

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 021 100
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 80102995.0

⑱ Anmeldetag: 29.05.80

⑤ Int. Cl.³: **A 61 K 7/46**, A 23 L 1/235,
C 07 C 69/75, C 07 C 69/587,
C 07 C 67/333

③ Priorität: 13.06.79 CH 5527/79
24.04.80 CH 3163/80

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.01.81
Patentblatt 81/1

⑧ Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

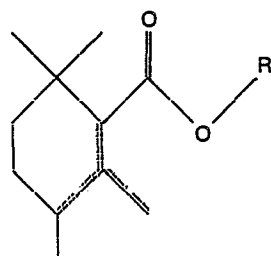
⑦ Anmelder: **L. GIVAUDAN & CIE Société Anonyme**,
CH-1214 Vernier-Genève (CH)

⑦ Erfinder: **Schenk, Hanspeter, Dr.**, 3 Mettelacher,
CH-8126 Zumikon (CH)

⑦ Vertreter: **Urech, Peter, Dr., et al**,
Grenzacherstrasse 124, Postfach 601, CH-4002 Basel
(CH)

⑤ Als Einzelverbindungen (I) oder in Form von Gemischen mit (IV) vorliegende Cyclohexenderivate, Verfahren und Ausgangsstoffe (II) zu deren Herstellung, Verwendung von (I) bzw. (I+IV) als Riech- und/oder Geschmackstoffe und Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt an (I) bzw. (I+IV).

⑦ Die Erfindung betrifft neue Riech- und/oder Geschmackstoffe, nämlich Verbindungen der allgemeinen Formel



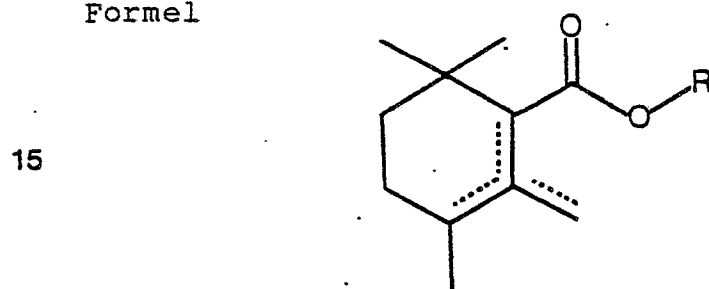
worin R C₁₋₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl bedeutet und eine der drei gestrichelt gezeichneten Linien eine zusätzliche Bindung darstellt.

Die Erfindung betrifft auch neue Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt an Verbindungen I, ein Verfahren und Mittel zur Herstellung der Verbindungen I und die Verwendung von Verbindungen I als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

EP 0 021 100 A1

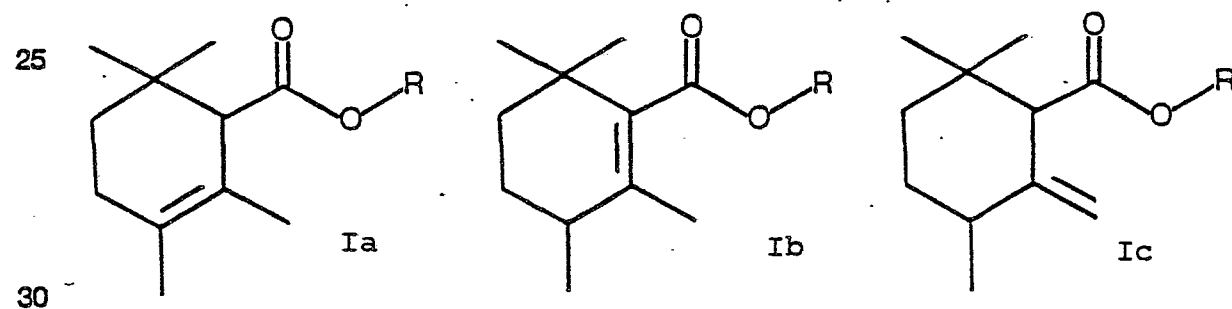
5 Als Einzelverbindungen (I) oder in Form von Gemischen mit (IV) vorliegende Cyclohexenderivate, Verfahren und Ausgangsstoffe (II) zu deren Herstellung, Verwendung von (I) bzw. (I+IV) als Riech-und/oder Geschmackstoffe und Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt an (I) bzw. (I+IV).

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



20 worin R C₁₋₄-Alkyl oder C₂₋₄-Alkenyl bedeutet und eine der drei gestrichelt gezeichneten Linien eine zusätzliche Bindung darstellt.

Die Formel soll demgemäss die Ester der Formeln

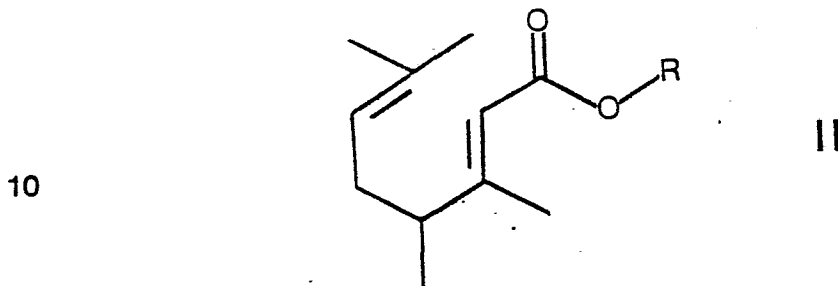


worin R obige Bedeutung besitzt, umfassen.

Die Reste R können geradkettig oder verzweigt sein.
35 Bevorzugt sind Aethyl, iso-Butyl und Allyl.

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

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man
5 einen Ester der Formel



15 worin R C₁₋₄-Alkyl oder C₂₋₄-Alkenyl bedeutet,
cyclisiert.

Die Herstellung der Ester I kann nach den bekannten Methoden der Herstellung von Cyclogeranoylederivaten erfolgen.

20

Geeignete Cyclisierungsmittel sind anorganische und organische Protonsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Ameisensäure, Essigsäure, etc., oder Lewissäuren wie BF₃, SnCl₄, ZnCl₂, etc.

25

Die Cyclisierung kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind inerte Lösungsmittel wie Hexan, Benzol, Nitromethan, etc.. Die Temperatur ist nicht kritisch (Raumtemperatur, oder höhere
30 oder niedrigere Temperaturen).

35

Die Darstellung der neuen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung bildenden, organoleptisch aktiven Ester II erfolgt zweckmässigerweise aus dem bekannten 3,6-Dimethyl-5-hepten-2-on. Dabei kann man
5 beispielsweise nach Horner-Wittig (Wadsworth-/Emmons-Modifikation, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1733 [1961]) arbeiten: in Anwesenheit eines Alkalihydrides oder Alkalialkoholates als Base wird das Keton mit einem C_{1-4} -Carbalkoxy-methylen-diäthylphosphonat umgesetzt.

10 Man arbeitet zweckmässigerweise in einem aprotischen Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Dimethoxyäthan, etc. Die Reaktionstemperatur ist nicht kritisch. Bevorzugt ist der Temperaturbereich von ca. 40-60°,
15 doch kann auch bei tieferer oder höherer Temperatur gearbeitet werden.

Ein anfallender Methyl- bzw. Äthylester der Formel II kann gegebenenfalls auf übliche Weise umgeestert werden, z.B. durch Erhitzen mit einem höheren Alkohol, z.B. Isobutanol, zweckmässigerweise unter
20 alkalischen Bedingungen, wobei das gebildete Methanol bzw. Äthanol aus dem Reaktionsgemisch laufend abdestilliert werden kann.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren fällt I als Isomerengemisch von Ia, Ib und Ic an.

25 Die Trennung der Isomerengemische (in denen Ia stark überwiegt) kann, falls erwünscht, auf übliche Weise, z.B. mittels präparativer Gaschromatographie erfolgen. Die Isomeren von I unterscheiden
30 sich in ihren organoleptischen Eigenschaften nicht grundlegend, sodass aus wirtschaftlichen Gründen insbesondere das Isomerengemisch verwendet werden kann.

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

Die Erfindung betrifft demgemäss auch die Verwendung der Verbindungen I als Riech- und/oder Geschmackstoffe

Die Verbindungen der Formel I eignen sich aufgrund ihrer natürlichen Geruchsnoten insbesondere zur Modifizierung von bekannten Kompositionen, in denen z.B. die Citrusnoten verstärkt zum Ausdruck kommen sollen (z.B. für Cologne-Typen u.ä., Extraits), des weiteren aber auch von blumigen, insbesondere Rosenkompositionen, wo u.a. die Verwendung von Verbindungen der Formel I zu einer Verdeutlichung des Moschus-Effektes führt (Extrait-Typen, Komposition der femininen Richtung) sowie von Holzkompositionen, wo der Zusatz der neuen Verbindungen I die gesuchten, teuren Sandelnoten unterstreicht (Extraits-Typen allgemeiner Richtung).

Fruchtbasen, z.B. des Typs Aprikose mit einem Gehalt an I wirken voller, süsser und besitzen eine ausgeprägte Konfitürennote.

Der 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester z.B. zeichnet sich durch kräftige, blumig-würzige sowie holzige Noten von grosser Strahlungskraft aus. Erwähnenswert sind ferner die fruchtig-süssen, leicht pudrigen Nebennoten dieser Verbindung.

Diese bevorzugte Verbindung unterscheidet sich demgemäss organoleptisch in eindeutiger und überraschender Weise von der strukturell naheliegenden bekannten Verbindung, dem 2,5,6,6-Tetramethyl-cyclohex-2-en-1-carbonsäureäthylester (H. Favre u. H. Schinz, Helv. 35, 1627 (1952), welcher Ester lediglich muffige und erdige Geruchsnoten aufweist.

Die Ester I verbinden sich mit zahlreichen bekannten Riechstoffingredienten natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wobei die Palette der natürlichen Rohstoffe sowohl leicht- als auch mittel- und schwerflüchtige Komponenten, und diejenige der Synthetika

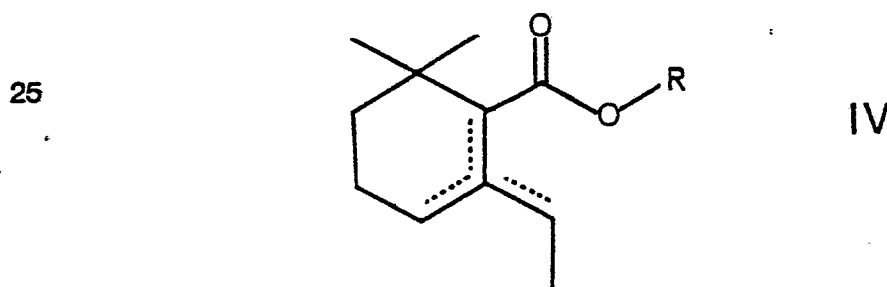
Vertreter aus praktisch allen Stoffklassen umfassen kann, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

- Naturprodukte, wie Baummoos-Absolue, Basilikumöl, Bergamottöl, acetyliertes Cedernholzöl (z.B. Vertofix® IFF bzw. Cedartone® Givaudan), Eichenmoos, Galbanumöl, Geraniumöl, Jasmin Absolue und seine Substitute, Lavendelöl, Lavandinöl, Mastix-Absolue, Neroliöl, Patchouliöl, Petitgrainöl Paraguay, Sandelholzöl, Vetiveröl, Ylang-Ylang-Oel, Zitronenöl, Wermutöl,
- Alkohole, wie Linalool, Citronellol, Geraniol, natürliches Rhodinol, α -Terpineol, Phenyläthylalkohol, Phenylpropylalkohol, Zimtalkohol,
- 15 - Aldehyde, wie 3,5-Dimethyl-cyclohex-3-en-carboxaldehyd, Decanal, Methylnonylacetaldehyd, Hydroxycitronellal, α -Hexylzimtaldehyd, Cyclamenaldehyd, p-tert. Butyl- α -methyl-dihydro-zimt-aldehyd (z.B. Lilial® Givaudan), Citral,
- 20 - Ketone, wie α -Jonon, Acetylcedren, p-Methylacetophenon, Methyljonone,
- Ester, wie Cedrylacetat, cis-3-Hexenylacetat, cis-3-Hexenylbenzoat, Aethylacetoacetat, Linalylacetat, Geranylacetat, Terpenylacetat, Phenyläthylacetat, Styrallylacetat, p-tert. Butylcyclohexylacetat, 4[4-Methyl-3-pentenyl-]-cyclohex-3-en-1-yl-carbinylacetat (z.B. Myraldylacetat® Givaudan), Cinnamylformiat, Benzylacetat, Benzylsalicylat, Amylsalicylat, Methyl-dihydrojasmonat,
- 25
- 30 - Lactone, wie γ -Undecalacton, Cumarin,

- verschiedene weitere, in der Parfümerie oft benützten
Komponenten wie Moschus-Verbindungen (Ambrette-, Keton-
moschus, 12-Oxa-hexadecanolid (z.B. Musk 174[®] Naarden),
1,1-Dimethyl-4-acetyl-6-tert.butylindan, Indol), p-Men-
5 than-8-thiol-3-on, Eugenol, Acetaldehyd-propylphenyl-
äthylacetal, Methyl-1-methyl-cyclododecyläther (z.B.
Madrox[®] Givaudan).

Als Geschmackstoffe können die Verbindungen I bei-
10 spielsweise zur Erzeugung bzw. Verbesserung, Verstärkung,
Steigerung oder Modifizierung von Fruchtaromen verschieden-
ster Art, z.B. Himbeer- oder Aprikosenaromen verwendet wer-
den. Ueberraschenderweise kann z.B. in Traubenaromen die
für frische Trauben charakteristische Note vorteilhaft
15 hervorgehoben werden. Als Anwendungsgebiet dieser Aromen
kommen Nahrungsmittel (Joghurt, Süßwaren etc.), Genuss-
mittel (Tee, Tabak etc.) und Getränke (Limonade etc.) in
Frage.

20 Als besonders überraschend und wertvoll hat sich
schliesslich die Tatsache erwiesen, dass die Ester I in
Kombination mit einem Ester oder Estergemisch



30 worin R obige Bedeutung besitzt und eine der drei
gestrichelt gezeichneten Bindungen eine zusätzliche
Bindung darstellt,
insbesondere I, worin R = Aethyl (= Verbindungen I') in
35 Kombination mit dem 2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-
carbonsäureäthylester (siehe z.B. DT-OS 2644762) über-
raschende Geruchsqualitäten, nämlich solche von grosser

Natürlichkeit und Strahlungskraft besitzen. Diese Gemische stellen deshalb einen weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung dar.

5 Die Bedeutung der neuen Gemische liegt in erster Linie in deren vielfältiger Anwendung. Interessante Effekte werden insbesondere in blumigen Basen - speziell vom Typ Rose -, in Grünbasen und Fruchtbasen sowie in Kompositionen vom Typ Eau de Cologne erzielt.

10

Die neuen Gemische sind ebenfalls vorzüglich geeignet zur Verwendung in Fruchtaromen verschiedenster Art, insbesondere aber auch zur Aromatisierung von Tabak.

15 Das Verhältnis von I zu IV kann in weiten Bereichen variiert werden, z.B. 90:10 bis 10:90 betragen. Bevorzugt sind der Bereich von 10:90 bis 30:70.

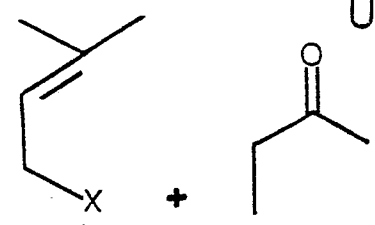
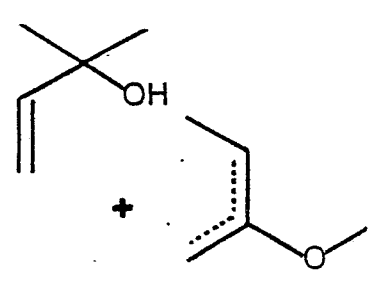
20 Die (Extrem)-Werte lassen sich insbesondere durch entsprechende Wahl der Synthese des Ausgangsmaterials leicht einstellen, wie gemäss untenstehendem Formelschema leicht ersichtlich:

25

30

35

5

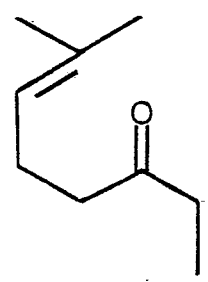
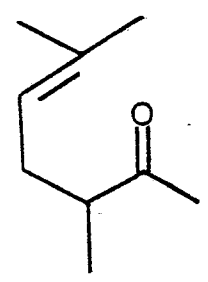


X = Halogen

Route A

Route B

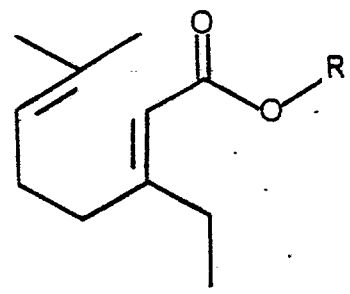
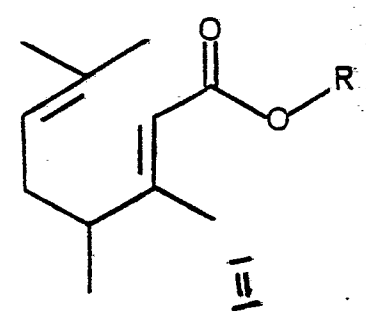
10



15

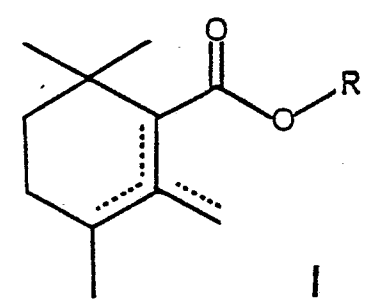
+

20

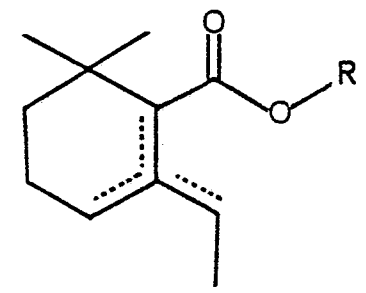


25

30



I



IV

Route A : ca 25% I

ca 75% IV

Route B : ca 85% I

ca 15% IV

35

Beide Routen zur Herstellung des 3,6-Dimethyl-5-hepten-2-on/7-Methyl-6-octen-3-on-Gemischs sind aus der Literatur bekannt (siehe z.B. Belg. Patentschrift 634,738 für Route A bzw. H.O.House, Modern Synthetic Reactions, W.A.

- 5 Benjamin Inc., New York 1972 und J.U. Nef, Ann. 310, 318 (1900) für Route B).

I und IV fallen hierauf als Isomerengemische, in denen die α -Form stark überwiegt, an.

10

- Die Verbindungen der Formel I (bzw. die Gemische I + IV) lassen sich in weiten Grenzen einsetzen, die beispielsweise von 0,1 (Detergentien) -30°/o (alkoholische Lösungen) in Kompositionen reichen können, ohne dass diese Werte jedoch Grenzwerte darstellen sollen, da der erfahrene Parfümeur auch mit noch geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder aber mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann. Die bevorzugten Konzentrationen bewegen sich zwischen 0,5 und 25°/o. Die mit I hergestellten Kompositionen lassen sich für alle Arten von parfümierten Verbrauchsgütern einsetzen (Eaux de Cologne, Eaux de Toilette, Extraits, Lotionen, Crèmes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Zahnpasten, Mundwässer, Desodorantien, Detergentien, Tabak, etc.).
- 15
20
25

- Die Verbindungen I (bzw. die Gemische I + IV) können demgemäss bei der Herstellung von Kompositionen und - wie obige Zusammenstellung zeigt - unter Verwendung einer breiten Palette bekannter Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische verwendet werden. Bei der Herstellung solcher Kompositionen können die oben angeführten bekannten Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische nach (dem Parfümeur bekannter) Art und Weise verwendet werden, wie z.B. W.A. Poucher, Perfumes, Cosmetics, Soaps 2, 7. Auflage, Chapman und Hall, London 1974 hervorgehend.
- 30
35

Die ausgeprägten geschmacklichen Qualitäten der Verbindungen I (bzw. der Gemische I + IV) ermöglichen die Verwendung als Aromastoffe in geringen Konzentrationen. Eine geeignete Dosierung umfasst beispielsweise den Bereich von 0,01 ppm - 100 ppm, vorzugsweise den Bereich von 0,01 ppm - 20 ppm im Fertigprodukt, d.h. dem aromatisierten Nahrungsmittel, Genussmittel oder Getränk.

Bei der Aromatisierung von beispielsweise Tabak kann die Dosierung jedoch auch höher liegen und einen grösseren Bereich umfassen, beispielsweise den Bereich von 1 bis 1000 ppm, vorzugsweise 50 - 500 ppm.

Die Verbindungen können auf übliche Weise mit den für 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 enthalten beispielsweise etwa 0,1 - 10, insbesondere 0,5 - 3 Gew.%. Sie können nach an 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 enthalten oder können der einschlägigen Literatur entnommen werden, siehe z.B. J. Merory, 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.

Für die Herstellung der üblichen Gebrauchsformen kommen beispielsweise folgende Trägermaterialien, Verdickungsmittel, Geschmacksstoffverbesserer, Gewürze und Hilfsingredientien, etc. in Frage:

5

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

15

20

25

30

35

Beispiel 1

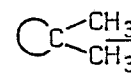
228 ml Ameisensäure werden auf 0-5°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 12 ml konz. Schwefelsäure zugegeben und anschliessend wird das Gemisch 1 Stunde gerührt. Zu diesem erhaltenen Säuregemisch werden bei +5°C 24 g (0.114 Mol) c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäureäthylester vorsichtig zugetropft. Nach beendeter Zugabe lässt man das Gemisch Zimmertemperatur annehmen und rührt es bei dieser Temperatur 1 Stunde weiter. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen und 3mal mit Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanlösungen werden mit Wasser (1mal), mit Natriumbicarbonatlösung (2mal) und schliesslich mit Wasser (2mal) neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt (22.5 g) wird im Hochvakuum an einer 10 cm Widmer-Kolonne fraktioniert destilliert. Man erhält 17 g (70.8%) 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester vom Sdp. 55°C/0.07 mm Hg; n_D^{20} : 1.4640. Aus dem Gaschromatogramm (Glas- kapillarsäule 50 m, UCON HB 5100, 110°, isothermal, Trägergas Helium 2,0 ml/Min) ergibt sich folgende Produktzusammensetzung: ca 89,5% 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester (relative Retention 1,00), ca. 9,5% 2-Methylen-3,6,6-trimethyl cyclohexan-1-carbonsäureäthylester (cis/trans-Isomere, relative Retention 1,01 und 1.06), ca. 0.5% 2,3,6,6-Tetramethyl-1-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester (relative Retention 1,12).

Spektrale Daten des Hauptproduktes:

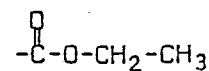
IR (liq): Bande bei 1735 cm^{-1} (C=O, Ester)

NMR (CHCl_3):

0.9 s (6H)



1.26 t/7 (3H)



0021100

1.60 m (6H) $=\text{C}_2-\text{CH}_3$ und $=\text{C}_3-\text{CH}_3$

1.95 m (2H) $\text{---}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$

2.57 s (1H) $\text{---}\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{}$

4.15 q/7 (2H) $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

5 MS: 210(M, 11), 137(100), 136(42), 95(24), 121(22)
und 81(10).

Der als Ausgangsmaterial verwendete c,t-3,4,7,-
Trimethyl-2,6-octadiensäureäthylester kann wie folgt
erhalten werden:

- 10 Zu einer gekühlten Lösung von 5.8 g (0.252 gAtom)
Natrium in 130 ml absoluten Aethanol wird bei einer
Temperatur von 5-10°C eine Lösung von 30 g (0.214 Mol)
3,6-Dimethyl-5-hepten-2-on und 62.4 g (0.278 Mol)
Phosphonoessigsäuretriäthylester in 130 ml absolutem
- 15 Toluol getropft. Anschliessend lässt man das Reak-
tionsgemisch Raumtemperatur annehmen und über Nacht
ausreagieren. Das Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser
gegossen und 3mal mit Hexan extrahiert. Die vereinigten
Hexanlösungen werden mit Kochsalzlösung neutralgewaschen,
- 20 über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das
Rohprodukt (43 g) wird im Hochvakuum über eine 10 cm
Widmer-Kolonne fraktioniert destilliert. Man erhält
28.9 g (64.30/o) c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-
octadiensäureäthylester vom Sdp. 67-72°C/0.035 mm Hg;
- 25 n_D^{20} : 1.4690.

Beispiel 2

Nach dem Verfahren des Beispiels 1 werden in analoger Weise aus 90 g eines Estergemisches, bestehend aus 75°/o c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäureäthylester und 25°/o c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäureäthylester 88.7 g Rohprodukt erhalten. Nach fraktionierter Destillation im Wasserstrahlvakuum an einer 10 cm Widmer-Kolonne erhält man 74.4 g (82.7°/o d.Th.) eines Gemisches bestehend aus 75°/o 2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester und 25°/o 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester vom Sdp. 102°C/6 mm Hg; n_D^{20} : 1.4626.

Beispiel 3

Nach dem Verfahren des Beispiels 1 werden in analoger Weise aus 71 g eines Estergemisches bestehend aus 80°/o c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäureäthylester und 20°/o c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäureäthylester 66.5 g Rohprodukt erhalten. Nach fraktionierter Destillation im Hochvakuum an einer 20 cm Widmer-Kolonne erhält man 59.6 g (83.9°/o d. Th.) eines Gemisches, bestehend aus 80°/o 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester und 20°/o 2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester vom Sdp. 64-66°C/0.01 mm Hg; n_D^{20} : 1.4610.

Beispiel 4

204 ml Ameisensäure werden auf 0-5°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 11 ml konz. Schwefelsäure zuge-
 5 geben und das Gemisch wird 1 Stunde gerührt. Bei der-
 selben Temperatur werden 20 g (0,102 Mol) eines Gemischs,
 bestehend aus 77,1% c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadien-
 säuremethylester und 22,4% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octa-
 dien-säuremethylester zugetropft. Man lässt das Gemisch
 10 Zimmertemperatur annehmen und eine Stunde ausreagieren.
 Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen und dreimal mit
 Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanlösungen werden mit
 Wasser (1x), mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung (2x)
 und schliesslich mit Wasser (2x) neutralgewaschen, über Na-
 15 triumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt
 (19,5 g) wird im Hochvakuum an einer 15 cm Widmer-Kolonne
 fraktioniert destilliert. Man erhält 15,5 g (77,5%) eines
 Gemischs vom Sdp. 38-41°C/0,05 mmHg; n_D^{20} : 1,4650. Aus dem
 Gaschromatogramm (Glaskapillarsäule 50 m x 0,3 mm i.D. mit
 20 Ucon HB 5100, 70-185°C mit 3.0°C/Min., Heliumflow 2,5 ml/
 Min.) ergibt sich folgende Produktzusammensetzung: 20,2%
 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäuremethylester
 und 73,4% 2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäure-
 methylester, enthaltend eine geringe Menge c,t-2-Aethyliden-
 25 6,6-dimethyl-cyclohexan-1-carbonsäuremethylester.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Estergemisch, be-
 stehend aus 77,1% c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäure-
 methylester und 22,4% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadien-
 30 säuremethylester kann wie folgt erhalten werden:

Zu einer auf 5°C gekühlten Lösung von 9,7 g (0,422
 Mol) Natrium in 220 ml absolutem Methanol wird während
 1 Stunde bei dieser Temperatur eine Lösung von 85 g
 35 (0,467 Mol) Phosphonoessigsäuretrimethylester und 50 g
 (0,357 Mol) eines Ketongemisches, bestehend aus 23,9%
 3,6-Dimethyl-5-hepten-2-on und 76,1% 7-Methyl-6-octen-3-on

- in 220 ml absolutem Toluol zugetropft. Anschliessend lässt man das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur annehmen und über Nacht ausreagieren. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen und dreimal mit Hexan extrahiert. Die vereinigten
- 5 Hexanlösungen werden mit Kochsalzlösung neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt (81,8 g) wird im Hochvakuum über einer 15 cm Widmer-Kolonne fraktioniert destilliert. Man erhält 44,8 g (64,0%) eines Gemischs vom Sdp. 58-61°C/0,02 mmHg; n_D^{20} : 1,4708.
- 10 Das Gemisch besteht aus 77,1% c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäuremethylester und 22,4% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäuremethylester.

Das Ketongemisch, bestehend aus 23.9% 3,6-Dimethyl-5-hepten-2-on und 76,1% 7-Methyl-6-octen-3-on kann in an sich bekannter Weise (siehe z.B. Belg. Patentschrift 634738 vom 10.1.1964) aus 3-Methyl-1-buten-3-ol, Methylbutenyläther und Phosphorsäure als Katalysator im Autoklaven bei 180°C in 54,4%iger Ausbeute erhalten werden).

20

Beispiel 5

- 155 ml Ameisensäure werden auf 0-5°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 15,5 ml konz. Schwefelsäure zuge-
- 25 geben und anschliessend wird das Gemisch 1 Stunde gerührt. Wiederum bei derselben Temperatur wird eine Lösung von 24,5 g (0,103 Mol) eines Gemisches von 71,6% c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäureisobutylester und 20,1% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäureisobutylester in 50 ml
- 30 Hexan zugetropft. Man lässt das Gemisch Zimmertemperatur annehmen und lässt eine Stunde ausreagieren. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen und zweimal mit Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanlösungen werden mit Wasser (1x), mit ges. Bicarbonatlösung (2x) und schliesslich mit
- 35 Wasser (2x) neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt (21,2 g) wird im Hochvakuum an einer 15 cm Widmer-Kolonne fraktioniert destil-

liert. Man erhält 16,9 g (69,0%) eines Gemisches vom Sdp. 64-66°C/0,04 mmHg; n_D^{20} : 1,4608.

Gemäss Gaschromatogramm (Glaskapillarsäule 50 m x 0,3 mm i.D. mit Ucon HB 5100, 70-185°C mit 3.0°C/Min., Heliumflow 2,5 ml/Min.) ergibt sich folgende Produktzusammensetzung: 12,7% c,t-2-Aethyliden-6,6-dimethyl-cyclohexan-1-carbonsäureisobutylester, 19,9% 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureisobutylester und 60,1% 2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureisobutylester.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Estergemisch bestehend aus 71,6% c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäureisobutylester und (20,1%) c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäureisobutylester kann wie folgt erhalten werden:

140 mg (6,1 mMol) Natrium werden in 100 g Isobutanol unter Stickstoffatmosphäre und Erwärmen gelöst. Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 27 g (0,138 Mol) eines Gemisches, bestehend aus 77,1% c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäuremethylester und 22,4% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäuremethylester in 200 ml Cyclohexan zuge tropft. Anschliessend werden über eine 15 cm Vigreux-Kolonne in ca. 4 Stunden ca. 150 ml Cyclohexan kontinuierlich abdestilliert. Gleichzeitig wird aus einem Tropftrichter die abdestillierte Menge Cyclohexan laufend ersetzt. Die Reaktionslösung wird anschliessend auf Eis gegossen und mit ges. Natriumbicarbonatlösung (1x) und mit Wasser (2x) neutralgewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Einengen am Rotationsverdampfer verbleiben 29,4 g Rohprodukt. Eine fraktionierte Destillation im Hochvakuum über eine 15 cm Widmer-Kolonne ergibt 23,3 g (71,0%) eines Gemisches vom Sdp. 77-80°C (0,04 mmHg; n_D^{20} : 1,4660.

Das Gemisch besteht aus 71,6% aus c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäureisobutylester und 20,1% c,t-3,4,7-Tri-

methyl-2,6-octadiensäureisobutylester.

Beispiel 6

5 35 ml Ameisensäure werden auf 0-5°C abgekühlt. Bei
dieser Temperatur werden 3,5 ml konz. Schwefelsäure zuge-
geben und anschliessend wird das Gemisch 1 Stunde gerührt.
Wiederum bei derselben Temperatur wird eine Lösung von
5,2 g (23,4 mMol) eines Gemisches, bestehend aus 83,8%
10 c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäureallylester und
9,1% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäureallylester in
15 ml Hexan zugetropft. Man lässt hierauf das Gemisch
Zimmertemperatur annehmen und rührt während 1 1/2 Stunden.
Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen und zweimal mit
15 Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanlösungen werden mit
Wasser (1x), mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung (2x)
und schliesslich mit Wasser(2x) neutralgewaschen, über
Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt
(3,9 g) wird im Kugelrohr destilliert. Man erhält 3,7 g
20 (71,2%) eines Gemisches vom Sdp. 110°C/0,05 mmHg; n_D^{20} :
1,4720.

Aus dem Gaschromatogramm ergibt sich folgende Produkt-
zusammensetzung (Glaskapillarsäule 50 m x 0,3 mm i.D. mit
25 Ucon HB 5100, 70-185°C mit 3°C/Min., Heliumfluss 2,5 ml/
Min): 12,3% c,t-2-Aethyliden-6,6-dimethyl-cyclohexan-1-
carbonsäureallylester, 7,2% 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclo-
hexen-1-carbonsäureallylester und 67,4% 2-Aethyl-6,6-di-
methyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureallylester.

30

Das als Ausgangsmaterial verwendete Estergemisch,
bestehend aus 83,8% c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadien-
säureallylester und 9,1% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadien-
säureallylester kann wie folgt erhalten werden:

35

250 mg (10,8 mMol) Natrium werden in 145 g Allylalko-
hol unter Stickstoffatmosphäre und Erwärmen gelöst. Bei

Raumtemperatur wird eine Lösung von 49 g (0,25 Mol) eines Gemisches, bestehend aus 86,5% c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäuremethylester und 9,5% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäuremethylester in 250 ml Cyclohexan zugetropft.

- 5 Bei einer Badtemperatur von 90°C werden anschliessend über eine 15 cm Vigreux-Kolonne 200 ml Cyclohexan innert 3 Stunden kontinuierlich abdestilliert, wobei aus einem Tropftrichter die abdestillierte Menge Cyclohexan laufend ersetzt wird. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend auf
- 10 Eis gegossen, mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung (1x) und mit Wasser (2x) neutralgewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Einengen am Rotationsverdampfer verbleiben 53,8 g Rohprodukt. Eine fraktionierte Destillation im Hochvakuum über eine 20 cm Widmer-Kolonne ergibt 38,7 g
- 15 (69,7%) eines Gemisches vom Sdp. 92-94°C/0,08 mmHg; n_D^{20} : 1,4768. Das Gemisch besteht aus 83,8% c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäureallylester und 9,1% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäureallylester.

20

25

30

35

Beispiel 7

Komposition (Chypre)

		<u>Gewichtsteile</u>
	Styrallylacetat	20
5	Methylnonylacetaldehyd	
	(100/o in Diäthylphthalat)	20
	Vetiverylacetat	50
	Rhodinol	50
	Patchouliöl	50
10	Baum-Moos absolut	
	(500/o in Diäthylphthalat)	50
	p-tert.-Butyl- α -methylhydrozimtaldehyd	100
	Hydroxycitronellal	100
	Methyljonon	100
15	Ambrette-Moschus	100
	Cumarin	100
	Bergamotteöl	<u>100</u>
		840

Durch Zusatz von 160/o des Aethylesters I (=I')
 20 wird der Methylnonylacetaldehyd in der Komposition
 sehr angenehm unterstrichen, die Base wirkt insgesamt
 heller und liefert somit durch den Zusatz des neuen
 Esters eine Komposition mit neuer Richtung für die
 altbekannte Chypre-Palette.

Beispiel.8

Komposition (holziger Typ)

		<u>Gewichtsteile</u>
	Basilikumöl	30
5	Methyl jonon	50
	p-tert.-Butylcyclohexylacetat	50
	Methyldihydrojasmonat	70
	Cedrylacetat krist.	100
	Sandelholzöl	200
10	Patchouliöl	200
	Bergamotteöl	<u>200</u>
		900

Der Zusatz von 100 Teilen I' führt bereits zu -
einer eindeutigen Unterstreichung der Sandelholz-Note.

- 15 Ein wirklich überragendes Ergebnis lässt sich
durch den Zusatz derselben Menge des Gemisches I' + IV'
(im Verhältnis 10:90 bis 30:70) erzielen, welcher
Zusatz der allgemein holzigen Komposition eine sehr
elegante Note vermittelt und der im Aufbau einfachen
20 Komposition den Stempel einer praktisch kompletten
Komposition "Herren-Linie" aufdrückt.

Beispiel 9

Komposition (Cologne-Typ)

		<u>Gewichtsteile</u>
	Indol 100/o	10
5	Cumarin	10
	Ylang-Ylang-Oel	20
	Neroliöl	40
	Lavandinöl	40
	Benzylacetat	40
10	Eugenol extra	40
	Citral	60
	Methyldihydrojasmonat	100
	α -Hexylzimmtaldehyd	100
	Zitronenöl italienisch	100
15	Bergamotteöl	<u>360</u>
		920

80 Teile I' vermitteln diesem allgemeinen Cologne-Typus einen verstärkt wahrnehmbaren Zitronen-Effekt, der sich insbesondere durch Frische auszeichnet.

- 20 Ein noch besserer Effekt lässt sich durch Zusatz des Gemisches I'+IV' (15:85) erreichen, da dieses sowohl Frische als auch Charakter mit sich bringt und damit den ursprünglichen, "einfach" wirkenden Cologne-Typus in sehr ansprechender Form veredelt.

Beispiel 10

Grün-Base

		<u>Gewichtsteile</u>
	Citral	10
5	Wermutöl	10
	Mastix absolut	20
	Basilikumöl	80
	Methyldihydrojasmonat	100
	Alkohol 95°	130
10	Linalylacetat	200
	α -Hexylzimaldehyd	200
	Benzylsalicylat	<u>200</u>
		950

Der Zusatz von 50 Teilen I' unterstreicht den
 15 Einfluss des Wermutöles in dieser Komposition in beacht-
 licher Weise, während IV' im Gegensatz dazu das Mastix-
 Absolve mit seiner typischen Grün-Note hervorhebt.

Ueberraschende Resultate zeigt jedoch das Zusammen-
 wirken eines Gemisch von I' und IV' (15:85): weder
 20 die eine, leicht bitter wirkende Note noch die andere
 Note werden dadurch begünstigt, sondern die Komposition
 hinterlässt einen sehr harmonischen Gesamteindruck
 mit einer jetzt fruchtigen Note und zeichnet sich
 durch eine erheblich gesteigerte Diffusion aus. Ein
 25 Panel zog die letztgenannte Komposition den anderen
 eindeutig vor.

Beispiel 11

Parfumerie-Komposition mit Blumencharakter

		<u>Gewichtsteile</u>
	Laurin (Hydroxycitronellal extra)	760
5	Linalool	70
	n-Hexylsalicylat	30
	Cyclamenaldehyd	20
	Galbanumöl	<u>20</u>
		900
10	Dieser einfach aufgebaute blumige Komplex wird durch den Zusatz von 100 Teilen I' verändert, indem der Einfluss des Cyclamenaldehyds zurückgedrängt wird. Der Komplex erscheint wesentlicher frischer und heller als ohne diesen Zusatz. IV ^t unterstreicht dagegen das	
15	Linalool.	
20	Wird dagegen dieselbe Menge eines Gemisches I' und IV ^t (10:90 bis 30:70) zugesetzt, so wird überraschenderweise die Note des Hydroxycitronellals unterstrichen. Diese Komposition wirkt weitaus am kräftigsten und diffusivsten und wird deshalb vom beurteilenden Panel eindeutig bevorzugt.	

Beispiel 12

Komposition mit Rosencharakter

Gewichtsteile

	3,5-Dimethyl-cyclohex-3-en-carboxal-	
5	dehyd (100/o in Propylenglykol)	2
	n -Decanal (100/o in Propylenglykol)	3
	Geranylacetat	5
	α -Jonon	10
	1,1-Dimethyl-4-acetyl-6-tert.-butyl-indan	10
10	Zimtalkohol synthetisch	50
	Citronellol extra	100
	Geraniol extra	200
	Phenyläthylalkohol extra	<u>500</u>
		880 -

- 15 Durch den Zusatz von 120/o I' erhält die Base einen sehr ausgeprägten Moschus-Charakter. Bezüglich ihres blumigen Charakters erinnert sie an eine helle Rose. Durch Zusatz von 120/o IV' kann der Moschuscharakter nicht hervorgerufen werden, sondern es wird der
- 20 Geruchscharakter dunkle Rose (Damascenerrose) erzeugt.

- Durch Zusatz von 120/o des Gemisches I'+IV' (15:85) wird der Geruchscharakter der ursprünglichen Base ganz wesentlich verbessert, nur ein Zusatz des Gemisches I'+IV' veredelt in Richtung einer leicht fruchtigen,
- 25 angenehm frischen Heckenrose.

Beispiel 13

Tabakaroma (Top Flavor, z.B. für Zigaretten)

	<u>Gewichtsteile:</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
5		
	p-Cymol	1.0
	Campher	2.5
	alpha-Terpineol	3.5
10	Phenylelessigsäure-äthylester	4.0
	d-Limonen	5.0
	beta-Jonon	8.0
	Furfural	10.0
	Linalool-oxyd	10.0
15	Phenyläthylalkohol	20.0
	Phenylelessigsäure	20.0
	Linalool	20.0
	cis-Jasmon	20.0
	Vanillin	30.0
20	Menthol	30.0
	Tetramethylpyrazin	30.0
	Benzaldehyd	40.0
	beta-Caryophyllen	40.0
	Gemisch I' + IV ¹	—
25	Alkohol denat.	706.0
		696.0
	1000.0	1000.0

Die geeignete Dosierung beträgt beispielsweise 100 g/100 kg Tabak. Durch den Zusatz des Gemisches I' und IV¹ (im Verhältnis 25:75) zu der Komposition A wird die Tabaknote deutlich verstärkt. Beim Abrauchen des aromatisierten Tabaks entsteht ein typischer Geruchs- und Geschmackseindruck, der stark an hellen Virginia-Tabak erinnert.

Beispiel 14

Himbeeraroma

		<u>Gewichtsteile:</u>	
		<u>A</u>	<u>B</u>
5	Ameisensäure-anisylester	0.2	0.2
	Methyl-isoeugenol	0.2	0.2
	Essigsäure-bornylester (1% in Alkohol	0.25	0.25
10	Vanillin	0.25	0.25
	Iris Concrète (10% in Alkohol)	0.4	0.4
	beta-Jonon	0.4	0.4
	Acetylmethylcarbinol (1% in Alkonol)	0.65	0.65
	Essigsäure-piperonylester	1.0	1.0
15	alpha-Jonon	1.25	1.25
	Valeriansäure-äthylester	2.0	2.0
	Dimethylsulfid (10% in Alkohol)	4.0	4.0
	Blätteralkohol	5.0	5.0
	n-Amylalkohol	5.0	5.0
20	Buttersäure-äthylester	5.0	5.0
	alpha-Terpineol	5.0	5.0
	Aethylmaltol	5.0	5.0
	i-Buttersäure	10.0	10.0
	Himbeerketon	12.0	12.0
25	Benzylalkohol	17.4	17.4
	Essigsäure-äthylester	25.0	25.0
	Aethylalkohol	900.0	890.0
	Gemisch I' + IV'	—	10.0
		<u>1000.0</u>	<u>1000.0</u>

30

Die geeignete Dosierung beträgt z.B. 40 g auf 100 Liter Sirup. Durch den Zusatz des Gemisches I' + IV' (im Verhältnis 25:75) zur Komposition A wird die ursprüngliche geruchliche und geschmackliche fruchtige Note deutlich verstärkt. Es tritt in beiden Fällen eine neue Note spürbar in Erscheinung, die an frische Himbeeren erinnert.

35

Beispiel 15

Traubenaroma

	<u>Gewichtsteile:</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
5		
i-Valeriansäure-äthylester	10.0	10.0
Zimtalkohol	10.0	10.0
Citral (10% in Alkohol)	10.0	10.0
10 C-16-Aldehyd (10% in Alkohol)	10.0	10.0
Oenanthsäure-äthylester	10.0	10.0
Petitgrainöl (10% in Alkohol)	10.0	10.0
Rumäther	10.0	10.0
Maltol	10.0	10.0
15 Benzaldehyd (10% in Alkohol)	15.0	15.0
Himbeerketon	20.0	20.0
Buttersäureäthylester	20.0	20.0
Anthranilsäuremethylester	40.0	40.0
Essigsäure-äthylester	50.0	50.0
20 Aethanol	775.0	725.0
Gemisch I' + IV' (10% in Alkohol)	—	50.0
	1000.0	1000.0

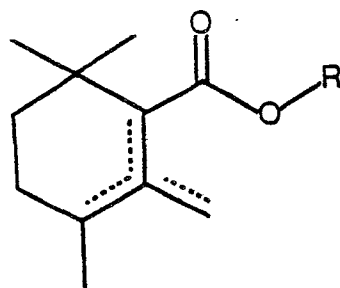
Geeignete Dosierung: z.B. 40 g auf 100 Liter Sirup.

- 25 Durch den Zusatz des Gemisches I' + IV' (im Verhältnis 25:75) zur Komposition A tritt geruchlich und geschmacklich eine deutlich spürbare Aenderung ein. Geschmacklich wird die ursprünglich vorhandene süsse Note vorteilhaft abgeschwächt, es tritt neu eine fruchtig-frische Note in Erscheinung, die
- 30 für frische Trauben charakteristisch ist.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel

5



10

worin R C_{1-4} -Alkyl oder C_2-C_4 -Alkenyl bedeutet und eine der drei gestrichelt gezeichneten Linien eine zusätzliche Bindung darstellt.

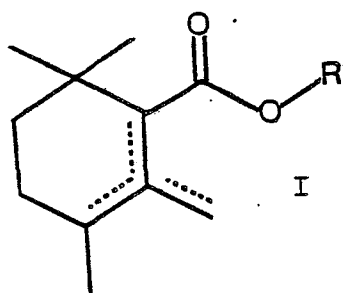
15

2. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin R = Aethyl.

3. 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäure-
20 äthylester.

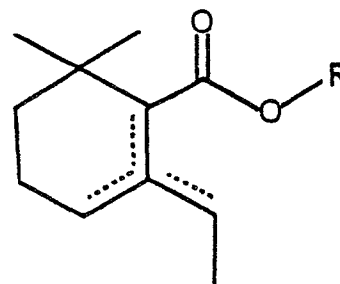
4. Gemische von Verbindungen der Formeln

25



I

und



IV

30

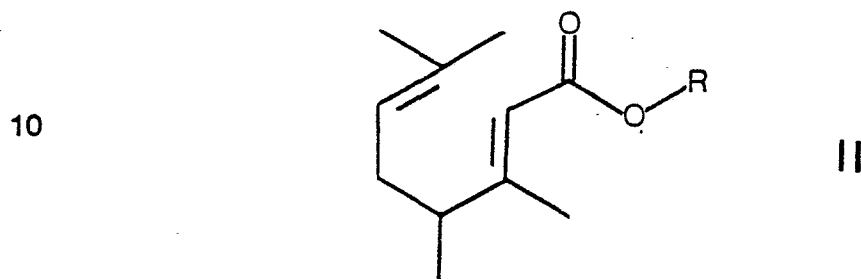
worin R C_{1-4} -Alkyl oder C_2-C_4 -Alkenyl bedeutet und in den Formeln I und IV eine der gestrichelt gezeichneten Linien eine zusätzliche Bindung darstellt.

5. Gemische gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
35 dass I und IV vorwiegend in der α -Form vorliegen.

6. Gemische gemäss Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass R Aethyl ist.

7. Gemische gemäss Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass Methyl, Isobutyl oder Allyl ist.

8. Verbindungen der Formel

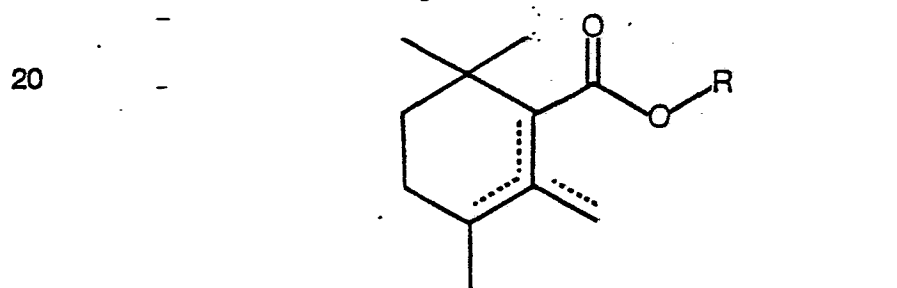


worin R C_{1-4} -Alkyl oder C_2-C_4 -Alkenyl bedeutet.

15

9. 3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäureäthylester.

10. Verbindungen der Formel



25

worin R C_{1-4} -Alkyl oder C_2-C_4 -Alkenyl bedeutet und eine der drei gestrichelt gezeichneten Linien eine zusätzliche Bindung darstellt, als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

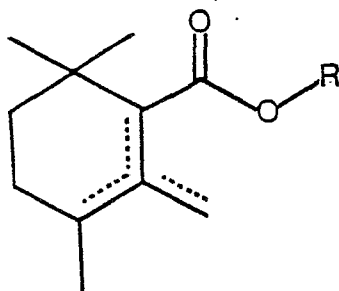
30

11. Gemische nach einem der Ansprüche 4 bis 7 als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

35

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

5



worin R C_{1-4} -Alkyl oder C_2-C_4 -Alkenyl bedeutet und eine der drei gestrichelt gezeichneten Linien eine zusätzliche Bindung darstellt..

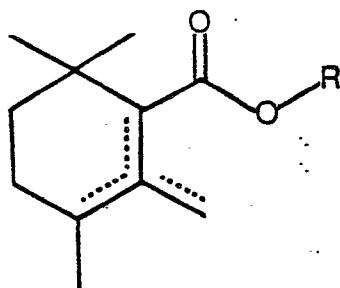
10

13. Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Gemisch nach einem der Ansprüche 4 bis 7.

15

14. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel

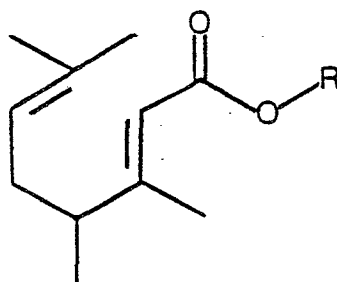
20



25

worin R C_{1-4} -Alkyl oder C_2-C_4 -Alkenyl bedeutet und eine der drei gestrichelt gezeichneten Linien eine zusätzliche Bindung darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ester der Formel

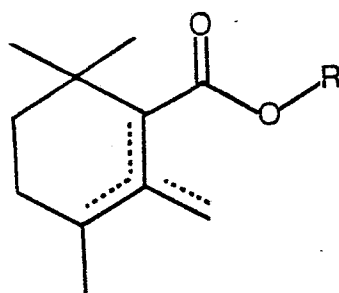
30



worin R C_{1-4} -Alkyl oder C_2-C_4 -Alkenyl bedeutet, cyclisiert.

35

15. Verwendung von Verbindungen der Formel



5

10

worin R C₁₋₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl bedeutet und
eine der drei gestrichelt gezeichneten Linien eine
zusätzliche Bindung darstellt,
als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0021100

Nummer der Anmeldung

EP 80102995.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>US - A - 4 147 672</u> (SCHULTE-ELTE, WILLHALM, GAÜTSCHI) (03-04-1979) + Zusammenfassung; Ansprüche, Spalte 1,2 + --	1,10, 12,15	A 61 K 7/46 A 23 L 1/235 C 07 C 69/75 C 07 C 69/587 C 07 C 67/333
	<u>US - A - 4 006 108</u> (OCHSNER, SCHENK) + Zusammenfassung; Spalte 2, Zeilen 1-45; Spalten 5,6 + --	1,5,8, 10-16.	
	<u>US - A - 4 028 278</u> (BUCHI, WUEST) + Zusammenfassung; Spalten 1, 5-8 + --	1,10, 12,14, 15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) A 61 K 7/00 C 07 C 69/00
	<u>DE - A1 - 2 644 762</u> (GIVAUDAN) + Seiten 1-5 + --	1,4-6, 11-14, 16	
	<u>DE - B - 2 559 957</u> (GIVAUDAN) + Anspruch 4; Spalten 2-4 + ----	1,2,10, 12,14, 15	
			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 Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 20-08-1980	Prüfer MAZZUCCO