

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**29.04.81**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup> **C 07 C 121/46, A 61 K 7/46,**  
**C 07 C 121/48, C 07 C 121/48**

②① Anmeldenummer: **78101703.3**

②② Anmeldetag: **15.12.78**

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

③⑩ Priorität: **15.12.77 US 860660**

⑦③ Patentinhaber: **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)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**29.04.81 Patentblatt 81/17**

⑧④ 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)**

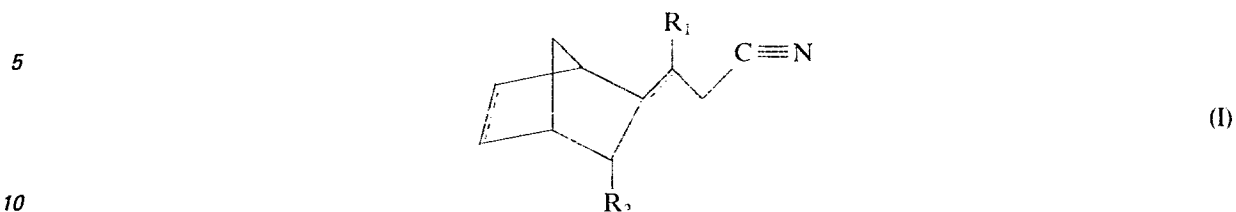
⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**DE-A-2 302 219**  
**DE-A-2 333 265**  
**DE-A-2 656 065**  
**DE-A-2 812 288**

**EP 0 002 743 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

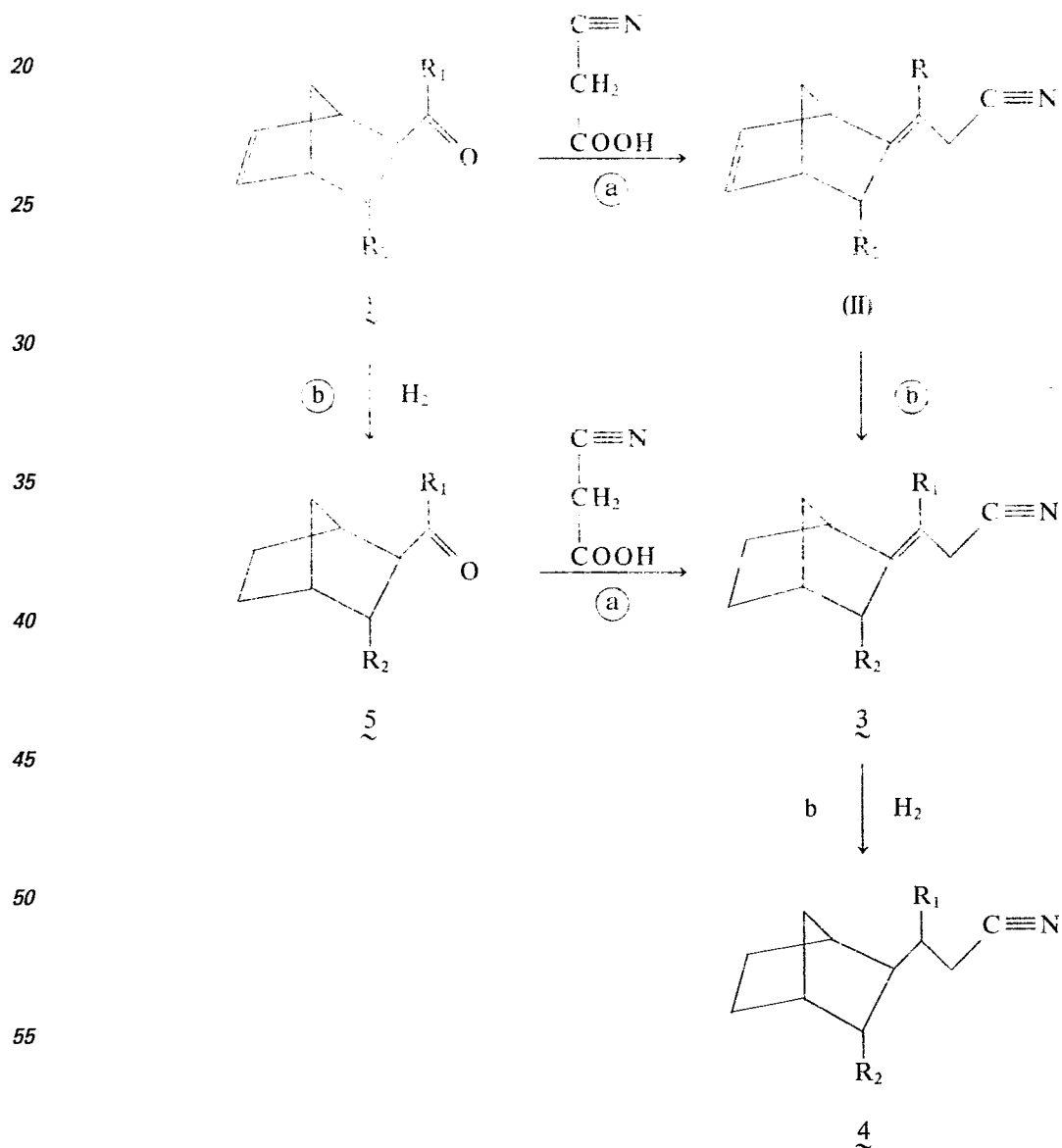
Bicyclo(2.2.1)-hept-5-ene(ane)(I), Verfahren zu deren Herstellung, Verwendung von (I) als  
 Riechstoffe und Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt  
 an den bicyclischen Verbindungen (I)

Die Erfindung betrifft eine neue Klasse von Riechstoffen der allgemeinen Formel



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

15 Die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung weisen würzige, blumige Geruchsnoten auf und stellen 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

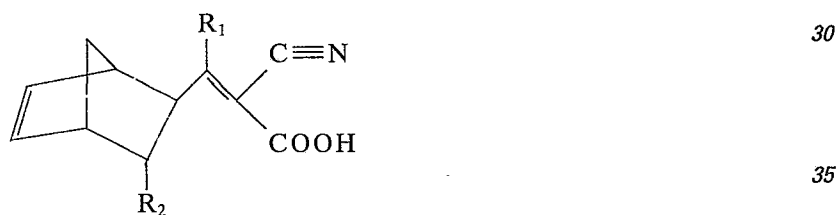


worin  $R_1$ ,  $R_2$  und die gestrichelte Linien obige Bedeutung haben, durch Behandlung mit Cyanessigsäure und Decarboxylierung einer Knoevenagelreaktion unterwirft, und, gewünschtenfalls das primäre Reaktionsprodukt hydriert. Wie aus obigem Schema leicht ersichtlich ist, steht III für die Verbindungen 1 und 5.

Das Ausgangsmaterial 1 stellt das Diels-Alder-Addukt zwischen Cyclopentadien und einem geeigneten Dienophilen dar, wie z. B. Acrolein, Crotonaldehyd, Methylvinylketon 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) und H. O. House, »Modern Synthetic Reactions«, W. A. Benjamin Inc., New York (1965), Seiten 225—229). Irgendeine der bekannten Methoden zur Herstellung  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigter Nitrile mittels Knoevenagelreaktion kann im vorliegenden Fall benützt werden.

Die Knoevenagel-Reaktion verläuft über die Zwischenprodukte der Formel



welche isoliert und hierauf thermisch decarboxyliert werden können. Vorzugsweise werden jedoch obige Zwischenprodukte nicht isoliert, sondern das rohe Reaktionsgemisch decarboxyliert. Während dieses letzten Schrittes wird die olefinische Doppelbindung der Seitenkette in die  $\beta$ ,  $\gamma$ -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  $\rightarrow$  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 Schütteln bei 3,4 Atm (50 psi) 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 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 Wasserstoffmenge abgebrochen wird. Diese Art Reduktion ist dem Fachmann geläufig. Irgendein bekannter dafür geeigneter Hydrierungskatalysator, wie Palladium, Raney-Nickel oder Platinoxid kann verwendet werden. Da wie oben gesagt, die endocyclische olefinische Doppelbindung 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.

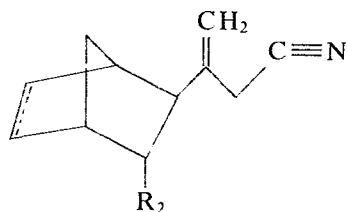
Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung weisen würzige und blumige Geruchsnoten auf und sind wertvolle Komponenten von Riechstoffkompositionen. Solche Verbindungen sind als Komponenten einer Reihe von Riechstoffkompositionen, wie beispielsweise Rose, Jasmin, Veilchen, Nelke, Galbanum, Labdanum, Tabak, Leder, Zimtrinde 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<sub>1</sub> Methyl darstellt, auch einen Gehalt an Verbindungen der Formel

5

10



6

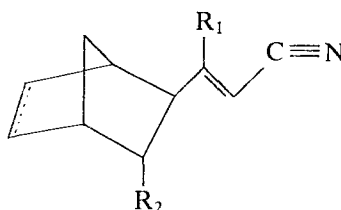
aufweisen werden.

15

Weiter ist anzunehmen, daß unter den Bedingungen der Decarboxylierung, d. h. Anwesenheit einer Base und Hitzeeinwirkung, die  $\beta$ ,  $\gamma$ -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

20

25



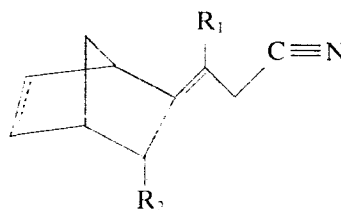
7

30

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

35

40



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

45

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 semihydrierten und hydrierten Verbindungen.

50

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

55

Die Verbindungen können beispielsweise bei der Herstellung von Riechstoffkompositionen, die als Riechstoffbasen zur 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 Gewichtsprozent der Base zum Einsatz gelangen.

Auf analoge Weise können die Basen auch zur Parfümierung von Seifen, Detergentien, Kosmetika etc. eingesetzt werden. Für diese Zwecke ist eine Basenkonzentration von ungefähr 0,5 bis ungefähr 2 Gewichtsprozent am ehesten geeignet.

60

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 Äquivalente oder naheliegende Ausdehnungen, die dem Fachmann bekannt sind, von der vorliegenden Erfindung ebenfalls umfaßt werden sollten.

65

Falls nicht anders angegeben, wurden die IR-Spektren mittels einem Perkin-Elmer 457

Spektrophotometer aufgenommen (Substanz als solche (Film)). Die Absorptionen sind als  $\text{cm}^{-1}$  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 Molekulargewichte wurden mittels eines Perkin-Elmer 270 Massenspektrometers bestimmt. Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden unter Verwendung einer 2%igen Carbowax® 20M Säule [18 Fuß  $\times$  1/8 Inch, wobei 1 Fuß = 30,48 cm und ein Inch = 2,54 cm ist] durchgeführt. 5

## Beispiel 1

## 2-(2-Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en 10

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 beendeter 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. 15 20

Sdp. 70—80° C/1,333 mbar;

$n_D^{20}$  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. 25

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. 30

## Beispiel 2

## 2-(2-Cyanoäthyliden)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en 35

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 Öl wurde destilliert (Vakuum), wobei 79,6 g (68% Ausbeute) 2-(2-Cyanoäthyliden)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en anfielen. 40

Sdp. 76—78° C/1,333 mbar; 45

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. 50

Anal.  $C_{10}H_{11}N$  Ber.: C 82,72, H 7,64, N 9,65;

gef.: C 82,77, H 7,70, N 9,57. 55

## Beispiel 3

## 2-(2-Cyano-1-methyläthyliden)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en 60

Eine Lösung von 100 g (0,72 Mol) 2-Acetyl-5-norbornen, (Aldrich Chemical Co.), 65 g (0,76 Mol) Cyanessigsäure, 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 Stunden erforderte. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch gekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde unter Vakuum destilliert, wobei 36 g (31%) 2-(2-Cyano-1-methyläthyliden)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en vom Sdp. 73—84° C/1,333 mbar anfielen. 65

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.

- 5     Anal.  $C_{11}H_{13}N$  Ber.: C 82,97, H 8,23, N 8,80;  
              gef.: C 82,31, H 8,40, N 8,78.

#### Beispiel 4

10

##### 2-(2-Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan

Ein Gemisch von 97 g (0,7 Mol) 2-Formyl-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan, 65 g (0,76 Mol) Cyanessigsäure, 2 ml Ammoniumhydroxid (58%), 132 ml Dimethylformamid und 170 ml Benzol wurden  
15 unter Rückflußtemperatur erhitzt, wobei das gebildete Wasser mittels Dean-Stark-Falle abgetrennt wurde. Es wurde so lange erhitzt, bis die Entwicklung von Kohlendioxidgas aufhörte, was ca. 24 Stunden erforderte. Nach Beendigung dieser Reaktion wurde gekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde destilliert (Vakuum), wobei 87 g (77% Ausbeute) 2-(2-Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan anfielen:

20

Sdp. 72—85°C/1,333 mbar;

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);  
25 MS 161.

#### Beispiel 5

30

##### 2-(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 Benzol wurden unter Rückfluß-  
35 temperatur 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 gekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde unter Vakuum destilliert, wobei 88 g (79% Ausbeute) von 2-(2-Cyanoäthyliden)-bicyclo[2.2.1]heptan anfielen.

40

Sdp. 72—80°C/1,333 mbar;

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);  
45 MS 147.

#### Beispiel 6

50

##### 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 unter einem Wasserstoffdruck von 3,4 Atm (50 psi) solange hydriert, bis ein Äquivalent Wasserstoff absorbiert  
55 war. Das Gemisch wurde hierauf filtriert und unter vermindertem Druck konzentriert. Das zurückbleibende Öl wurde unter Vakuum destilliert, wobei 9,6 g (89% Ausbeute) 2-(2-Cyanoäthyl)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan anfielen.

Sdp. 55—57°C/0,666 mbar;

60

IR 2940, 2870, 2250, 1700, 1460, 1430, 1380;  
NMR 0,95, 1,1 (3H, s), 1,2—2,5 (14H, m);  
MS 163.

65

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/1,333 mbar reduziert werden.

## Beispiel 7

## Verwendung der Verbindungen I in Parfümbasen

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können eingesetzt werden, um würzige Noten entweder zu erzeugen oder zu verstärken. 5

A. Nelkenbase	Gewichtsteile	
C-11-Aldehyd 10% in Diäthylphthalat	10	10
Amylsalicylat	100	15
Baccartol® Giv. Kondensationsprodukt von Citronellöl und Aceton)	50	
Benzylisoeugenol	30	20
Zimtalkohol rein	75	
Zimtblätteröl Seychellen	5	
Copaibaöl	40	25
Eugenol USP Extra	50	
p-Isopropylcyclohexanol	100	30
Isoeugenol	50	
Methylisoeugenol	20	
Methylundecylenat	10	35
2,6-Dinitro-3-methoxy-4-t-butyltoluol	15	
Muskatnußöl	10	40
Phenyläthylalkohol	100	
3,7-Dimethyl-7(6)-octen-1-ol	200	
Trichlormethyl-phenyl-carbiny-l-acetat	30	45
7-Acetyl-1,1,4,4-tetramethyl-7-äthyl-1,2,3,4-tetralin	50	
Ylang-Ylang-öl	50	50
Verbindung A	5	
Total	1000	

In obiger Formulierung steht Verbindung A entweder für das geruchlose Diäthylphthalat oder irgendeine Verbindung I der vorliegenden Erfindung. 55

Bei Vergleich von Verbindung A, und zwar dem 2-(2-Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en, mit 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 intensivierte, wobei die Kopfnote von fruchtig auf würzig wechselte, der geruchliche Gesamteindruck war stärker und gleichzeitig abgerundeter. Der allgemeine Eindruck war der einer natürlicheren Nelke. 60

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. 65

B. Bouquet für Detergentien	Gewichtsteile
2,6-Dinitro-3-methoxy-1-methyl-4-t-butylbenzen	4
$\beta$ -Naphthyl-methyläther	7
$\beta$ -Naphthyl-methylketon	8
5-t-Butyl-2,4,6-trinitro-meta-xylol	11
C-8-Aldehyd, 10% in Diäthylphthalat	3
C-9-Aldehyd, 10% in Diäthylphthalat	3
C-10-Aldehyd, 10% in Diäthylphthalat	2
$\beta$ -Naphthyl-äthyläther	7
Amylsalicylat Extra	8
Acetophenon	4
Benzylacetat	45
Zimtblätteröl Ceylon, redestilliert	50
Citral	9
Citronellöl Formosa	5
Zimtaldehyd	9
Zedernblätteröl (synthetisch)	3
Bromstyrol	3
Cedrenol	13
Neroliöl	81
Petitgrainöl	182
Terpinylacetat	135
Lavandin synthetisch	45
Geraniol	23
Phenyl-äthyl-alkohol	24
Geraniumöl Bourbon (synthetisch), Substitut	5
Spiköl/Lavendelöl	30
Styraxharz weiß	7
Patchouliöl	5
Lemongrasöl	51
Orangenöl terpenfrei	17



Fortsetzung

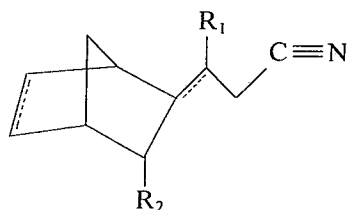
B. Bouquet für Detergentien	Gewichtsteile	
Hydroxycitronellal-Methylantranilat-Schiffbase	11	
Methylbenzoat	23	
Dimethyl-benzyl-carbiny-acetat	5	10
Benzylalkohol	44	
Linalool	12	15
Linalylacetat	33	
Phenyl-propyl-aldehyd	1	
Mellitis No. 3 synthetisch® (Givaudan)	5	20
Eichenmoos-Resinoid, löslich	1	
Terpineol	65	25
Cyste Labdanumharz Absolue, 50% in Diäthylphthalat	1	
Total	1000	30

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, während dem 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

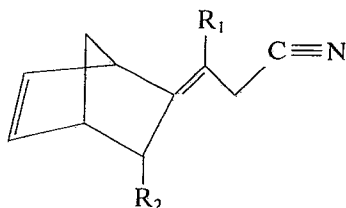
1. Bicyclo[2.2.1]-heptane und Bicyclo[2.2.1]-hept-5-ene der Formel



(I)

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

2. Bicyclo[2.2.1]-hept-5-ene der Formel

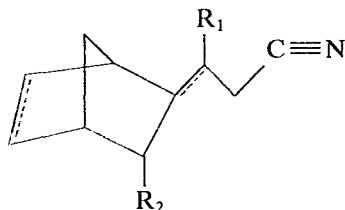


(II)

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.  
 5. 2-(2-Cyano-1-methyläthyliden)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en.  
 6. Eine Verbindung, ausgewählt unter 2-(2-Cyanoäthyliden)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan und  
 5 2-(2-Cyanoäthyliden)bicyclo[2.2.1]heptan.  
 7. Eine Verbindung, ausgewählt unter 2-(2-Cyanoäthyl)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan und 2-(2-Cyanoäthyl)bicyclo[2.2.1]heptan.  
 8. Bicyclo[2.2.1]-heptane und Bicyclo[2.2.1]-hept-5-ene der Formel

10



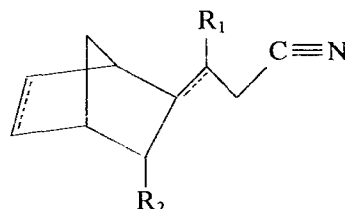
(I)

15

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

9. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Bicyclo[2.2.1]-heptan bzw. Bicyclo[2.2.1]-hept-5-en der allgemeinen Formel

25



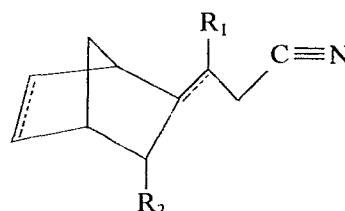
(I)

30

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

10. Verfahren zur Herstellung von Bicyclo[2.2.1]heptanen und Bicyclo[2.2.1]-hept-5-enen der Formel

40

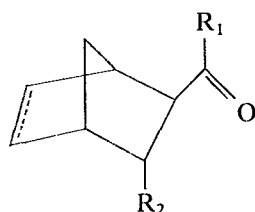


(I)

45

- 50 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

55

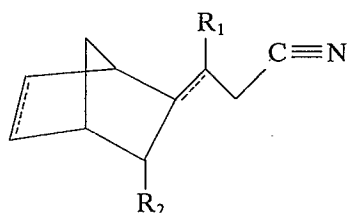


(III)

60

- 65 worin  $R_1$ ,  $R_2$  und die gestrichelten Linien obige Bedeutung besitzen, durch Behandlung mit Cyanessigsäure und Decarboxylierung einer Knoevenagel-Reaktion unterwirft und, gewünschtenfalls das primäre Reaktionsprodukt hydriert.

## 11. Verwendung der Bicyclo[2.2.1]heptane und Bicyclo[2.2.1]-hept-5-ene der allgemeinen Formel

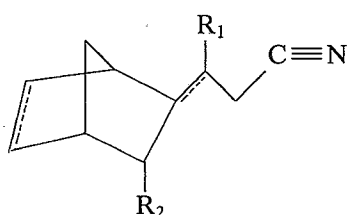


(I)

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.

**Claims**

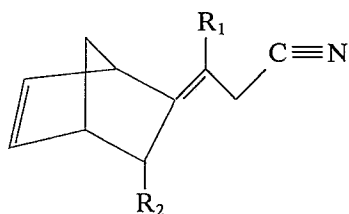
1. Bicyclo[2.2.1]-heptanes and bicyclo[2.2.1]-hept-5-enes of the general formula



(I)

wherein  $R_1$  and  $R_2$  are alike or different and stand for hydrogen or methyl and the dotted lines represent optional bonds.

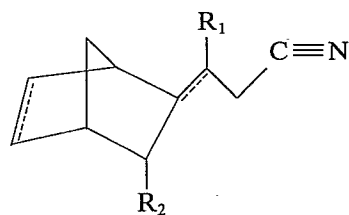
2. Bicyclo[2.2.1]-hept-5-enes of the general formula



(II)

wherein  $R_1$  and  $R_2$  are alike or different and represent hydrogen or methyl.

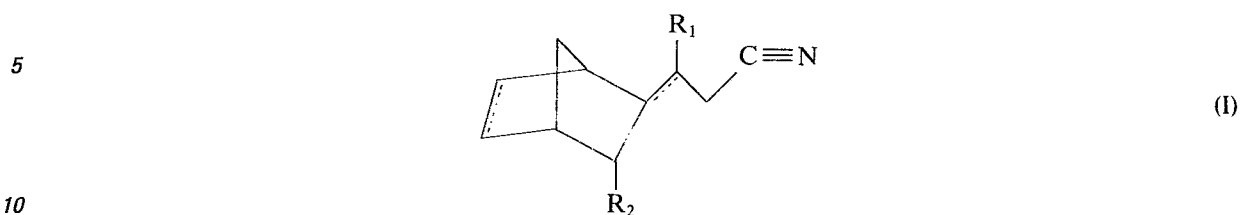
3. 2-(2-Cyanoethylidene)-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene.
4. 2-(2-Cyanoethylidene)-3-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-ene.
5. 2-(2-Cyano-1-methylethylidene)-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene.
6. A compound selected from the group consisting of 2-(2-cyanoethylidene)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptane and 2-(2-cyano-ethylidene)bicyclo[2.2.1]heptane.
7. A compound selected from the group consisting of 2-(2-cyanoethyl)-3-methylbicyclo[2.2.1]heptane and 2-(2-cyanoethyl)bicyclo[2.2.1]heptane.
8. Bicyclo[2.2.1]heptanes and bicyclo[2.2.1]-hept-5-enes of the general formula



(I)

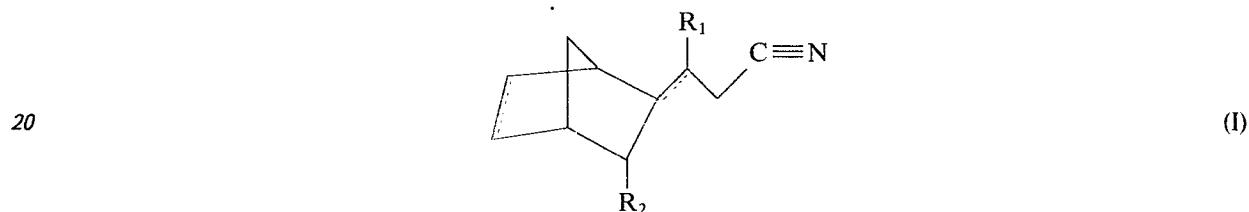
wherein  $R_1$  and  $R_2$  are alike or different and stand for hydrogen or methyl and the dotted lines represent optional bonds, when used as odorants.

9. A fragrance composition, characterized in that it contains a bicyclo[2.2.1]heptane and/or a bicyclo[2.2.1]hept-5-ene of the general formula

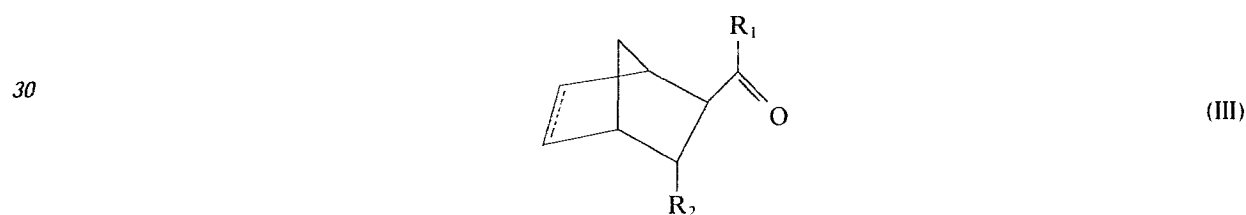


wherein  $R_1$  and  $R_2$  are alike or different and stand for hydrogen or methyl and the dotted lines represent optional bonds.

10. Process for the manufacture of bicyclo[2.2.1]heptanes and bicyclo[2.2.1]-hept-5-enes of the formula

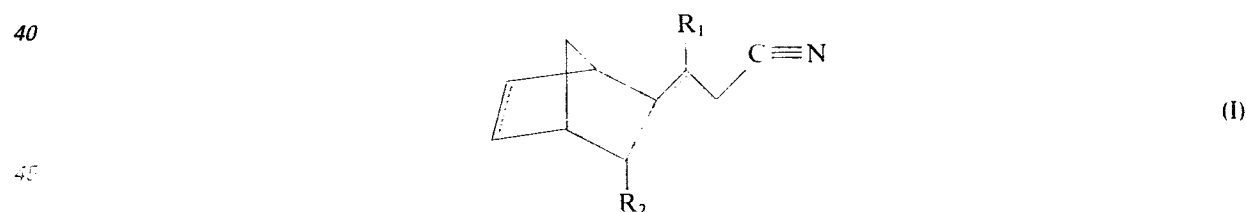


wherein  $R_1$  and  $R_2$  are alike or different and stand for hydrogen or methyl and the dotted lines represent optional bonds, comprising subjecting a compound of formula



wherein  $R_1$ ,  $R_2$  and the dotted line are as above, to a Knoevenagel reaction by treatment with cyanoacetic acid and decarboxylation, and, if desired, hydrogenating the primary reaction product.

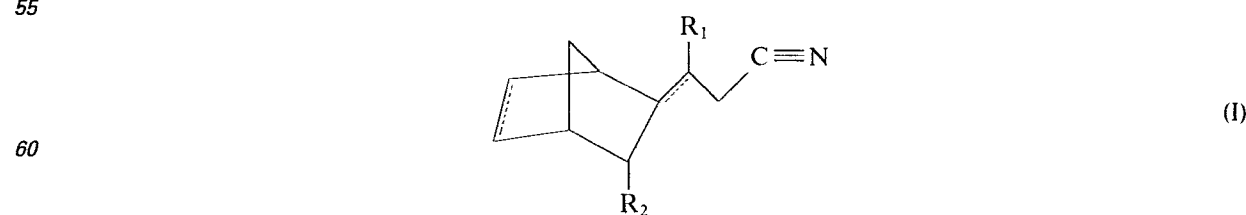
11. The use of the bicyclo[2.2.1]heptanes and bicyclo[2.2.1]-hept-5-enes of general formula



wherein  $R_1$  and  $R_2$  are alike or different and stand for hydrogen or methyl and the dotted lines represent optional bonds, as odorants.

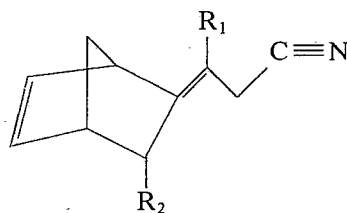
## Revendications

1. Bicyclo[2.2.1]-heptanes et bicyclo[2.2.1]-hept-5-ènes de formule



dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou le groupe méthyle, et les traits interrompus des liaisons facultatives.

## 2. Bicyclo[2.2.1]-hept-5-ènes de formule



(II)

5

10

dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou le groupe méthyle.

3. 2-(2-cyanéthylidène)-bicyclo[2.2.1]hept-5-ène.

4. 2-(2-cyanéthylidène)-3-méthylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène.

5. 2-(2-cyano-1-méthyléthylidène)-bicyclo[2.2.1]hept-5-ène.

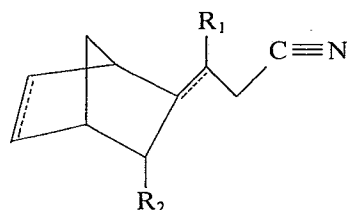
6. Un composé choisi parmi le 2-(2-cyanéthylidène)-3-méthylbicyclo[2.2.1]heptane et le 2-(2-cyanéthylidène)-bicyclo[2.2.1]heptane.

15

7. Un composé choisi parmi le 2-(2-cyanéthyl)-3-méthylbicyclo[2.2.1]heptane et le 2-(2-cyanéthyl)-bicyclo[2.2.1]heptane.

8. Bicyclo[2.2.1]heptanes et bicyclo[2.2.1]hept-5-ènes de formule

20



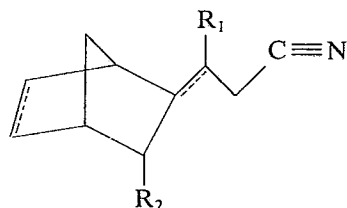
(I)

25

dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou le groupe méthyle, et les traits interrompus des liaisons facultatives, en tant que substances odoriférantes.

30

9. Composition de parfum caractérisée en ce qu'elle contient un bicyclo[2.2.1]heptane et/ou un bicyclo[2.2.1]hept-5-ène de formule générale



(I)

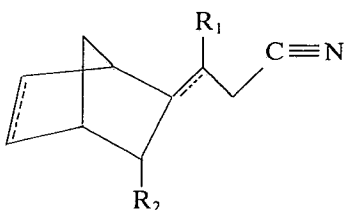
35

40

dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou le groupe méthyle, et les traits interrompus des liaisons facultatives.

10. Procédé de préparation des bicyclo[2.2.1]heptanes et bicyclo[2.2.1]hept-5-ènes de formule

45

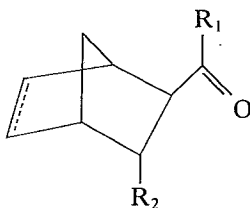


(I)

50

dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou le groupe méthyle, et les traits interrompus des liaisons facultatives, caractérisé en ce que l'on soumet un composé de formule

55



(III)

60

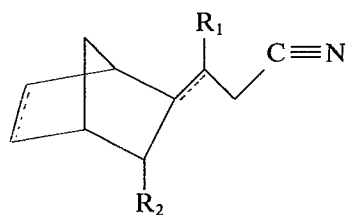
dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  et les traits interrompus ont les significations indiquées ci-dessus, à une réaction

65

de Knoevenagel par traitement à l'aide d'acide cyanacétique et décarboxylation après quoi, si on le désire, on hydrogène le produit de réaction primaire.

11. Utilisation des bicyclo[2.2.1]heptanes et bicyclo[2.2.1]-hept-5-ènes de formule générale

5



(I)

10

dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou le groupe méthyle et les traits interrompus des liaisons facultatives, en tant que substances odoriférantes.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65