

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 81108921.8

(51) Int. Cl.³: **C 07 C 69/75**
C 07 C 67/303, A 61 K 7/46
A 23 L 1/226

(22) Anmeldetag: 26.10.81

(30) Priorität: 10.12.80 CH 9103/80
 14.10.81 CH 6573/81

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 16.06.82 Patentblatt 82/24

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB LI NL

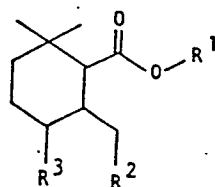
(71) Anmelder: **L. GIVAUDAN & CIE Société Anonyme**
 CH-1214 Vernier-Genève(CH)

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

(74) Vertreter: **Urech, Peter, Dr. et al,**
Grenzacherstrasse 124 Postfach 3255
CH-4002 Basel(CH)

(54) Neue cyclische Ester (I), Verfahren zu deren Herstellung, Verwendung von I als Riech- und/oder Geschmacksstoffe sowie Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen mit einem Gehalt an I.

(57) Die Erfindung betrifft neue cyclische Ester, nämlich Verbindungen der Formel



1

EP 0 053 704 A1

worin

R¹ C₁₋₄-Alkyl bedeutet und

R² und R³ Wasserstoff oder Methyl darstellen, wobei aber nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der neuen I.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von I als Riech- und/oder Geschmacksstoffe und Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen, die durch einen Gehalt an I gekennzeichnet sind.

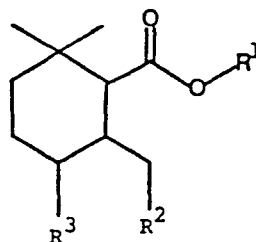


5

- 10 Neue cyclische Ester (I), Verfahren zu deren Herstellung, Verwendung von I als Riech- und/oder Geschmackstoffe sowie Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt an I.

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

20



I

- 25 worin R¹ C₁₋₄-Alkyl bedeutet und R² und R³ Wasserstoff oder Methyl darstellen, wobei aber nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind.

Die Formel I soll sämtliche möglichen Stereoisomeren
30 umfassen, die durch die relative Lage der Substituenten am C₁-, C₂- und C₃-Atom von I möglich sind.

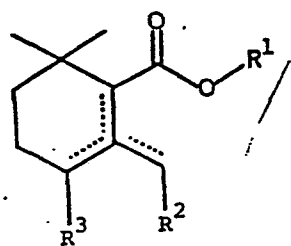
Die Reste R¹ können geradkettig oder verzweigt sein.
Bevorzugt sind Methyl und iso-Butyl, besonders
35 bevorzugt ist Aethyl.

Bevorzugt sind die Gemische von Verbindungen I mit $R^2=H$ und $R^3=CH_3$ in Kombination mit Verbindungen I, worin $R^2=CH_3$ und $R^3=H$ vorliegen. Bevorzugt sind ferner Verbindungen I, worin $R^2=R^3=CH_3$.

5

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

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



15

II

worin R^1 , R^2 und R^3 obige Bedeutung besitzen und eine
der drei gestrichelt gezeichneten Linien eine zu-
20 sätzliche Bindung darstellt
katalytisch hydriert.

Geeignete Katalysatoren für dieses Verfahren sind
Edelmetallkatalysatoren, die z.B. Platin, Palladium,
25 Ruthenium oder Rhodium enthalten.

Die Hydrierung kann mit oder ohne Lösungsmittelzusatz
erfolgen; bevorzugt sind inerte Lösungsmittel wie Aethyl-
alkohol, Methylalkohol, Cyclohexan etc.

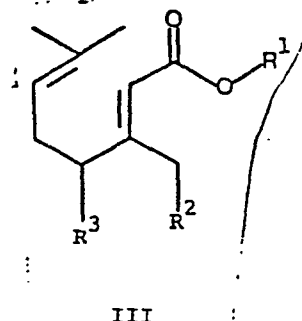
30

Die Hydrierung kann bei Temperaturen zwischen
z.B. $0^{\circ}-100^{\circ}C$, insbesondere zwischen $15-30^{\circ}C$, sowie bei
Normaldruck oder auch höheren Drucken, z.B. 5-20 atü
durchgeführt werden. (H.O. House, Modern Synthetic Reac-
35 tions, N.A. Benjamin Inc., New York 1972).

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren fällt I als
Stereoisomerengemisch an.

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

Die Herstellung der Ausgangsmaterialien, der Ester II kann nach den bekannten Methoden der Herstellung von Cyclo-geranoylderivaten erfolgen, z.B. durch Cyclisierung von Estern der Formel



Geeignete Cyclisierungsmittel sind anorganische und organische Protonsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Ameisensäure, Essigsäure, etc., oder Lewissäuren wie BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , etc.

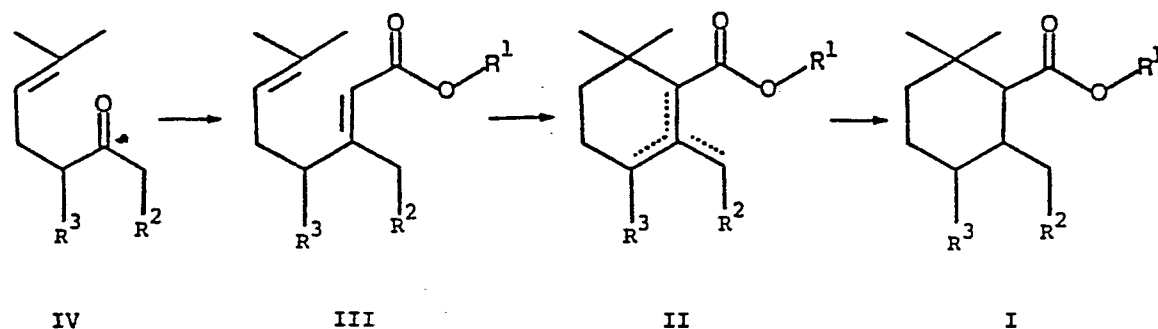
Die Cyclisierung kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind inerte Lösungsmittel wie Hexan, Benzol, Nitromethan, etc. Die Temperatur ist nicht kritisch (Raumtemperatur, oder höhere oder niedrigere Temperaturen).

Die Darstellung der Ester III erfolgt, z.B. im Falle von $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{CH}_3$ zweckmässigerweise aus dem bekannten 3,6-Dimethyl-5-hepten-2-on. Dabei kann man 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.

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°C, doch kann auch bei 5 tieferer oder höherer Temperatur gearbeitet werden.

Es ergibt sich für die Herstellung der Verbindungen der Formel I folgendes Reaktionsschema:

10



20

Höhere (R^1 = z.B. Propyl, Isobutyl) Ester der Formel I werden 25 zweckmässigerweise aus einem Methyl- oder Äthylester der Formel III durch Umesterung, und zwar auf übliche Weise durch Erhitzen mit einem höheren Alkohol, z.B. Propanol oder Isobutanol, vorzugsweise unter alkalischen Bedingungen, hergestellt, wobei das gebildete 30 Methanol bzw. Äthanol aus dem Reaktionsgemisch laufend abdestilliert 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 Verwen-

5 dung der Verbindungen I als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

Die Verbindungen der Formel I, insbesondere die Gemische von Verbindungen mit R^2 =Wasserstoff und R^3 =Methyl in Kombination mit Verbindungen, worin R^2 =Methyl und R^3 =Wasserstoff, oder die Verbindungen mit $R^2=R^3=CH_3$ eignen sich aufgrund ihrer natürlichen Geruchsnoten insbesondere zur Modifizierung von bekannten Kompositionen.

10 Das oben erwähnte Gemisch von Verbindungen der Formel I mit R^1 =Aethyl zeichnet sich durch eine kräftige, diffuse und sehr natürlich-warme Kopfnote Richtung würzig, fruchtig und holzig aus. Daneben ist ein pudrig-blumiger Geruchsaspekt erwähnenswert.

15

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 schwer-flüchtige Komponenten, und diejenige der Synthetika Vertreter aus praktisch allen Stoffklassen umfassen kann, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

- 25 - Naturprodukte wie Baummoos-Absolue, Basilikumöl, Bergamotteöl, Mandarineöl, Mastix-Absolue, Myrtenöl, Palmarosaöl, Patchouliöl, Petitgrainöl Paraguay, Wermutöl
- 30 - Alkohole, wie Geraniol, Linalool, Nerol, Phenyläthylalkohol, Rhodinol, Zimtalkohol
- 35 - Aldehyde, wie Citral, Helional®, α -Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial® (p-tert. Butyl- α -methylhydrozimtaldehyd), (p-tert. Butyl- α -methyl-dihydrozimtaldehyd), Methylnonylacetaldehyd
- Ketone, wie Allyljonon, α -Jonon, β -Jonon, Methyljonon

- Ester, wie Allyl-phenoxyacetat, Benzyl-salicylat, Cinnamylpropinat, Dimethylbenzylcarbinyl-butyrat, Aethyl-acetoacetat, Linalylacetat, Methyl-dihydrojasmonat, Styrallylacetat, Vetiverylacetat
- 5
- Lactone, wie Cumarin
- verschiedene, in der Parfümerie oft benützte Komponenten, wie Ambrettemoschus, Celestolid®, Galaxolid®,
- 10 Indol, p-Menthan-8-thiol-3-on, Methyleugenol.

Bemerkenswert ist ferner die Art und Weise, wie die Verbindungen I die Geruchsnoten bekannter Kompositionen abrunden und harmonisieren, ohne aber zu dominieren. So

15 unterstreichen sie z.B. in Parfümbasen mit Tee- und Grün-Charakter die würzigen und krautigen Noten, und in Rosenbasen wird der gesuchte Charakter der schweren, süssen und etwas an "Schnaps" erinnernden bulgarischen Rose unter-

strichen.

20

In Fruchtbasen, z.B. des Typs Aprikose können die oben erwähnten Gemische mit Erfolg zum Erzielen eines samtig-weichen, natürlich-süssen und abrundenden Effekts eingesetzt werden.

25

Die Verbindungen der Formel I (bzw. deren Gemische) lassen sich in weiten Grenzen einsetzen, die beispielsweise von 0,1 (Detergentien) -30% (alkoholische Lösungen) in Kompositionen reichen können, ohne dass diese Werte je-

30 doch 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%. Die mit I hergestellten

35 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.).

Die Verbindungen I (bzw. deren Gemische) können dem-
gemäss bei der Herstellung von Kompositionen und - wie
5 obige Zusammenstellung zeigt - unter Verwendung einer
breiten Palette bekannter Riechstoffe bzw. Riechstoffge-
mische verwendet werden. Bei der Herstellung solcher Kom-
positionen können die oben angeführten bekannten Riech-
stoffe bzw. Riechstoffgemische nach (dem Parfumeur be-
10 kannter) Art und Weise verwendet werden, wie z.B. W.A.
Poucher, Perfumes, Cosmetics, Soaps 2, 7. Auflage, Chapman
und Hall, London 1974 hervorgehend.

Die neuen Verbindungen der Formel I bzw. deren Ge-
15 mische sind ebenfalls vorzüglich geeignet zur Verwendung
in Fruchtaromen verschiedenster Art, insbesondere aber
auch zur Aromatisierung von Tabak.

Als Geschmackstoffe können die Verbindungen I bei-
20 spielsweise zur Erzeugung bzw. Verbesserung, Verstärkung,
Steigerung oder Modifizierung von Fruchtaromen verschieden-
ster Art, z.B. Himbeer- oder Aprikosenaromen verwendet
werden. Als Anwendungsgebiet dieser Aromen kommen beispiels-
weise Nahrungsmittel (Joghurt, Süsswaren etc.), Genuss-
25 mittel (Tee, Tabak etc.) und Getränke (Limonade etc.) in
Frage.

Die ausgeprägten geschmacklichen Qualitäten der Ver-
bindungen I (bzw. deren Gemische) ermöglichen die Ver-
30 wendung 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 Nah-
rungsmittel, Genussmittel oder Getränk.

35

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 ver-
5 mischt 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, insbe-
10 sondere 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.

15 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
20 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.

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

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

Beispiel 1

30 g eines Estergemisches, bestehend aus rund 20% 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester, 5 rund 14% c,t-2-Aethyliden-6,6-dimethyl-cyclohexan-1-carbonsäureäthylester und rund 65% 2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester wird in 300 ml absolutem Aethylalkohol gelöst und unter Zugabe von 600 mg Palladium (10% auf Kohle) unter gutem Rühren bei Normaldruck hydriert. 10 Nach 24 Stunden sind 96,9% der theoretischen Wasserstoffmenge aufgenommen. Der Katalysator wird über Celite abfiltriert, mit wenig Aethanol nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

15 Das Rohprodukt (29,8 g) wird über eine 10 cm-Widmer-Kolonne im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Man erhält 28 g (92,4% d.Th.) eines Gemisches vom Siedepunkt 42-55°C/0,05 mm Hg. Gemäss Gaschromatogramm [Glaskapillarsäule (50 m x 0,3 mm I.D.) mit Ucon HB 5100 als stationärer Phase, 140° isotherm, Heliumfluss 2,5 ml/Min.] ergibt sich im wesentlichen die folgende Produktezusammensetzung: 41,8% cis-2-Aethyl-6,6-dimethylcyclohexan-1-carbonsäureäthylester, 34,6% trans-2-Aethyl-6,6-dimethylcyclohexan-1-carbonsäureäthylester und 19,6% 2,3,6,6-Tetramethyl-25 cyclohexan-1-carbonsäureäthylester (verschiedene Stereoisomeren, u.a. ca. 4,1% 1,2 cis-2,3-trans-2,3,6,6-Tetramethyl-1-cyclohexancarbonsäureäthylester und ca. 9,1% 1,2 trans-2,3-trans-2,3,6,6-Tetramethyl-1-cyclohexancarbonsäureäthylester). Das Isomerengemisch wurde mittels präparativer 30 Gaschromatographie aufgetrennt. Die Hauptpeaks zeigten die folgenden spektroskopischen Daten:

cis-2-Aethyl-6,6-dimethyl-cyclohexan-1-carbonsäure-
äthylester

IR (liq.): 1735 cm ⁻¹		¹ H-NMR (360 MHz; CDCl ₃):	
5	0,89 s (3H)	$\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	1,25 t/7 (3H) $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$
	0,91 t/7 (3H)	CH_2CH_3	2,31 d/4 (1H) $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$
10	0,99 s (3H)	$\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	4,09 AB-Teil von ABX ₃ (2H) $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_a \\ \\ \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_b \\ \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$

trans-2-Aethyl-6,6-dimethyl-cyclohexan-1-carbonsäure-
äthylester

15 IR (liq.): 1735 cm ⁻¹		¹ H-NMR (360 MHz, CDCl ₃):	
	0,86 t/7 (3H)	CH_2CH_3	1,26 t/7 (3H) $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$
20	0,93 s (3H)	$\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	1,89 d/11,5 (1H) $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \parallel \\ \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$
	0,97 s (3H)	$\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	4,13 q/7 (2H) $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$

1,2-cis, 2,3-trans, 2,3,6,6-Tetramethyl-1-cyclohexan-
25 carbonsäureäthylester

IR (liq.): 1725 cm ⁻¹		¹ H-NMR (360 MHz, CDCl ₃):	
30	0,86 d/7 (3H)	C_3CH_3	1,40-1,60 m (2H) u.a. $\text{C}_2\text{-H}_{\text{ax}}$
	0,87 d/t (3H)	C_2CH_3	1,68-1,81 m (1H) $\text{C}_3\text{-H}_{\text{ax}}$
	0,89 s (3H)	$\text{C}_6 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	1,84-1,95 m (1H) $\text{C}_5\text{-H}_{\text{ax}}$
35	0,99 s (3H)		2,22 d/s (1H) $\text{C}_1\text{-H}_{\text{eq}}$
	1,25 t/7 (3H)	$\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	4,10 q/7 (2H) $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$

1,2-trans, 2,3-trans-2,3,6,6-tetramethyl-1-cyclohexan-
carbonsäureäthylester

IR (liq.): 1725 cm⁻¹

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃):

5

0,84 d/6 (3H) C₃-CH₃

1,26 t/7 (3H) -CH₂-CH₃

0,925 s (3H) C₆-CH₃

1,87 d/7 (1H) C₁-H_{ax}

10 0,93 d/6 (3H) C₂-CH₃

4,14 q/7 (2H) -CH₂-CH₃

0,95 s (3H) C₆-CH₃

Das Ausgangsmaterial wird wie folgt erhalten:

15

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) eines Ketongemisches, bestehend aus 20% 3,6-Dimethyl-5-hepten-
 20 2-on und 80% 7-Methyl-6-octen-3-on und 62,4 g (0,278 Mol) Phosphonoessigsäuretriäthylester in 130 ml absolutem Toluol getropft. Anschliessend lässt man das Reaktionsgemisch Raumtemperatur annehmen und über Nacht ausreagieren. Das Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser gegossen und 3mal
 25 mit Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanlösungen werden mit Kochsalzlösung neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt (43 g) wird im Hochvakuum über eine 10 cm Widmer-Kolonnen fraktioniert destilliert. Man erhält 28,9 g (64,3%) eines Gemisches vom
 30 Siedepunkt: 58-61°C/0,02 mm Hg; n_D²⁰: 1,4708. Das Gemisch besteht aus 20% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäure-äthylester und 80% c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäure-äthylester.

35

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

des obigen Estergemisches, bestehend aus 20% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäureäthylester und 80% c,t-3-Aethyl-7-methyl-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%) eines Estergemisches, bestehend aus rund 20% 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester, 14% c,t-2-Aethyliden-6,6-dimethyl-cyclohexan-1-carbonsäureäthylester und 65% 2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester vom Siedepunkt: 102°C/6 mm Hg; n_D^{20} : 1,4626.

Beispiel 2

20

22,4 g (0,1 Mol) eines Estergemisches bestehend aus ca. 80% 2-Aethyl-3,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester (Rest: Doppelbindungsisomere) wird in 250 ml absolutem Aethylalkohol gelöst und unter Zugabe von 800 mg Palladium (10% auf Kohle) im Autoklaven bei 10 bar und 60°C während 24 Stunden hydriert. Der Katalysator wird über Celite abfiltriert, mit wenig Aethylalkohol nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotavapor abdestilliert.

30

Das Rohprodukt (21,8 g) wird über eine 5 cm-Widmer-Kolonne im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Man erhält 18,0 g (79,6% d. Th.) eines Gemisches vom Siedepunkt 80-81°/0,15 mm Hg. n_D^{20} : 1,4527. Im Kapillargaschromatogramm (50 m x 0,31 mm i.D., Ucon HB 5100, 140°C isotherm, Heliumfluss 2,5 ml/Min. Splitverhältnis 1:30) sind 4 Peaks ersichtlich, mit folgenden prozentualen Anteilen am Gesamtgemisch (geordnet nach steigender Retentionszeit):

P ₁	42,4%
P ₂	34,9%
P ₃	16,5%
P ₄	6,2%

5

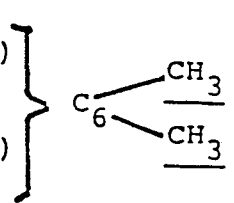
Peaks 1, 2, 3 4 stellen die 4 möglichen Stereoisomeren des 2-Aethyl-3,6,6-trimethyl-cyclohexan-1-carbonsäure-äthylesters dar.

10

Das Peak-1-Produkt wurde mittels präparativer Gas-chromatographie abgetrennt und zeigt die folgenden spektroskopischen Eigenschaften:

IR (liq.): 1735 cm⁻¹, ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃):

15

0,87	d/7	(3H)	C ₃ -CH ₃	1,35	t/7	(2H)	-C(=O)-CH ₂ -CH ₃
0,90	s	(3H)		2,44	d/5	(1H)	C ₁ -H
20 0,99	s	(3H)		4,1	m	(2H)	-C(=O)-CH ₂ -CH ₃
0,91	t/7	(2H)	C ₂ -CH ₂ -CH ₃				

Geruch: holzig, fruchtig-beerenartig, camphrig, an Eukalyptussamen erinnernd, aromatisch.

Beispiel 3

5 g eines Estergemisches, bestehend aus ca. 90% 2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester (Rest: Doppelbindungsisomere) wird in 50 ml absolutem Äthylalkohol gelöst und mit 100 mg Palladium (10% auf Kohle) unter starkem Rühren bei Normaldruck und bei Raumtemperatur während 24 Stunden hydriert. Der Katalysator wird über Celite abfiltriert, mit wenig Äthylalkohol nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotavapor abdestilliert. Das Rohprodukt (4,9 g) wird im Kugelrohr destilliert. Man erhält 4,3 g (85,2% d.Th.) eines Gemisches vom Siedepunkt

65°C/0,08 mm Hg. Aus dem Kapillargaschromatogramm (50 m x 0,31 mm i.D. mit Ucon HB 5100, 140° isotherm, Heliumfluss 2,5 ml/Min., Splitverhältnis 1:30) ergibt sich folgende Zusammensetzung: ca. 47% cis-2-Aethyl-6,6-dimethyl-1-cyclo-
5 hexancarbonsäureäthylester und ca. 50% trans-2-Aethyl-6,6-dimethyl-1-cyclohexancarbonsäureäthylester. (Spektroskopische Daten: siehe Beispiel 1)

Geruch: sehr natürlich, Richtung Kamille und Tagetes.

10

Beispiel 4

10 g eines Estergemisches, bestehend aus rund 21% 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureisobutylester, 15 rund 12% c,t-2-Aethyliden-6,6-dimethyl-cyclohexan-1-carbonsäureisobutylester und rund 61% 2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureisobutylester werden in 75 ml absolutem Aethylalkohol gelöst und unter Zugabe von 300 mg Palladium (5% auf Kohle) im Autoklaven bei 10 bar und 50°C 20 während 15 Stunden hydriert. Der Katalysator wird über Celite abfiltriert, mit wenig Aethylalkohol nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

25 Das Rohprodukt (9.9 g) wird über eine 5 cm Vigreux-Kolonnen im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Man erhält 8.2 g (85.4% d.Th.) eines Gemisches vom Siedepunkt 67-68°C/0.09 mm Hg; n_D^{20} : 1.4510. Gemäss Gaschromatogramm [Glas-kapillarsäule (50 m x 0.3 mm I.D.) mit Ucon HB 5100 als stationärer Phase, 140°C isotherm, Heliumfluss 2.5 ml/Min.] 30 ergibt sich im wesentlichen die folgende Produkte-Zusammensetzung: 55.1% cis-2-Aethyl-6,6-dimethyl-cyclohexan-1-carbonsäure-isobutylester, 31.2% trans-2-Aethyl-6,6-dimethyl-cyclohexan-1-carbonsäure-isobutylester und 13.7% 2,3,6,6-Tetramethyl-1-cyclohexancarbonsäure-isobutylester (verschiedene Stereoisomere). Geruch: blumig, etwas fettig, 35 krautig.

Das Ausgangsmaterial wird wie folgt erhalten:

5 Zu einer Lösung von 140 mg Natrium in 101.3 g Isobutyl-alkohol wird eine Lösung von 27 g eines Gemisches bestehend aus rund 20% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadien-
säureäthylester und rund 80% c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-
octadiensäureäthylester (Darstellung siehe Beispiel 1) in
135 g Cyclohexan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird
zum Sieden erhitzt und dabei das Cyclohexan abdestilliert,
10 wobei die abdestillierte Menge kontinuierlich aus einem Tropftrichter ersetzt wird (ca. 250 ml in 4 Stunden). Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser (3x) neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.

15 Das Rohprodukt (29.4 g) wird über eine 15 cm Widmer-Kolonne im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Man erhält 27.5 g (70.9% d.Th.) eines Gemisches vom Siedepunkt 80-82°C/0.04 mm Hg; n_D^{20} : 1.4660. Das Gemisch besteht aus rund 20% c,t-3,4,7-Trimethyl-2,6-octadiensäure-isobutylester und rund
20 80% c,t-3-Aethyl-7-methyl-2,6-octadiensäure-isobutylester. Dieses Gemisch wird analog wie in Beispiel 1 beschrieben cyclisiert. Man erhält zu 68.9% ein Gemisch vom Siedepunkt 64-66°C/0.04 mm Hg; n_D^{20} 1.4608. Das Gemisch besteht aus rund
25 21% 2,3,6,6-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäure-isobutylester, rund 12% c, t-2-Aethyliden-6,6-dimethyl-cyclohexan-1-carbonsäure-isobutylester und rund 61% 2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäure-isobutylester.

30

35

In den folgenden Beispielen steht "Gemisch I" für das Reaktionsprodukt des Beispiels 1.

Beispiel 5.

5

Parfümerie-Base mit Tee-Charakter

	<u>Gewichtsteile</u>
Dipropylenglykol	500
10 Linalool extra	70
Methyleugenol	50
p-Menthan-8-thiol-3-on (10% in Dipropylenglykol (DPG))	50
Mandarinenöl	50
15 Myrtenöl	50
Petitgrainöl	40
β-Ionon	30
Basilikumöl	20
Helional® (α-Methyl-3,4-methylenedioxyhydro-zimtaldehyd)	20
20 Allylphenoxyacetat	10
Indol (10% in DPG)	<u>10</u>
	900

25 Durch Zusatz von 100 Gewichtsteilen des Gemisches I erhält die Komposition wesentlich mehr Diffusion und sie wird kräftiger. Sie wirkt auch frischer, würziger und süsser und erhält, unterschwellig, einen blumigen Charakter in Richtung Rose.

30

Wird die Komposition in Aethylalkohol gelöst und in einem für ein Eau de Toilette üblichen Konzentrationsbereich, nämlich 5-10 Gew.-%, sensorisch geprüft, so zeigt die Komposition mit Zusatz des neuen Gemisches I auch nach mehreren Stunden auf dem Riechstreifen eine aussergewöhnliche Diffusion bei gleichzeitig sehr warmer Ausstrahlung. Dieser Effekt ist sehr erwünscht, aber eher ungewöhnlich für eine Substanz, die doch relativ leichtflüchtig ist.

Beispiel 6

Grün-Base

	<u>Gewichtsteile</u>
5 Citral	10
Wermutöl	10
Mastix absolut	20
Basilikumöl	80
10 Methyldihydrojasmonat	100
Linalylacetat	200
α -Hexylzimtaldehyd	200
Benzylsalicylat	200
Aethylalkohol 95°	<u>130</u>
15	950

Der Zusatz von 50 Gewichtsteilen des Gemisches I zu obiger Grün-Base verstärkt in auffallender Weise die krautig-grünen und würzigen Aspekte der Komposition, was insbesondere durch den frisch getauchten Riechstreifen festgestellt wird. Der Eindruck der ausgewogenen Form, verbunden mit blumig-salicylatartigen Noten beim Abriechen des gelagerten Riechstreifens erinnert sehr stark an Anthranilatriechstoffe. Sowohl frisch wie gelagert wirkt die Komposition nun kräftiger und besitzt eine stark erhöhte Diffusion.

30

35

Beispiel 7

Komposition mit Rosencharakter

5		<u>Gewichtsteile</u>
	Phenyläthylalkohol	465
	Geraniol synthetisch	80
	Zimtalkohol-substitut	70
	Nerol	65
10	Cynnamylpropionat	55
	Celestolid® (4-Acetyl-6-tert.butyl-1,1-dimethylindan)	10
	Dipropylenglykol	<u>155</u>
		900

- 15 Durch Zusatz von 100 Gewichtsteilen des Gemisches I wird der Rosencharakter der ursprünglichen Komposition deutlich wärmer und weicher, die Diffusion nimmt zu. Zudem tritt eine deutliche Damascon-Note auf. Im Fond wird der do-
- 20 minierende Moschus-Charakter leicht abgeschwächt und angenehm abgerundet.

Beispiel 8

25 Komposition mit Aprikosencharakter

		<u>Gewichtsteile</u>
	α -Jonon	160
	Dimethylbenzylcarbinyl-butytrat	100
30	Aethyl-acetyl-acetat	60
	Galaxolid® (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- γ -2-benzopyran)	50
	Undecalacton	30
	Palmarosaöl	40
	Allyljonon	40
35	Dipropylenglykol	<u>500</u>
		980

Durch den Zusatz von 20 Gewichtsteilen des Gemisches I

wird die apfelartige schwache Grün-Note der Grundkomposition sowie deren Moschus-Note vorteilhaft zur gewünschten Aprikosennote hin verändert. Die Komposition wird deutlich natürlicher, harmonischer, weniger rauh. Insbesondere im

5 Fond macht sich der Einfluss des Zusatzes deutlich bemerkbar, indem vorher nicht harmonisierende Elemente der Komposition nun sehr harmonisch miteinander verbunden werden und gleichzeitig der hier wenig erwünschte Moschus-Charakter zurückgedrängt wird.

10

Beispiel 9

Komposition (Chypre)

15		<u>Gewichtsteile</u>
	Styrallylacetat	20
	Methylnonylacetalddehyd [Aldehyd C ₁₂ -MNA] (10% in Diäthylphthalat)	20
	Vetiverylacetat	50
20	Rhodinol (Citronellol-Geraniol-Gemisch)	50
	Patchouliöl	50
	Baum-Moos absolut (50% in Diäthylphthalat)	50
	p-tert.-Butyl- α -methylhydrozimtaldehyd	100
	Hydroxycitronellal	100
25	Methyljonon	100
	Ambrette-Moschus	100
	Cumarin	100
	Bergamotteöl	<u>100</u>
		900

30

Der Zusatz von 100 Gewichtsteilen des Gemisches I zeitigt, auf dem frisch getauchten Riechstreifen eine sehr angenehme fruchtige Note, sodass die neue Komposition wesentlich wärmer und weicher wirkt, ohne aufdringlich

35 zu sein. Im Fond werden unangenehm seifig wirkende, störende Noten vor allem des Aldehyds C₁₂-MNA vorteilhaft überdeckt.

Beispiel 10

Fruchtaroma (Typ Aprikose)		<u>Gewichtsteile</u>	
5	Essigsäure-linalylester (10% in Aethanol)	0,3	0,3
	Zimtaldehyd (10% in Aethanol)	0,4	0,4
	Geraniol	0,5	0,5
	Angelikawurzelöl	0,5	0,5
	Buttersäure-amylester	1,0	1,0
10	Valeriansäure-amylester	1,0	1,0
	Vanillin	2,0	2,0
	γ -Nonalacton	2,0	2,0
	Petitgrainöl Paraguay	2,0	2,0
	Benzaldehyd	2,5	2,5
15	Orangenöl	5,0	5,0
	γ -Undecalacton	15,0	15,0
	Aethanol	967,8	947,8
	Gemisch I (10% in Aethanol)	--	20,0
20		<u>1'000,0</u>	<u>1'000,0</u>
		=====	=====

Durch den Zusatz von Gemisch I zu obiger Aprikosenkomposition wird deren fruchtige Note ganz deutlich verstärkt. Die fruchtige Note wirkt nun voller und abgerundeter, daneben tritt eine samtig-weiche Note in Erscheinung, die an vollreife Aprikosen erinnert.

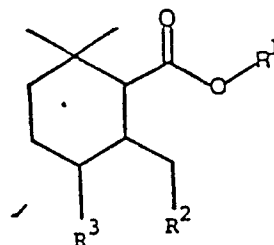
30

35

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel

5



10

I

worin R^1 C_{1-4} -Alkyl bedeutet und
 R^2 und R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellen,
 wobei aber nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind.

15

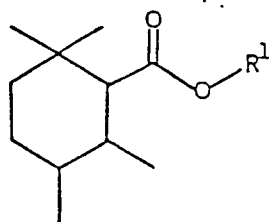
2. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin
 $R^2 = R^3 = \text{Methyl}$.

3. 2-Aethyl-3,6,6-trimethyl-cyclohexan-1-carbonsäure-
 20 äthylester.

4. 2,3,6,6-Tetramethyl-cyclohexan-1-carbonsäure-äthyl-
 ester.

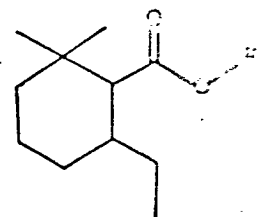
25 5. 2-Aethyl-6,6-dimethyl-cyclohexan-1-carbonsäure-
 äthylester.

6. Gemische von Verbindungen der Formeln



I'

und



35

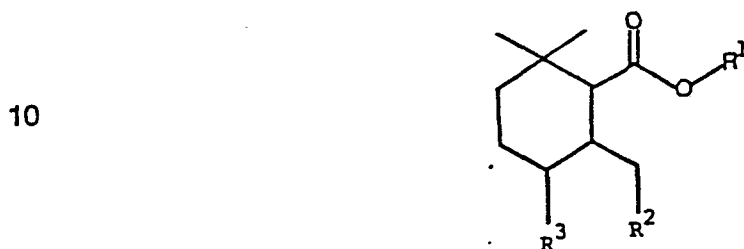
worin R^1 C_{1-4} -Alkyl bedeutet.



7. Gemische gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
dass R^1 =Aethyl bedeutet.

8. Gemische gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
5 dass R^1 =Isobutyl bedeutet.

9. Verbindungen der Formel



I

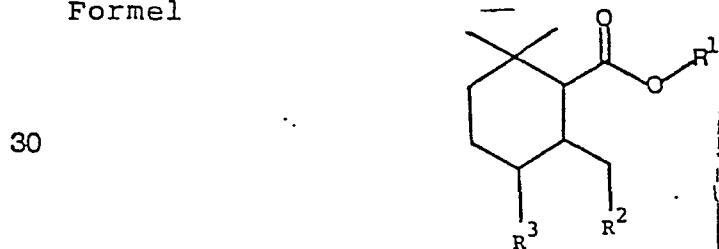
15

worin R^1 C_{1-4} -Alkyl bedeutet und
 R^2 und R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellen,
wobei aber nicht beide gleichzeitig Wasserstoff be-
deuten,

20 als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

10. Gemische nach Anspruch 6, 7 oder 8 als Riech- und/oder
Geschmackstoffe.

25 11. Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen, ge-
kennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der
Formel



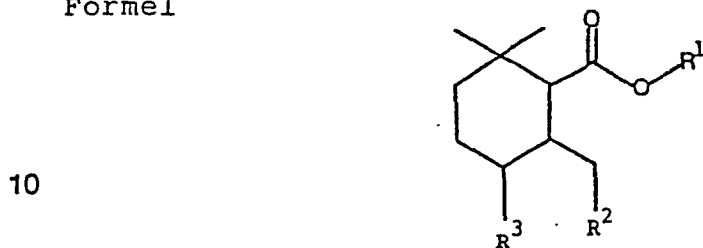
I

35

worin R^1 C_{1-4} -Alkyl bedeutet und
 R^2 und R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellen,
wobei aber nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind.

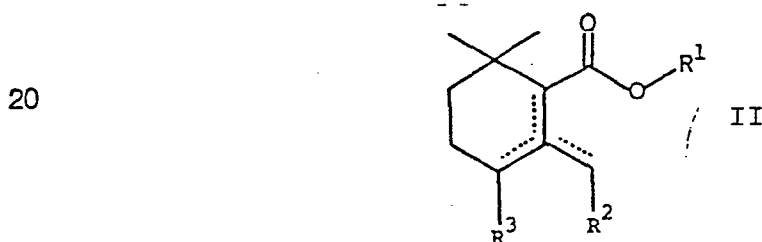
12 . Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen,
gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Gemisch nach
Anspruch 6 , 7 oder 8.

5 13 . Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der
Formel



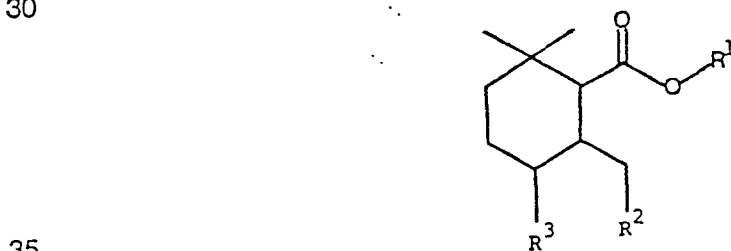
I

15 worin R¹ C₁₋₄-Alkyl bedeutet und
R² und R³ Wasserstoff oder Methyl darstellen,
wobei aber nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind,
dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ester der Formel



25 worin R¹, R² und R³ obige Bedeutung besitzen und eine
der drei gestrichelt gezeichneten Linien eine zu-
sätzliche Bindung darstellt,
katalytisch hydriert.

30 14. Verwendung von Verbindungen der Formel



I

worin R¹ C₁₋₄-Alkyl bedeutet und

R^2 und R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellen,
wobei aber nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind
als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

5 15. Verwendung von Gemischen nach Anspruch 6, 7 oder 8
als Riech- und/oder Geschmackstoffe.

10

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0053704

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 8921

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	FR - A - 2 329 655 (FIRMENICH) -----		C 07 C 69/75 C 67/303 A 01 K 7/46 A 23 L 1/226
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 C 69/00 C 07 C 67/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		08-03-1982	KINZINGER