerie ver-
15 wendet werden, wie z.B. beim Parfümieren von Seifen und Waschpulvern.

Die Konzentration der Verbindungen I kann je nach dem Verwendungszweck innerhalb weiter Grenzen variieren, beispielsweise zwischen etwa 0.01 (Detergentien) und etwa 15
20 Gew.% (alkoholische Lösungen). In Parfümbasen bzw. Konzentraten können die Konzentrationen selbstverständlich auch höher liegen. Die Parfümbasen können in üblicher Weise zur Parfümierung von Eaux de Cologne, Eaux de toilette, Lotionen, Crèmes, Shampoos, Seifen und Detergentien, etc. ver-
25 wendet werden.

Bei niedrigen Dosierungen (z.B. 0,5-2%) von I kann bereits eine deutliche Zunahme der Strahlungskraft festgestellt werden, ohne dass der Grundcharakter der Komposition wesentlich verändert wird. Bei höheren Dosierungen (z.B. 10-
30 30%) tritt zusätzlich eine den olfaktischen Eigenschaften der verwendeten Verbindung entsprechende Modifizierung ein.

Beispiel 1

In einen Rundkolben, der mit Rührer, Kühler, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, gibt man 26,4 g (1,1 Gramm-atom) Magnesiumspäne und 100 ml trockenen Aether. Man gibt
5 hierauf langsam eine Lösung von 86,4 g (1,1 Mol) Isopropylchlorid in 150 ml wasserfreiem Aether zu und hält das Gemisch bei Rückflusstemperatur. Die Umsetzung wird durch Zugabe von wenig Jod zum Magnesium in Gang gebracht. Nach Beendigung der Zugabe des Isopropylchlorids hält man das Gemisch noch 1 Stunde
10 bei Rückflusstemperatur. Man gibt nun langsam bei 5°C 128,2 g (1 mol) 3,5-Dimethylhexanal, gelöst in 250 ml wasserfreiem Aether zu. Wiederum hält man das Gemisch - 3 Stunden - bei Rückflusstemperatur. Man kühlt hierauf auf 0°C ab und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 340 ml eisgekühlter
15 10%iger Salzsäure. Die ätherische Lösung wird mittels Wasser neutral gewaschen, hierauf getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält auf diese Weise 176 g (70%) Rohprodukt, dessen fraktionierte Destillation 121,4 g 2,5,7-Trimethyl-octan-3-ol ergibt. Sdp. = 79°C/5 mmHg, $n_D^{20} = 1,4362$.

20

Beispiel 2

a) In einen Rundkolben, der mit Rührer, Kühler, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, gibt man 26,4 g (1,1 Gramm-atom) Magnesiumspäne und 100 ml wasserfreien Aether. Man gibt nun
25 langsam eine Lösung von 90,2 g (1,15 Mol) Isopropylchlorid in 150 ml Aether zu. Nach Beendigung der Zugabe hält man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Rückflusstemperatur. Man gibt hierauf bei einer Temperatur von 10°C 126,2 g (1 Mol) 3,5-Dimethyl-2-hexenal, gelöst in 250 ml wasserfreiem Aether, zu. Man hält 3 Stunden bei Rückflusstemperatur, kühlt hierauf auf
30 0°C ab und zersetzt durch Zugabe von 370 ml 10%iger, eisgekühlter Salzsäure. Die ätherische Lösung wird durch Zugabe von Wasser neutral gewaschen, hierauf getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält auf diese Weise 168 g Rohmaterial, dessen fraktionierte Destillation 123,7 g (72,6%) 2,5,7-

Trimethyl-4-octen-3-ol geben. Sdp. = $78-79^{\circ}/5$ mmHg, $n_D^{20} = 1,4526$.

b) 100 g des Octenols, gelöst in 200 ml Aethylacetat werden in Anwesenheit von 10 g 5%igem Palladium auf Kohle hydriert. Nach Aufnahme von 5,08 lt Wasserstoff bei 20°C (die theoretische Menge beträgt 14,6 lt) und bei Atmosphärendruck hört die Wasserstoffaufnahme auf. Man entfernt den Katalysator durch Filtration, verdampft das Lösungsmittel und beendet die Hydrierung in einem Autoklaven in Anwesenheit von 1 g Raney-Nickel bei $100^{\circ}\text{C}/10$ Atm. Nach 2 Stunden lässt man Abkühlen, filtriert den Katalysator ab und destilliert das Produkt. Man erhält auf diese Weise 63 g 2,5,7-Trimethyl-octan-3-ol, Sdp. = $72^{\circ}/5$ mmHg, $n_D^{20} = 1,4362$, $d_4^{20} = 0,8287$. Die Ausbeute beträgt 62,5%.

Beispiel 3

In einen 2 l-Rundkolben, der mit Rührer, Kühler, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, gibt man 400 ml wasserfreies Toluol und 200 g pulverförmiges Kaliumhydroxyd. Man kühlt auf -20°C und gibt nun bei einer Temperatur zwischen -20 und -10°C 66 g (1 Mol) 3-Methyl-3-buten-1-in [A.F. Thompson jun., N.A. Milas, Ida Rovno, J.Am.Chem.Soc. 63, (1941), 752-755] zu. Man hält das Gemisch 1 1/2 Stunden unter Rühren bei einer Temperatur von -10°C und gibt hierauf langsam bei 0°C 110 g (1,1 Mol) Methyl-isobutylketon zu. Man rührt nun 1 Stunde bei 0°C und lässt hierauf innert 2 Stunden unter Weiterrühren die Temperatur auf 20°C ansteigen. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegeben; man extrahiert mit 500 ml Toluol, wäscht mit Sole bis zur Neutralität und dampft das Lösungsmittel ab. Man erhält 183 g Rohprodukt, dessen Destillation 129,5 g (78,4%) 2,4,7-Trimethyl-7-octen-5-in-4-ol ergeben. Sdp. $76-77^{\circ}/5$ mmHg, $n_D^{20} = 1,4690$, $d_4^{20} = 0,8620$.

b) In einen 2 l-Rundkolben, der mit Thermometer, Rührer und Kühler versehen ist, gibt man 880 g Paraffinoel. Man erhitzt dieses bei einem Druck von 0,1 mmHg zwecks Entgasen 1 Stunde auf 140°C.

5 Nach Abkühlung auf 30°C gibt man 75 g Triphenylsilanol, 2 g Stearinsäure, 7,6 ml Triisopropylvanadat und 100 g des obigen Octeninols zu. Man erhitzt nun das Gemisch 2 Stunden auf 140°C, und zwar unter Stickstoffatmosphäre, und lässt
10 wiederum auf 80°C abkühlen. Das gebildete rohe Keton destilliert man bei einer Temperatur von 50-70°C ab. Die Destillation wird weitergeführt, bis eine Innentemperatur von 150°C und ein Vakuum von 1 mmHg erreicht ist. Man erhält auf diese Weise 71 g (71%) des rohen 2,5,7-Trimethyl-1,4-octadien-3-on (z + e), $n_D^{20} = 1,4736$. Die Konstanten des destillierten reinen
15 Produkts sind die folgenden: Sdp. = 77°/5 mmHg, $n_D^{20} = 1,4742$, $d_4^{20} = 0,8674$.

c) 16,6 g des rohen Ketons werden in 250 ml Methanol bei Atmosphärendruck und 20°C in Anwesenheit von 3 g Raney-Nickel und 1 g Natriumcarbonat hydriert. Nach Aufnahme von 4,84 l
20 Wasserstoff (theoretische Menge: 7,5 l) hört die Wasserstoffaufnahme auf. Man filtriert den Katalysator ab, dampft das Methanol ab und gibt das Reaktionsprodukt - enthaltend 2,5,7-Trimethyl-3-octanon - in einen Autoklaven, zusammen mit 3 g Raney-Nickel und 1 g Natriumcarbonat. Nach 48 Stunden bei
25 140°C und 40 Atmosphären/Wasserstoffdruck ist die Hydrierung beendet. Man gewinnt 14 g (67%) Rohprodukt, dessen Destillation 11,5 g 2,5,7-Trimethyl-octan-3-ol liefern. Sdp. = 72°/5 mmHg, $n_D^{20} = 1,4362$, $d_4^{20} = 0,8287$.

Beispiel 4

30 a) In einen rostfreien Stahlautoklaven (300 ml Fassungsvermögen) gibt man 112 g 2,4-Dimethyl-2-pentenal und 5 g Kupferchromit. Man hält das Gemisch bei einem Druck von 25 Atmosphären Wasserstoff und einer Temperatur von 150°C. Nach 8

Stunden ist die theoretische Wasserstoffmenge aufgenommen, nämlich 50 l (auf Atmosphärendruck berechnet). Man filtriert vom Katalysator ab und destilliert die erhaltenen 108 g Rohprodukt. Man erhält 90,7 g (78,3%) 2,4-Dimethylpentanol, Sdp. = 81°/34 mmHg, $n_D^{20} = 1,4232$, $d_4^{20} = 0,8199$.

b) In einen Rundkolben, der mit Rührer, Thermometer, Kühler und Tropftrichter versehen ist, gibt man 116 g (1 Mol) des obigen Pentanols und 12 g wasserfreies Pyridin. Man gibt nun langsam unter Kühlung 110 g (0,4 Mol) Phosphortribromid zu. Während der Zugabe hält man die Temperatur unterhalb 60°C, hält aber nach der Zugabe das Gemisch noch 1 Stunde bei 60°C. Nach Abkühlung nimmt man das Gemisch in Aether auf, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser, hierauf mit einer 8%igen Natriumbicarbonatlösung und dann nochmals mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Man trocknet über wasserfreiem Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ab. Man erhält 206 g rohes Bromid, dessen Destillation 111,5 g (62,3%) 2,4-Dimethylpentyl-bromid (1) ergeben. Sdp. = 70°/40 mmHg, $n_D^{20} = 1,4495$, $d_4^{20} = 1,1376$.

c) In einen Rundkolben, der mit Rührer, Thermometer, Kühler und Tropftrichter versehen ist, gibt man 9 g Magnesiumspäne und 50 ml wasserfreien Aether. Man gibt nun langsam beim Siedepunkt des Aethers eine Lösung von 72,2 g des obigen Bromids in 100 ml wasserfreiem Aether zu. Man erhitzt eine halbe Stunde auf Rückflusstemperatur und kühlt hierauf auf 10°C ab. Man fügt nun bei einer Temperatur von 10°C eine Lösung von 27,6 g Isobutyraldehyd in 60 ml getrocknetem Aether zu. Man bringt das Gemisch 3 Stunden auf Rückflusstemperatur und kühlt hierauf wiederum ab. Durch Zugabe von 20%iger Ammoniumchloridlösung wird das Reaktionsgemisch zersetzt. Man nimmt in Aether auf, wäscht sukzessive mit einer 10%igen Weinsäurelösung, mit Wasser, mit 10%iger Natriumcarbonatlösung, und hierauf nochmals mit Wasser bis zum Neutralpunkt. Man trocknet über wasserfreiem Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ab. Man gewinnt 56,6 g Rohmaterial, dessen Destillation 32 g (46,2%) 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol ergeben. Sdp. = 78°C/6 mmHg. $n_D^{20} = 1,4370$,

$$d_4^{20} = 0,8287.$$

Beispiel 5

In einen Rundkolben, der mit Rührer, Kühler, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, gibt man 128 g 3,5-Dimethylhexanal und 58 g Aceton. Das Gemisch wird auf 80°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden unter Rühren 150 ml 1n Natriumhydroxydlösung innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 1/4 Stunde bei 80°C gehalten. Nach Erkalten wird in 200 ml Aether aufgenommen und mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 147 g Rohprodukt, das durch Destillation fraktioniert wird. Die ersten Fraktionen (34 g) bestehen aus dem Ausgangsaldehyd (Sdp. 33°C/8 mmHg). Der zweite Teil (28 g) des Destillats stellt das gewünschte Kondensationsprodukt 6,8-Dimethyl-3-nonen-2-on (Sdp. 88°C/6 mmHg) dar. Der dritte Teil (55 g) besteht aus dem Additionsprodukt 6,8-Dimethyl-4-hydroxynonan-2-on (Sdp. 106-108°C/6 mmHg), das wie folgt dehydratisiert wird:

55 g 6,8-Dimethyl-4-hydroxynonan-2-on werden in einem Claisenkolben über 2 g Kaliumhydrogensulfat unter einem Vakuum von 18 mmHg bei 92-103°C destilliert. Das Destillat wird in 100 ml Aether aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung, hierauf mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 43 g Rohprodukt, die durch Destillation 40 g 6,8-Dimethyl-3-nonen-2-on (Sdp. 88°C/6 mmHg) ergeben. Totalausbeute: 71 g 6,8-Dimethyl-3-nonen-2-on (42% der Theorie).

64 g des Ketons werden in einem Rührautoklaven in Gegenwart von 6 g Kupferchromit unter 40 bar Wasserstoffdruck hydriert. Die Temperatur wird zunächst auf 140°C gebracht. Wenn die Wasserstoffabsorption nachlässt (nach 3 Stunden), wird auf 170°C erhitzt und 3 Stunden zwischen 165 und 170°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf 25°C wird vom Katalysator abgenutscht und destilliert. Man

erhält 56 g chemisch reines 2,4-Dimethyl-nonan-8-ol (Ausbeute: 85,4%).

Beispiel 6

In einen 1 l-Stahlautoklaven, der mit einem Magnet-
5 rührer versehen ist (Autoclave Engineers, Inc.), gibt man
200 g frisch destilliertes 6,8-Dimethyl-3,5-nonadien-2-on
und 2 g Kupferchromit. Man spült den Autoklaven mit Wasser-
stoff und setzt ihn zunächst unter einen Druck von 30 bar
Wasserstoff. Man erhitzt nun rasch auf 100°C, hierauf lang-
10 sam - innert 3 Stunden - auf 170°C. Der Druck wird alsdann
auf 50 bar eingestellt, die Temperatur wird auf 200°C
fixiert. Die theoretisch aufzunehmende Wasserstoffmenge
beträgt 90 l. Man hält bei einem Druck von 50 bar und
in einem Temperaturbereich zwischen 180-200°C. Nach 5
15 Stunden ist im Gemisch noch 7% ungesättigtes Material vor-
handen. Man setzt die Hydrierung 6 weitere Stunden fort, um
den Anteil an unhydriertem Produkt auf 0,2% herunterzu-
drücken. Das erhaltene Rohprodukt wird vom Katalysator
abfiltriert und destilliert. Man erhält 171 g (Ausbeute 83%)
20 chemisch reines 2,4-Dimethyl-nonan-8-ol vom Siedepunkt
91°/6 mmHg, $n_D^{20} = 1,4368$; 136 g dieses Produktes werden als
olfaktisch gut bezeichnet (Ausbeute 83% bzw. 65,7%).

Beispiel 7

A. Base mit Fruchtcharakter

		<u>Gewichtsteile</u>
	Benzylacetat	100
5	α -Amylzimtaldehyd	100
	Phenyläthylalkohol	100
	Fraise [®] (Aethyl α -methylphenyl- glycidester)	60
	Lilial [®] (p-tert. Butyl- α -methylhydro- zimtaldehyd)	40
10	Fixolid [®] (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexa- methyl-tetrahydro(1,2,3,4)- naphthalin)	80
		<u>480</u>

15 Das Gemisch wirkt vorerst "synthetisch", nicht abgerundet, wenn man dazu 100 Gewichtsteile 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol gibt, erhält man eine sehr angenehme, reichhaltige, ausserordentlich natürliche Parfumkomposition, in der der fruchtige Charakter dominiert.

20 B. Muguet-Base

		<u>Gewichtsteile</u>
	Cyclamenaldehyd [®] (p-Isopropyl- α - methylhydrozimtaldehyd)	10
25	p-Tolylacetaldehyd	5
	α -Amylzimtaldehyd	100
	Phenyläthylalkohol	70
	Linalool	50
	Linalylacetat	50
30	Fixolid [®]	80
	Laurin [®] (Hydroxydihydro-citronellal)	300
		<u>665</u>

Diese Komposition hat wohl Maiglöckchencharakter und zielt in Richtung Flieder; sie wirkt aber vorerst synthetisch und etwas aggressiv. Nach Zugabe von 100 Gewichtsteilen 2,5,7-Trimethyl-octan-3-ol herrscht ein samtartiger Eindruck vor, die Note wirkt nun abgerundet und fruchtig.

C. Fougère-Base

		<u>Gewichtsteile</u>
	Lavendelöl (franz.)	60
	Linalylacetat	50
10	Cumarin	50
	Phenyläthylalkohol	80
	Hydroxycitronellal	80
	Eichenmoos (jugoslawisch)	30
	Vetivenylacetat ^(R)	30
15	Sandelholzöl	40
	α -Amylzimtaldehyd	80
	Linalool	60
		<u>560</u>

Wenn zu dieser Base 120 Gewichtsteile 2,5,7-Trimethyl-octan-3-ol gegeben werden, wird die grüne, aggressive Note gedämpft, und es entsteht ein einheitlicher, abgerundeter, fruchtiger Geruch.

D. Parfümerie-Base mit grüner Note

		<u>Gewichtsteile</u>
25	Stemon (5-Methyl-3-heptanonoxim)	5
	Galbanumöl	5
	Corps Cassis ^(R) (8-Mercapto-p-menthan-3-on) (1 ^o /oo in Aethylcitrat)	5
	Mastixöl absolut	10
30	Cyclal C ^(R) (2,4-Dimethyl-3-cyclohexenyl-1-carboxaldehyd) (10% in Propylenglykol)	15
	Basilikumöl	30
	Linalylanthranilat	20
	Methyldihydrojasmonat	50
35	Benzylsalicylat	90
	α -Hexylzimtaldehyd	90

Linalylacetat	90
CD-Acetal [®] (Phenylacetaldehyd- glycerinacetal)	40
2,5,7-Trimethyloctan-3-ol	<u>50</u>
	500

Die Anwesenheit von 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol erteilt der Komposition einen angenehmen, abgerundeten Charakter, der ohne diesen Alkohol eindeutig fehlt.

E. <u>Chypre-Base</u>		<u>Gewichtsteile</u>
10	Corianderöl	20
	Madrox [®] (1-Methylcyclododecan-1-yl- methyläther)	65
	Patchouliöl	30
15	Hydroxycitronellal	30
	Bergamotteöl	50
	Fichtennadelöl	20
	Galbanumöl	20
	Angelikasamenöl	10
20	Cardamomenöl	5
	α -Jonon	25
	Citronenöl (italien.)	15
	Baummoos (50% in Propylenglykol)	30
	Petitgrainöl	20
25	Helional [®] (α -Methyl-3,4-methylendioxy- hydrozimtaldehyd)	20
	Vetiveröl Bourbon	5
	Citronellol	10
	Zedernholzöl	20
30	Cumarin	5
	2,5,7-Trimethyloctan-3-ol	<u>100</u>
		500

Zugabe von 2,5,7-Trimethyl-3-octanol verstärkt die fruchtige Note der Komposition. Sie wirkt voller, kräftiger und erweckt einen abgerundeten, angenehmen Eindruck.

F. Parfümeriebase mit Aprikosennote

		<u>Gewichtsteile</u>
5	α -Jonon	80
	Dimethylbenzylmethylbutyrat	50
	Allyl- α -jonon	40
	Acetessigsäureäthylester	30
10	Palmarosaöl	20
	γ -Undecalacton	15
	Galaxolid [®] (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -2-benzopyran)	10
15	Propylenglykol	230
	2,5,7-Trimethyloctan-3-ol	<u>25</u>
		500

Auch ohne 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol weist diese Komposition einen fruchtigen Charakter auf; der Zusatz an 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol verstärkt und verbessert aber die fruchtige Note in Richtung Aprikosen, der natürliche Effekt von reifen Aprikosen wird erzielt.

G. Parfümeriebase mit Melonnennote

		<u>Gewichtsteile</u>
25	Myraldylacetat (5-[4- oder 5-(Acetoxymethyl)-1-cyclohexenyl]-2-methyl-2-penten)	80
	Hexenylsalicylat	70
	Cyclamenaldehyd [®]	60
30	Acetessigsäureäthylester	50
	cis-6-Nonenol (10% in Propylenglykol)	30
	Hexenylacetat (10% in Propylenglykol)	20
	Melonal [®] [2,6-Dimethyl-5-heptenal] (10% in Propylenglykol)	50

Lilial ^(R)	20
Propylenglykol	20
2,5,7-Trimethyloctan-3-ol	<u>100</u>
	500

- 5 Die 100 Gewichtsteile 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol vermitteln dem Gemisch einen natürlichen, abgerundeten Charakter, die typische Note der reifen Melone ist besser erkennbar.

H. Agrumenartige Base

		<u>Gewichtsteile</u>
10	Bergamotteöl	300
	Corps Cassis ^(R) [8-Mercapto-p-menthan-3-on (1 %/oo in Aethylcitrat)	300
	Mandarinenöl	150
15	Galbanumöl	120
	Dimethylpyrazin (10% in Propylenglykol)	10
	2,5,7-Trimethyloctan-3-ol	<u>120</u>
		1000

- 20 Ohne Zusatz von 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol wirkt die Mischung "spitzig" und aggressiv; mit dem neuen Alkohol erhält man eine abgerundete, viel angenehmer wirkende Komposition, die sich für die Parfümerie besonders gut eignet.

I. Salbeiöl ähnliche Base

		<u>Gewichtsteile</u>
25	Bergamotteöl	120
	Ysopöl	80
	Patchouli Anhydrol	80
	Allyl- α -jonon	30
	8 α ,12-Oxido-13,14,15,16-tetranorlabdan	5
30	2,5,7-Trimethyloctan-3-ol	<u>185</u>
		500

Mit 185 Teilen 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol erhält man eine Mischung mit einem originellen, den Salbeicharakter eindeutig betonenden Effekt, die Note ist in der modernen Parfümerie gesucht.

5 K. Jasmin-Base

		<u>Gewichtsteile</u>
	Benzylacetat	400
	α -Hexylzimtaldehyd	200
	Benzylpropionat	50
10	Ylang-Ylang-Oel	50
	Linalcol	50
	Phenoxyäthylisobutyrat	50
	Phenyläthylalkohol	30
15	p-Cresyl-phenylelessigsäureester (10% in Propylenglykol)	30
	Undecalacton (10% in Propylenglykol)	20
	Indol (10% in Propylenglykol)	<u>20</u>
		900

Wenn zu dieser klassischen Jasminbase 100 Gewichtsteile 20 2,4-Dimethyl-nonan-8-ol gegeben werden, entsteht eine Base, die nun nicht nur viel natürlicher wirkt, sondern auch einen abgerundeteren blumigen Charakter aufweist.

Diese blumige Base eignet sich besonders gut für die Parfümierung von Seifen und Waschpulvern. Bei einer Dosie-
25 rung von 1 bis 1,5% Gewichtsteilen in Seifen verhält sich die Komposition wie ein äusserst stabiles kräftiges Parfum. In Waschpulvern wird die optimale Wirkung bei einer Dosie-
30 rung von 0,1 bis 0,3% erhalten; die blumige Note wird so durch die Anwesenheit von 2,4-Dimethyl-nonan-8-ol besonders hervorgehoben.

L. Komposition "Rose"

		<u>Gewichtsteile</u>
	Phenyläthylalkohol	300
	Geraniol	200
5	Citronellol	200
	Fixolid ^(R) (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetrahydro(1,2,3,4)-naphthalin)	100
	Nerol	50
	Phenylelessigsäure	5
10		855

Diese Komposition stellt eine "gewöhnliche" Rosenkomposition dar. Wenn man nun 145 Gewichtsteile 2,4-Dimethylnonan-8-ol zugibt, erhält man eine Base mit viel mehr Volumen, die natürlicher wirkt und besonders an Rosenblütenblätter und an die "Rose de mai" (Kreuzung zwischen Rosa centifolia und Rosa gallica) erinnert.

M. Chypre-Base

		<u>Gewichtsteile</u>
	Corianderöl	40
20	Madrox ^(R) (1-Methylcyclododecan-1-yl-methyläther)	130
	Patchouliöl	60
	Hydroxycitronellal	60
	Bergamotteöl	100
25	Fichtennadelöl	40
	Galbanumöl	40
	Angelikasamenöl	20
	Cardamomenöl	10
	α -Jonon	50
30	Citronenöl (italien.)	30
	Baummoos (50% in Propylenglykol)	60
	Petitgrainöl	40
	Helional ^(R) (α -Methyl-3,4-methylen-dioxy-hydrozimtaldehyd)	40
35	Vetiveröl Bourbon	10

Citronellol	20
Zedernholzöl	40
Cumarin	<u>10</u>
	800

- 5 Diese klassische Chypre-Base wird durch Zugabe von 100 Gewichtsteilen 2,4-Dimethyl-nonan-8-ol eindeutig verbessert, indem so eine blumige und grüne Nuance entsteht, und der (erwünschte) Geruch von Unterholz verstärkt wird.

N.	<u>Fliederbase</u>	
10		<u>Gewichtsteile</u>
	Terpineol	250
	Hydroxycitronellal	200
	Phenyläthylalkohol	150
	Zimtalkohol (Substitut)	100
15	Phenylpropylalkohol	100
	Zimtformiat	20
	Geranylacetat	10
	Ketonmoschus	10
	Jasminölersatz	10
20	Eugenol	5
	Indol (10% in Propylenglykol)	5
	p-Methylacetophenon	5
	γ-Undecalacton	5
25	Corps Cassis [®] [8-Mercapto-p-menthan-3-on]	5
	(1 /oo in Aethylcitrat)	5
	n-Decanal (10% in Propylenglykol)	5
	2,4-Dimethyl-nonan-8-ol	<u>100</u>
		1000

- 30 Durch Zugabe von 100 Gewichtsteilen des neuen Alkohols erhält die konventionelle Flieder-Komposition eine erdige Nuance, welche den sonst "synthetisch" wirkenden Geruch ausgewogener, blumiger, natürlicher macht.

O. Kölnisch Wasser für Herren

		<u>Gewichtsteile</u>
	Linalool	50
	Angelikasamenöl	10
5	Cardamomenöl	5
	Fichtennadelöl	50
	Hydroxycitronellal	70
	α -Jonon	30
	Bergamotteöl	80
10	Patchouliöl	30
	Baummoos (50% in Propylenglykol)	30
	Cyclal C ^(R) [2,4-Dimethyl-3-cyclohexenyl-1-carboxaldehyd] (10% in Propylenglykol)	5
	Styrallylacetat	5
15	Petitgrainöl	20
	Citronellol	25
	Madrox ^(R) (1-Methylcyclododecan-1-yl-methyläther)	50
	2,4-Dimethyl-nonan-8-ol	<u>40</u>
20		500

In dieser Komposition bewirkt der neue Alkohol einen abrundenden Effekt. Die Komposition mit dem neuen Alkohol wirkt weniger "scharf", aber kräftiger, sie ist für die Parfümerie weit besser geeignet.

25 P. Parfümeriebase mit grüner Note

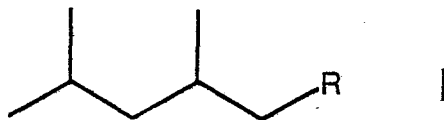
		<u>Gewichtsteile</u>
	α -Hexylzimaldehyd (Substitut)	200
	Phenyläthylformiat	200
	Galbanumöl (synthetisch)	60
30	Acetal R ^(R) (1-Phenyl-4-methyl-3,5-dioxaoctan)	60
	Isocyclocitral ^(R) (3,5,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd)	60
	2-tert.-Butylcyclohexylacetat	40
35	Cyclal C ^(R) [2,4-Dimethyl-3-cyclohexenyl-1-carboxaldehyd] (10% in Propylenglykol)	20
	Stemon ^(R) (5-Methyl-3-heptanonoxim)	10

Citronenöl	10
Propylenglykol	140
2,4-Dimethyl-nonan-8-ol	<u>200</u>
	1000

- 5 Abwesenheit von 2,4-Dimethyl-8-nonanol in der Komposition erweckt wohl einen blumigen, aber "synthetischen", "chemischen" Eindruck. Der Zusatz von 2,4-Dimethyl-nonan-8-ol verleiht der Base einen erdigen, natürlichen Charakter.

Patentansprüche

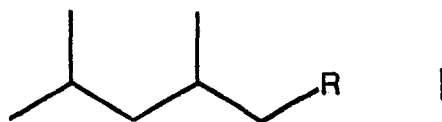
1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



5 worin R den 1-Hydroxy-2-methyl-propyl- oder den
3-Hydroxy-butylrest darstellt,
dadurch gekennzeichnet, dass man entweder

- a) 3,5-Dimethylhexanal mit einem Isopropylmagnesiumhalogenid bzw. Isobutyraldehyd mit einem 2,4-Dimethylpentylmagnesiumhalogenid umsetzt, oder dass man
- 10 b) 2,5,7-Trimethyl-4-octen-3-ol bzw. 6,8-Dimethyl-3-nonen-2-ol oder 2,5,7-Trimethyl-1,4-octadien-3-on bzw. 6,8-Dimethyl-3,5-nonadien-2-on oder 2,5,7-Trimethyl-3-octanon bzw. 6,8-Dimethyl-2-nonanon hydriert.

2. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel



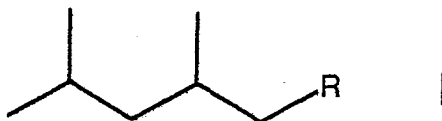
5 worin R den 1-Hydroxy-2-methyl-propyl- oder den 3-Hydroxy-butylrest darstellt.

3. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 2,5,7-Trimethyl-octan-3-ol.

4. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 2,4-Dimethyl-nonan-8-ol.

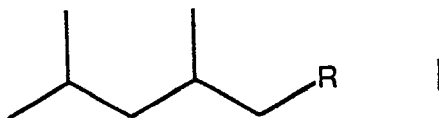
5. Verfahren zur Herstellung von neuen Kompositionen
gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man be-
kannten Riechstoffkompositionen eine Verbindung der
Formel

5



worin R den 1-Hydroxy-2-methyl-propyl- oder den
3-Hydroxy-butylrest darstellt,
zusetzt, oder dass man eine Verbindung I mit als Bestand-
teil von Riechstoffkompositionen geeigneten natürlichen
10 oder synthetischen Verbindungen oder Gemischen vermischt.

6. Verbindungen der Formel



worin R den 1-Hydroxy-2-methyl-propyl- oder den 3-Hydroxy-butylrest darstellt.

5

7. 2,5,7-Trimethyl-octan-3-ol.

8. 2,4-Dimethyl-nonan-8-ol.

9. 2,5,7-Trimethyl-1,4-octadien-3-on.

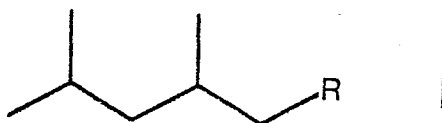
10. 2,5,7-Trimethyl-3-octanon.

11. 6,8-Dimethyl-3-nonen-2-on.

10

12. 6,8-Dimethyl-3-nonen-2-ol.

13. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel



5 worin R. den 1-Hydroxy-2-methyl-propyl- oder den
3-Hydroxy-butylrest darstellt,
als Riechstoffe.

14. Verwendung von 2,4-Dimethyl-nonan-8-ol als Riechstoff.

15. Verwendung von 2,5,7-Trimethyl-octan-3-ol als Riechstoff.
