

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **78101703.3**

⑤ Int. Cl.²: **C 07 C 121/46, A 61 K 7/46,**
C 07 C 121/48, C 07 C 121/48

⑳ Anmeldetag: **15.12.78**

③① Priorität: **15.12.77 US 860660**

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

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **11.07.79**
Patentblatt 79/14

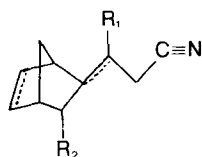
⑦② Erfinder: **Shaffer, Gary W., 5244 Madison Avenue,**
Trumbull Connecticut (US)
Erfinder: **Purzycki, Kenneth L., 273 Marcella Road,**
Lake Parsippany, N.J. (US)

④④ Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB NL**

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

⑤④ **Neue Bicyclo (2.2.1)-hept-5-ene(ane)(I), Verfahren zu deren Herstellung, Verwendung von (I) als Riechstoffe, Verfahren zum Verbessern der Riechstoffeigenschaften von Riechstoffkompositionen mittels (I) und Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an den neuen bicyclischen Verbindungen (I).**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe, nämlich Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Methyl stehen und die gestrichelten Linien fakultative Bindungen darstellen.

Die Erfindung betrifft auch Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an Verbindungen I, ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I und die Verwendung der Verbindungen I als Riechstoffe bzw. zur Verbesserung des Geruchs von Riechstoffkompositionen.

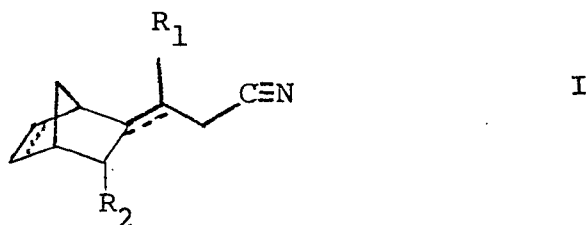
EP 0 002 743 A1

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

Ref. 6510/164

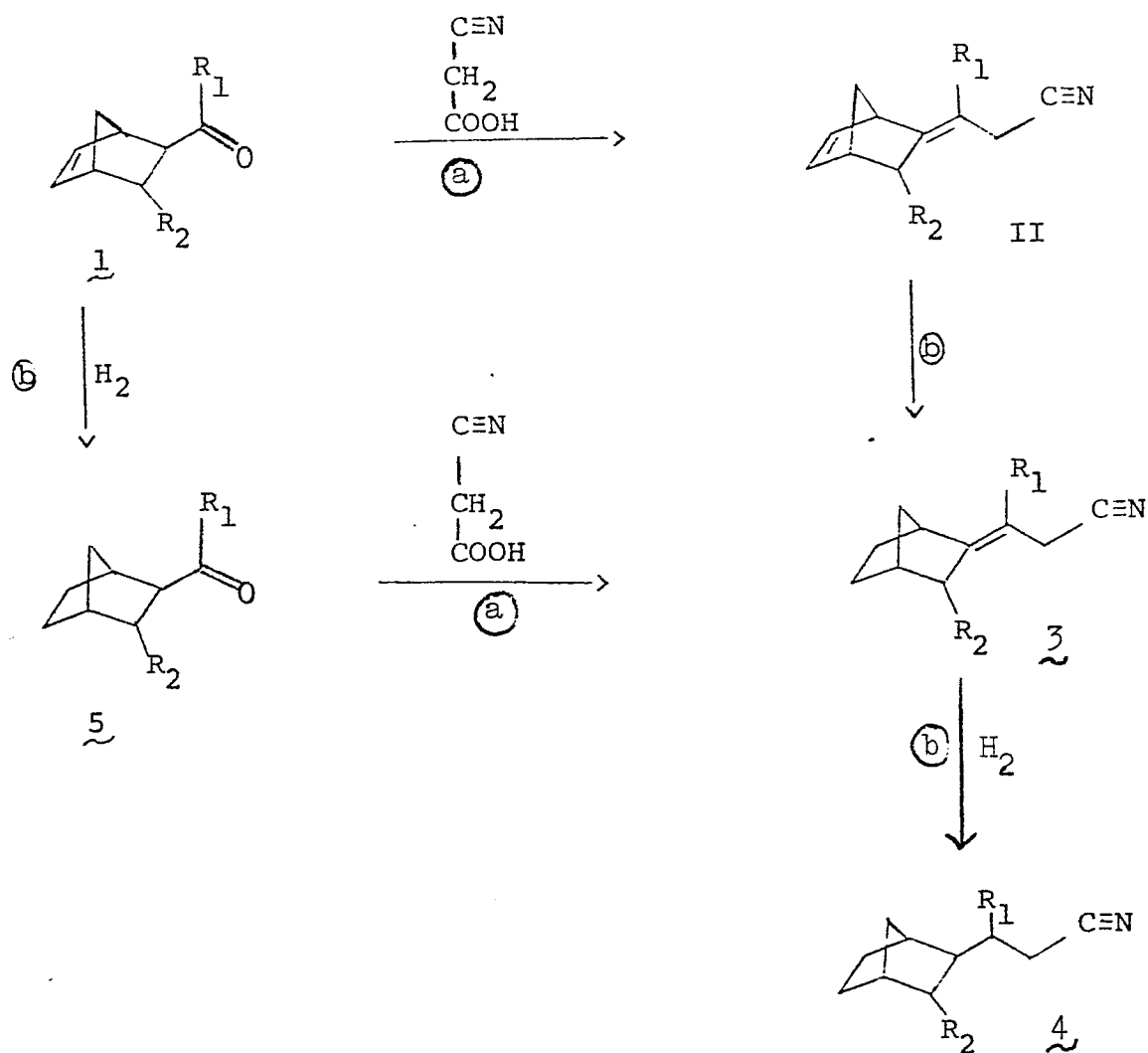
Neue Bicyclo [2.2.1]-hept-5-ene(ane)(I), Verfahren zu deren Herstellung, Verwendung von (I) als Riechstoffe, Verfahren zum Verbessern der Riechstoffeigenschaften von Riechstoffkompositionen mittels (I) und Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an den neuen bicyclischen Verbindungen (I).

Die Erfindung betrifft eine neue Klasse von Riechstoffen der allgemeinen Formel



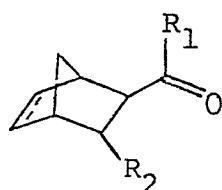
5 worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und die gestrichelten Linien fakultative Bindungen darstellen.

Die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung weisen würzige, blumige Geruchsnoten auf und stellen
 10 wertvolle Komponenten von Riechstoffkompositionen dar.
 Die Verbindungen können wie folgt hergestellt werden:



Im obigen Schema steht (a) für eine Knoevenagelreaktion und (b) für eine Hydrierung.

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I ist also dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



III

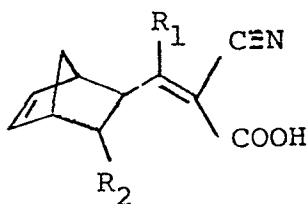
worin R_1 , R_2 und die gestrichelte Linien obige Bedeutung haben,

einer Knoevenagelreaktion unterwirft, und, gewünschtenfalls das primäre Reaktionsprodukt hydriert. Wie aus obigem
5 Schema leicht ersichtlich ist, steht III für die Verbindungen 1 und 5.

Das Ausgangsmaterial 1 stellt das Diels-Alder-Addukt zwischen Cyclopentadien und einem geeigneten Dienophilen dar, wie z.B. Acrolein, Crotonaldehyd, Methylvinyl-
10 keton oder 3-Penten-2-on.

1 wird hierauf mit Cyanessigsäure nach Knoevenagel umgesetzt (siehe z.B. G. Jones, "The Knoevenagel Condensation" Organic Reactions, R. Adams et al., Eds., Band 15, John Wiley and Sons Inc., New York, (1967)
15 und H.O. House, "Modern Synthetic Reactions", W.A. Benjamin Inc., New York (1965), Seiten 225-229)). Irgend- eine der bekannten Varietäten zur Herstellung β, γ - ungesättigter Nitrile mittels Knoevenagelreaktion kann im vor- liegenden Fall benützt werden.

20 Die Knoevenagel-Reaktion verläuft über die Zwischenprodukte der Formel



welche isoliert und hierauf thermisch decarboxyliert werden können. Vorzugsweise werden jedoch obige Zwischen-
25 produkte nicht isoliert, sondern das rohe Reaktionsgemisch decarboxyliert. Während dieses letzten Schrittes wird die olefinische Doppelbindung der Seitenkette in die β, γ -Position verschoben und die Verbindung der Formel II resultiert.

Die Verbindung 3 kann nach jeder der im Schema dargestellten Routen hergestellt werden. Vorzugsweise wird jedoch das Diels-Alder-Addukt 1 zu der gesättigten Verbindung 5 hydriert. 5 wird hierauf mit Cyanessigsäure gemäss Knoevenagel zu 3 umgesetzt. Der Schritt 1 → 5
5 beinhaltet eine katalytische Hydrierung, wobei die Bedingungen nicht kritisch sind. Geeignet ist beispielsweise die Verwendung eines Katalysators, der 5% Palladium auf Kohle (trocken) darstellt, in einer Parrbombe unter
10 Schütteln bei 50 psi (1 psi = 0,068 Atm.) und bei Temperaturen zwischen ungefähr 20-50°C.

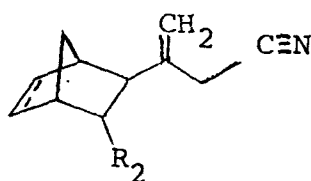
Da andererseits bekannt ist, dass die endocyclische, olefinische Doppelbindung zuerst hydriert wird, kann II mittels katalytischer Hydrierung zu 3
15 umgesetzt werden, wobei die Reaktion nach der Aufnahme eines Moläquivalents Wasserstoff abgebrochen wird.

Die Verbindung 4 kann mittels katalytischer Hydrierung von II oder auch der Verbindung 3 hergestellt werden, wobei die Reaktion nach Aufnahme der benötigten Wasserstoff-
20 menge abgebrochen wird. Diese Art Reduktion ist dem Fachmann geläufig. Irgendein bekannterweise dafür geeigneter Hydrierungskatalysator, wie Palladium, Raney-Nickel oder Platinoxid kann verwendet werden. Da wie oben gesagt, die endocyclische olefinische Doppel-
25 bindung rascher reduziert wird als die exocyclische olefinische Bindung, kann die Reaktion leicht kontrolliert werden, mit anderen Worten, nach Aufnahme eines molekularen Äquivalents Wasserstoff abgebrochen werden.

30 Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung weisen würzige und blumige Geruchsnoten auf und sind, wie gesagt, wertvolle Komponenten von Riechstoffkompositionen. Solche Verbindungen sind als Komponenten einer Reihe von Riechstoffkompositionen, wie beispielsweise Rose, Jasmin,
35 Veilchen, Nelke, Galbanum, Labdanum, Tabak, Leder,

Zimtrinde etc. geeignet.

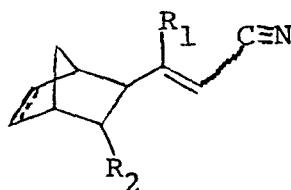
Es soll festgehalten werden, dass in den Fällen, in denen R_1 Methyl darstellt, während des Decarboxylierungsschrittes Dekonjugation in Richtung der Methylgruppe eintreten kann. Deshalb ist anzunehmen, dass die Verbindungen der Formel 3 und II, worin R_1 Methyl darstellt, auch einen Gehalt an Verbindungen der Formel



6

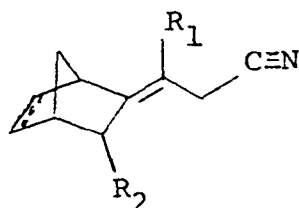
aufweisen werden.

Weiter ist anzunehmen, dass unter den Bedingungen der Decarboxylierung, d.h. Anwesenheit einer Base und Hitzeeinwirkung, die β, γ -Doppelbindung der Verbindungen II oder 3 zum Teil in Konjugation mit der Nitrilgruppe tritt. Daraus folgt, dass Verbindungen der Formel II oder 3 auch geringe Anteile an Verbindungen der Formel



7

enthalten werden. Es wird also unterstellt, dass von den neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung diejenigen, die eine olefinische Doppelbindung in der Seitenkette aufweisen und durch die Formel



dargestellt werden können, auch einen geringen Anteil an Isomeren
6 oder 7 aufweisen. Die Anwesenheit dieser
Isomeren wird sich aber auf die olfaktorischen Eigen-
schaften der Riechstoffkompositionen nicht schädlich
5 auswirken.

Während alle der neuen Verbindungen nützliche
Riechstoffe darstellen, sind die der allgemeinen Formel
II speziell bevorzugt, dies darum, weil ihre Gerüche
intensiver sind als diejenigen der entsprechenden semi-
10 hydrierten und hydrierten Verbindungen.

Für die meisten Zwecke können die neuen Verbindungen
der Formel I in Parfumformulierungen in einem Bereich
von 0,1-30% eingesetzt werden. Die geeignete Konzentration
wird selbstverständlich vom Kompositionstyp abhängen.
15 So ist es durchaus verständlich, dass auch höhere Konzentrationen
als 30%, beispielsweise sogar 80-90% ,für spezielle
Effekte mit Erfolg eingesetzt werden können.

Die Verbindungen können beispielsweise bei der Herstellung von
Riechstoffkompositionen, die als Riechstoffbasen zur
20 Herstellung von Parfums und Toilettenwasser verwendet
werden, dienen, indem man diese Basen in üblicher Weise alkoholisch
oder wässrig verdünnt. Im Falle von Parfums können
zweckmässigerweise ungefähr 15-20 Gewichtsprozent der
Base und im Falle von Toilettenwasser etwa 3-5 Gewichts-
25 prozent der Base zum Einsatz gelangen.

Auf analoge Weise können die Basen auch zur Parfü-
mierung von Seifen, Detergentien, Kosmetika etc. einge-
setzt werden. Für diese Zwecke ist eine Basenkonzen-
tration von ungefähr 0,5 bis ungefähr 2 Gewichtsprozent
30 am ehesten geeignet.

Die folgenden Beispiele sollen illustrierend, nicht
aber limitierend verstanden werden. Bei den Synthese-
Beispielen handelt es sich um die Illustration der

bevorzugten Aspekte der synthetischen Herstellung.
Sowohl für diese Synthesebeispiele als auch für die
Formulierungsbeispiele gilt, dass naheliegende Aequi-
valente oder naheliegende Ausdehnungen, die dem Fachmann
5 bekannt sind, von der vorliegenden Erfindung ebenfalls
umfasst werden sollten.

Falls nicht anders angegeben, wurden die IR-
Spektren mittels einem Perkin-Elmer 457 Spektrophotometer
aufgenommen (Substanz als solche (Film)). Die Absorptionen
10 sind als cm^{-1} angegeben. Die NMR-Spektren wurden unter
Verwendung eines Varian A-60A Spektrophotometers als
Chloroform- D_1 -Lösungen aufgenommen und als gamma-
Einheiten relativ zu TMS angegeben. Die Molekularge-
wichte wurden mittels eines Perkin-Elmer 270 Massenspektrometers
15 bestimmt. Die gaschromatographischen Bestimmungen
wurden unter Verwendung einer 2%igen Carbowax 20M Säule
[18 Fuss x 1/8 Inch, wobei 1 Fuss = 30,48 cm und ein
Inch = 2,54 cm ist] durchgeführt.

Beispiel 1

2-(2-Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en

Eine Lösung von 136 g (1,0 Mol) von 2-Formyl-3-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en, 91 g (1,05 Mol) Cyanessigsäure, 3 g (0,05 Mol) Ammoniumhydroxid (58%ige Lösung), 132 ml Dimethylformamid und 170 ml Benzol wurden unter Rückflusstemperatur und Rühren gehalten und das gebildete Wasser mittels Dean-Stark-Falle abgetrennt. Das Gemisch wurde so lange erhitzt, bis die Kohlendioxidentwicklung aufhörte, was ca. 31 Stunden erforderte. Nach beendigter Reaktion wurde das Gemisch abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde unter Vakuum destilliert, wobei 120 g (75,5% Ausbeute) 2-(2-Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en anfielen. Sdp. 70-80°C/1 mm Hg; n_D^{20} 1,5080; IR 3060, 2250, 1460, 1380, 760, 740, 726, 700; NMR 1,15 (3H, d, J=7 Hz, Methyl), 4,9-5,5 (1H, m, Vinyl H), 5,7-6,1 (2H; m, Vinyl H); MS 159.

Anal. $C_{11}H_{13}N$ ber.: C 82,97; H 8,23; N 8,80.
gef.: C 83,08; H 8,46; N 8,82.

Beispiel 2

2-(2-Cyanoäthyliden)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en

Eine Lösung von 100 g (0,82 Mol) 2-Formyl-5-norbornen (Aldrich Chemical Co.), 65 g (0,76 Mol) Cyanessigsäure, 2 ml Ammoniumhydroxid (58%), 132 ml Dimethylformamid und 170 ml Benzol wurden unter Rühren bei Rückflusstemperatur gehalten, wobei das gebildete Wasser mittels Dean-Stark-Falle abdestilliert wurde. Das Gemisch wurde so lange erhitzt, bis die Entwicklung von Kohlenstoffdioxid aufhörte, was ca. 24 Stunden erforderte. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und das Lösungsmittel

unter vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückbleibende Oel wurde destilliert (Vakuum), wobei 79,6 g (68% Ausbeute) 2-(2-Cyanoäthyliden)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en anfielen.

Sdp. 76-78°C/1 mm Hg;

- 5 IR 3060, 2260, 1420, 1330, 915, 840, 755, 720;
NMR 1,3-2,5 (4H, m), 2,9-3,4 (4H, m), 5,0-5,5 (1H, m),
5,9-6,2 (2H, m);
MS 145.

Anal. C₁₀H₁₁N ber.: C 82,72; H 7,64; N 9,65.

- 10 gef.: C 82,77; H 7,70; N 9,57.

Beispiel 3

2-(2-Cyano-1-methyläthyliden)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en

- Eine Lösung von 100 g (0,72 Mol) 2-Acetyl-5-norbornen, (Aldrich Chemical Co.), 65 g (0,76 Mol) Cyanessigsäure,
15 2 ml Ammoniumhydroxid (58%), 132 ml Dimethylformamid und 170 ml Benzol wurden auf Rückflusstemperatur erhitzt und das Wasser mittels Dean-Stark-Falle abdestilliert. Es wurde so lange erhitzt, bis die Entwicklung von Kohlenstoffdioxid aufhörte, was ca. 24
20 Stunden erforderte. Nach beendigter Reaktion wurde das Gemisch gekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückbleibende Oel wurde unter Vakuum destilliert, wobei 36 g (31%) 2-(2-Cyano-1-methyläthyliden)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en vom Sdp. 73-
25 84°C/1 mm Hg anfielen.
IR 3060, 2255, 2225, 1450, 1420, 1330, 905, 730, 715;
NMR 1,2-2,2 (m), 2,7-3,4 (m), 5,0-6,1 (m, Vinyl H);
MS 159.

Anal. C₁₁H₁₃N ber.: C 82,97; H 8,23; N 8,80.

- 30 gef.: C 82,31; H 8,40; N 8,78.

Beispiel 42-(2-Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan

Ein Gemisch von 97 g (0,7 Mol) 2-Formyl-3-methyl-
bicyclo[2.2.1]heptan, 65 g (0,76 Mol) Cyanessigsäure,
5 2 ml Ammoniumhydroxid (58%), 132 ml Dimethylformamid und
170 ml Benzol wurden unter Rückflusstemperatur erhitzt,
wobei das gebildete Wasser mittels Dean-Stark-Falle ab-
getrennt wurde. Es wurde so lange erhitzt,
bis die Entwicklung von Kohlendioxidgas aufhörte, was
10 ca. 24 Stunden erforderte. Nach Beendigung dieser
Reaktion wurde gekühlt und das Lösungsmittel unter ver-
mindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde
destilliert (Vakuum), wobei 87 g (77% Ausbeute) 2-(2-
Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan anfielen:
15 Sdp. 72-85°C/ 1 mm Hg;
IR 2940, 2870, 2220, 1610, 1450, 1380, 830, 740;
NMR 0,9-1,1 (3H, m), 1,2-2,8 (9H, m), 2,85-3,2 (2H, m),
4,8-5,4 (1H, m);
MS 161.

20

Beispiel 52-(2-Cyanoäthyliden)bicyclo[2.2.1]heptan

Eine Lösung von 95 g (0,77 Mol) 2-Formyl-bicyclo-
[2.2.1]heptan, 65 g (0,76 Mol) Cyanessigsäure, 2 ml
Ammoniumhydroxid (58%), 132 ml Dimethylformamid und 170 ml
25 Benzol wurden unter Rückflusstemperatur und Rühren
erhitzt und das gebildete Wasser mittels Dean-Stark-Falle
entfernt. Es wurde so lange erhitzt,
bis die Entwicklung von Wasserstoffdioxid aufhörte, was
nach ca. 24 Stunden der Fall war. Nach beendigter Reaktion wurde
30 gekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck
entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde unter Vakuum des-
tilliert, wobei 88 g (79% Ausbeute) von 2-(2-Cyano-
äthyliden)-bicyclo[2.2.1]heptan anfielen.

Sdp. 72-80°C/1 mm Hg;
IR 2960, 2870, 2260, 1685, 1450, 1420, 1305, 920;
NMR 1,15-2,8 (10H, m), 2,96 (2H, m), 4,9-5,4 (1H, m);
MS 147.

5

Beispiel 6

2-(2-Cyanoäthyl)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan

- a) Ein Gemisch von 10 g (0,062 Mol) 2-(2-Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan, 10 ml Alkohol und 0,1 g Palladium, aufgebracht auf Aktivkohle (5%), wurde
10 unter einem Wasserstoffdruck von 50 psi (1 psi = 0,068 atm.) solange hydriert, bis ein Äquivalent Wasserstoff absorbiert war. Das Gemisch wurde hierauf filtriert und unter vermindertem Druck konzentriert. Das zurückbleibende Öl wurde unter Vakuum destilliert, wobei 9,6 g
15 (89% Ausbeute) 2-(2-Cyanoäthyl)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan anfielen; Sdp. 55-57°C/0,5 mm Hg;
IR 2940, 2870, 2250, 1700, 1460, 1430, 1380;
NMR 0,95, 1,1 (3H, s), 1,2-2,5 (14H, m);
MS 163.
- 20 b) Das 2-(2-Cyanoäthyliden)bicyclo[2.2.1]heptan (siehe Beispiel 5) kann auf analoge Weise zum 2-(2-Cyanoäthyl)bicyclo[2.2.1]heptan vom Sdp. 80-85°C/1 mm Hg reduziert werden.

Beispiel 7

25 Verwendung der neuen Verbindungen I in Parfümbasen

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können eingesetzt werden, um würzige Noten entweder zu erzeugen oder zu verstärken.

A. Nelkenbase

		<u>Gewichtsteile</u>
	C-11-Aldehyd 10% in Diäthylphthalat	10
	Amylsalicylat	100
5	Baccartol ^R Giv. (Kondensationsprodukt von Citronellöl und Aceton)	50
	Benzylisoeugenol	30
	Zimtalkohol rein	75
	Zimtblätteröl Seychellen	5
10	Copaibaöl	40
	Eugenol USP Extra	50
	p-Isopropylcyclohexanol	100
	Isoeugenol	50
	Methylisoeugenol	20
15	Methylundecylenat	10
	2,6-Dinitro-3-methoxy-4-t-butyltoluol	15
	Muskatnussöl	10
	Phenyläthylalkohol	100
	3,7-Dimethyl-7(6)-octen-1-ol	200
20	Trichlormethyl-phenyl-carbinyl-acetat	30
	7-Acetyl-1,1,4,4-tetramethyl-7-äthyl-1,2,3,4- tetralin	50
	Ylang-Ylang-öl	50
	Verbindung A	<u>5</u>
25	Total	1,000

In obiger Formulierung steht Verbindung A entweder für das geruchlose Diäthylphthalat oder irgendeine Verbindung I der vorliegenden Erfindung.

Bei Vergleich von Verbindung A, und zwar dem 2-(2-Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en, mit
 30 Diäthylphthalat in obiger Formulierung wurde gefunden, dass die Anwesenheit von 2-(2-Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en in dieser Komposition die würzige Note intensiviert, wobei die Kopfnote von fruchtig auf

würzig wechselte, der geruchliche Gesamteindruck war stärker und gleichzeitig abgerundeter. Der allgemeine Eindruck war der einer natürlicheren Nelke.

Alle anderen Verbindungen der vorliegenden Erfindung können auf analoge Weise eingesetzt werden. Es muss nochmals festgehalten werden, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel II intensiver wirken und deshalb den Verbindungen der allgemeinen Formel 3 und 4 vorgezogen werden.

B. Bouquet für Detergentien

Gewichtsteile

10	2,6-Dinitro-3-methoxy-1-methyl-4-t-butylbenzen	4
	β -Naphthyl-methyläther	7
	β -Naphthyl-methylketon	8
	5-t-Butyl-2,4,6-trinitro-meta-xylol	11
	C-8-Aldehyd, 10% in Diäthylphthalat	3
15	C-9-Aldehyd, 10% in Diäthylphthalat	3
	C-10-Aldehyd, 10% in Diäthylphthalat	2
	β -Naphthyl-äthyläther	7
	Amylsalicylat Extra	8
	Acetophenon	4
20	Benzylacetat	45
	Zimtblätteröl Ceylon, redestilliert	50
	Citral	9
	Citronellöl Formosa	5
	Zimtaldehyd	9
25	Zedernblätteröl (synthetisch)	3
	Bromstyrol	3
	Cedrenol	13
	Neroliöl	81
	Petitgrainöl	182
30	Terpinylacetat	135
	Lavandin synthetisch	45
	Geraniol	23
	Phenyl-aethyl-alkohol	24

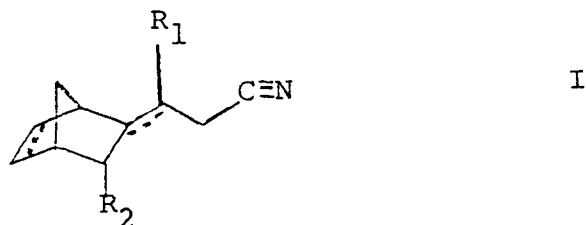
	Geraniumöl Bourbon (synthetisch), Substitut	5
	Sriiköl/Lavendelöl	30
	Styraxharz weiss	7
	Patchouliöl	5
5	Lemongrasöl	51
	Orangenöl terpenfrei	17
	Hydroxycitronellal-Methylanthranilat-Schiffbase	11
	Methylbenzoat	23
10	Dimethyl-benzyl-carbiny-l-acetat	5
	Benzylalkohol	44
	Linalool	12
	Linalylacetat	33
	Phenyl-propyl-aldehyd	1
15	Mellitis No. 3 synthetisch ^R (Givaudan)	5
	Eichenmoos-Resinoid, löslich	1
	Terpineol	65
	Cyste Labdanumharz Absolue, 50% in Diäthyl-phthalat	<u>1</u>
20	Total	1,000

Zugabe von 2-(2-Cyanoäthyliden)-3-methyl-bicyclo-[2.2.1]hept-5-en wirkt sich auf das Gemisch der Aldehyde im vorliegenden Parfümöl vorteilhaft aus, die ganze Komposition wirkt einheitlicher, währenddem die blumige Note beibehalten wird. Mengen von 0,1 bis 1 Gewichtsprozent können hinzu Verwendung finden, wobei 1,0% den optimalen Effekt ergibt. Für spezielle Zwecke können auch höhere Konzentrationen eingesetzt werden.

Die anderen Verbindungen der vorliegenden Erfindung können auf analoge Weise eingesetzt werden.

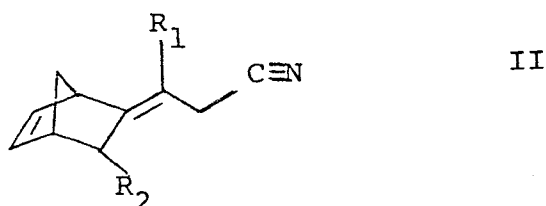
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel



5 worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind
und für Wasserstoff oder Methyl stehen, und
die gestrichelten Linien fakultative Bindungen
darstellen.

2. Verbindungen der Formel



10 worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind,
und Wasserstoff oder Methyl darstellen.

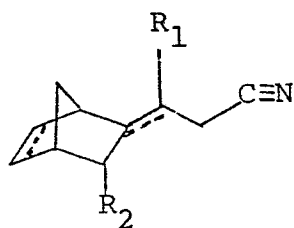
3. 2-(2-Cyanoäthyliden)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en.

4. 2-(2-Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]hept-
5-en.

15 5. 2-(2-Cyano-1-methyläthyliden)-bicyclo[2.2.1]hept-
5-en.

6. Eine Verbindung, ausgewählt unter 2-(2-Cyano-
äthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan, 2-(2-Cyano-
äthyliden)bicyclo[2.2.1]heptan, 2-(2-Cyanoäthyl)-3-
methylbicyclo[2.2.1]heptan und 2-(2-Cyanoäthyl)bicyclo-
20 [2.2.1]heptan.

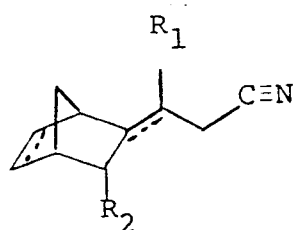
7. Verbindungen der Formel



I

5 worin R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind
und für Wasserstoff oder Methyl stehen, und
die gestrichelten Linien fakultative Bindungen
darstellen,
als Riechstoffe.

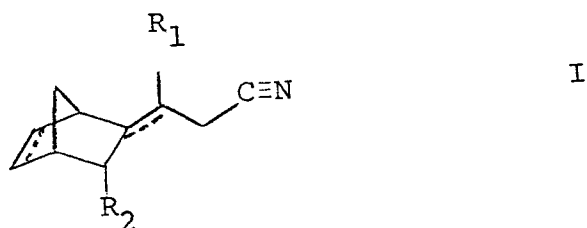
8. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an einer Verbindung der allgemeinen Formel



I

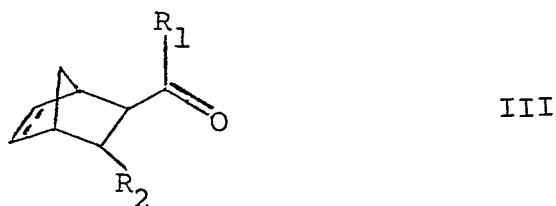
5 worin R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind
und für Wasserstoff oder Methyl stehen, und
die gestrichelten Linien fakultative Bindungen
darstellen.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen
der Formel



5 worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind
und für Wasserstoff oder Methyl stehen, und
die gestrichelten Linien fakultative Bindungen
darstellen,

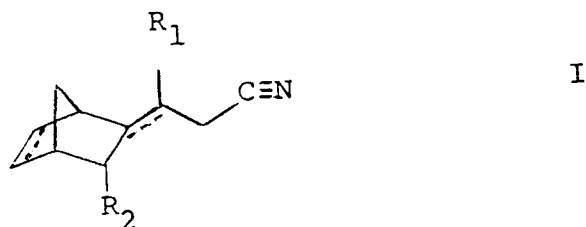
dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung
der Formel



10

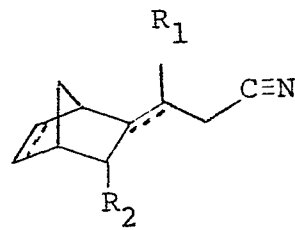
worin R_1 , R_2 und die gestrichelten Linien obige
Bedeutung besitzen,
einer Knoevenagel-Reaktion unterwirft und, gewünschtenfalls,
das primäre Reaktionsprodukt hydriert.

10. Verfahren zur Verbesserung des Geruchs von
Riechstoffkompositionen, dadurch gekennzeichnet,
dass man zu diesem Zweck eine Verbindung der Formel



- 5 worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind
und für Wasserstoff oder Methyl stehen, und
die gestrichelten Linien fakultative Bindungen
darstellen,
verwendet.

11. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen
Formel



I

5 worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind
und für Wasserstoff oder Methyl stehen, und
die gestrichelten Linien fakultative Bindungen
darstellen,
als Riechstoffe.

* * *



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0002743
Nummer der Anmeldung

EP 78 101 703.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P	<u>DE - A - 2 333 265</u> (SOCIETE ANONYME DES ETABLISSEMENTS ROURE-BERTRAND FILS & JUSTIN DUPONT) * Patentansprüche 3 und 4 * --	1,7	C 07 C 121/46 A 61 K 7/46 C 07 C 121/48
	<u>DE - A - 2 302 219</u> (GIVAUDAN) * Patentansprüche 11 und 16 * --	1,7	
	<u>DE - A - 2 656 065</u> (POLAK'S FRUTAL WORKS) * Patentansprüche 1 und 14 * --	1,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²) A 61 K 7/46 C 07 C 121/46 C 07 C 121/48
	<u>DE - A - 2 812 288</u> (POLAK'S FRUTAL WORKS) * Patentansprüche 1 und 25 * ----	1,7	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	03-04-1979	STOOS	