

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 071 248
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82106790.7

(51) Int. Cl.³: **C 07 C 131/02**
C 11 B 9/00

(22) Anmeldetag: 27.07.82

(30) Priorität: 29.07.81 DE 3129934

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.02.83 Patentblatt 83/6

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH FR GB LI NL

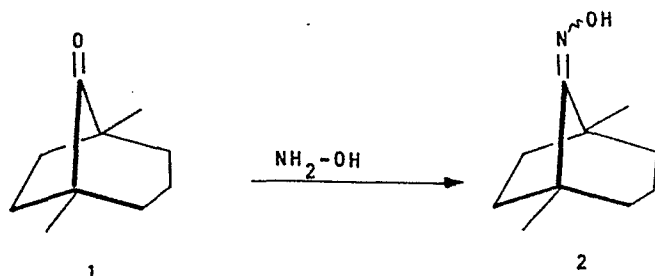
(71) Anmelder: Dragoco Gerberding & Co. GmbH
Dragocostrasse 1
D-3450 Holzminden(DE)

(72) Erfinder: Brunke, Ernst-Joachim, Dr.
Holbeinstrasse 6
D-3450 Holzminden(DE)

(74) Vertreter: Patentanwälte Müller-Boré, Deufel, Schön,
Hertel, Lewald, Otto
Postfach 86 07 20 Siebertstrasse 4
D-8000 München 86(DE)

(54) Verwendung von 1,5-Dimethyl-8-hydroximino-bicyclo[3.2.1]octan als Riech- und Aromastoff.

(57) Das aus 1,5-Dimethyl-bicyclo [3.2.1] octan-8-on (1) auf üblichem Weg dargestellte Oxim 2 ist ein Riechstoff mit intensivem fruchtig-grünen Duft, der an schwarze Johannisbeeren erinnert.

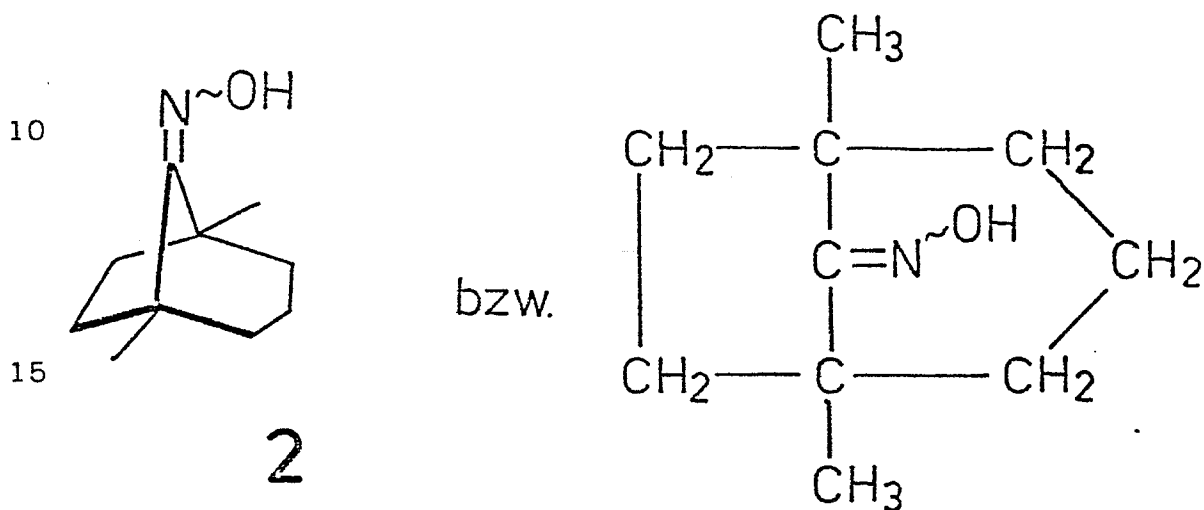


Das Oxim 2 besitzt auch Geschmackseigenschaften vom Typ "schwarze Johannisbeere". Daher kann die Verbindung 2 vorteilhaft als Riech- oder Aromastoff bzw. als Bestandteil von Riechstoff- oder Aromastoff-Mischungen verwendet werden.

EP 0 071 248 A1

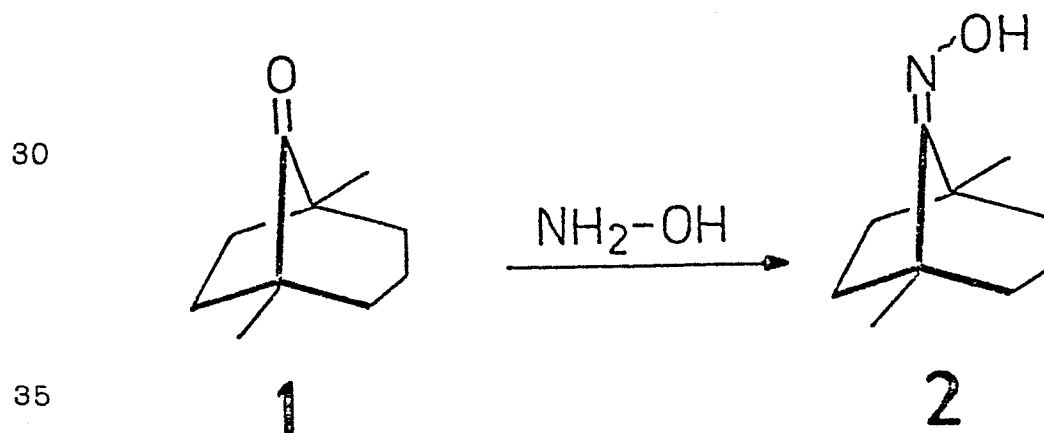
1 BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft die Verwendung von 1,5-Dimethyl-
 8-hydroximino-bicyclo [3.2.1] octan (2), wobei die ge-
 5 geschlängelte Linie geometrische Isomere bedeutet, als
 Riechstoff und somit



20

auch Parfümkompositionen, die durch einen Gehalt an der
 Verbindung 2 gekennzeichnet sind. Ebenfalls betroffen
 ist die Verwendung der Verbindung 2 als Aromastoff bzw.
 25 Bestandteil von Aroma-Kompositionen.



- 1 Die Darstellung der Verbindung 2 erfolgt in an sich bekannter
Weise durch Umsetzen des 1,5-Dimethyl-bicyclo [3.2.1] octan-8-on
(1) mit Hydroxylamin in Gegenwart einer starken Base, vorzugs-
weise Natrium- bzw. Kaliumacetat oder Natrium- bzw. Kalium-
5 hydroxid. Die Darstellung des Ketons 1 und des Oxims 2 sind
in der DE-OS 2 945 812 beschrieben worden. Über olfaktorische
oder gustatorische Eigenschaften des Oxims 2 war nichts bekannt.
- 10 In der Parfümerie und der Aromentechnik wird seit
längerer Zeit das kostspielige "bourgeois de cassis" und
in etwas grösserem Ausmass Bukkoblätter-Öl verwendet,
das ätherische Öl von Barosma betulina (Bartl. & Wendl.).
Dieses Öl wird in unterschiedlichen Qualitäten und
15 Mengen, jedoch stets zu einem relativ hohen Preis,
angeboten. Der interessante Geruchskomplex des Bukko-
blätter-Öls mit frischen süßen und grün-krautigen
Noten und ganz typischem "schwarze Johannisbeere"-
Charakter veranlasste verschiedene Arbeitskreise zur
20 Analyse des Öls (E. Sundt, B. Wilhalm, R. Chappaz und
G. Ohloff, Helv. Chim. Acta 54, 1801 (1971); D. Lamp-
arsky und P. Schudel, Parfums, Cosmét. Savons Fr. 2,
465 (1972)). Hierbei wurde vor allem das Menthol-thiol
als Träger der "schwarze Johannisbeere"-Note erkannt.
25 Das Menthon-thiol ist Gegenstand von Schutzrechten
(D. Lamparsky und P. Schudel, DT-OS 2 043 341;
E. Sundt und G. Ohloff, CH-PS 543 584).
- Auf dem Gebiet der Parfümerie ist bisher nur eine begrenzte An-
30 zahl von Oximen aliphatischer Aldehyde oder Ketone mit 7 - 10
Kohlenstoffatomen bekannt (R.T. Dahill, US-PS 3,637,533, Jan. 25, 1972;
vgl. DE-PS 1 692 002). Diese Aldehyde und Ketone (z.B. 2-Methyl-2-
hepten-6-on, Citronellal) sind gebräuchliche Riechstoffe mit
fruchtigen oder Citrus-Noten. Der Geruch der zugehörigen Oxime
35 weicht davon ab und wurde mit "grün-blätterartig", "grün-erdig",
"blumig" charakterisiert. Von den Oximen mono- oder polycyclischer
Ketone sind bisher keine besonderen Riechstoff-Eigenschaften be-
kannt. Es ist daher überraschend und neuartig, dass die neu dar-

- 1 gestellte Verbindung 2 einen intensiven frischen, fruchtig-grünen
Duft mit einer ausgeprägten "schwarze Johannisbeere"-Note auf-
weist. Dies war besonders überraschend, da das Keton 1 und dessen
Ketale lediglich krautige, erdige Noten besitzen. Die Ver-
5 bindung 2 kann aufgrund ihrer speziellen Duftcharakteristik
sehr gut als Riechstoff oder Bestandteil von Parfüm-Ölen einge-
setzt werden.
- 10 Die Verbindung 2 kann auch als Aromatisierungsmittel oder
Bestandteil von Aromen-Mischungen verwendet werden.

Die sensorische Beurteilung ergab:

- | | | |
|----|------------------------|--|
| 15 | Reizschwelle: | 0,2 ppm (in Zuckerwasser) |
| | Erkennungsschwelle: | 0,9 ppm |
| | Geschmacksbeurteilung: | süß, dunkel-fruchtig,
schwarze Johannisbeere |
| | | voller und weniger frisch
als Bukkoblätteröl |
| 20 | Geschmacksintensität: | ca. 50% von Bukkoblätteröl
ca. 5% von Menthon-thiol |

- Die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindung (2)
erfolgt , indem man 1,5-Dimethyl-bicyclo [3.2.1] octan-
25 8-on (1) in an sich bekannter Weise mit Hydroxylamin in
Gegenwart starker Basen, vorzugsweise Natrium- bzw.
Kaliumhydroxid oder Natrium- bzw. Kaliumacetat, um-
setzt. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in der
Wärme, wobei man bis zum Siedepunkt des Reaktions-
30 mediums arbeiten kann. Vorzugsweise wird jedoch bei
einer Temperatur zwischen 50°C und 75°C gearbeitet.
Aufarbeitung und Isolierung der Substanz erfolgen nach
den in der präparativen organischen Chemie üblichen
Methoden. Das so erhaltene Oxim 2 weicht im Schmelz-
35 punkt und IR-Daten von dem in der DE-OS 2 945 812 be-
schriebenen Material ab.

1 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

5 Darstellung von 1,5-Dimethyl-8-hydroximino-bicyclo
[3.2.1] octan (2)

Bei 60°C wurden 91,2 g (0,6 mol) 1,5-Dimethyl-bicyclo
[3.2.1] octan-8-on (1) zu einer Lösung von 78,7 g
10 (0,6 mol) Hydroxylaminhydrogensulfat und 54,2 g
(0,66 mol) Natriumacetat in 135 g Wasser getropft.
Nach 1 Std. Rühren bei 60°C liess man auf Raumtemperatur
abkühlen und extrahierte mit Ether. Die vereinigten
organischen Phasen wurden mit ges. Kochsalz-Lsg.
15 neutralgewaschen, getrocknet und eingeengt. Man er-
hielt 95 g (95%) 2 als kristalline Masse. Durch Um-
kristallisieren von 9 g Rohprodukt aus 15 ml Ethanol
wurden 8 g 2 vom Schmp. 129 - 130°C erhalten.
IR: 3400, 3250, 1685, 930 cm⁻¹ (Oxim). - NMR (CCl₄):
20 δ = 1,05, s (-CH₃, transoid zu -C=N-OH), 1,43, s (-CH₃,
cisoid zu -C=N-OH), 9,03 ppm (-C=N-OH). MS: m/z (%) =
167 (M⁺, 2%), 150 (85), 133 (15), 123 (17), 108 (23),
93 (100).
C₁₀H₁₇ON (M: 167.24).

25

Beispiel 2

Parfümöl mit orientalischer Note

30

Galbanumöl 10%ig	5 g
Vanillin 10%ig	20 g
p-Hydroxyphenylbutanon-3 10%ig	30 g
Maltol 1%ig	5 g
35 Zibeth echt 3%ig	20 g
Undecylenaldehyd 10%ig	30 g
Cyclohexyloxyessigsäureallylester 10%ig	30 g

1	Ambratinktur 5%ig	10 g
	Mandarinenöl italienisch	15 g
	Bergamottöl, Reggio	30 g
	Benzylacetat	30 g
5	Phenylethylalkohol	30 g
	Citronellol	10 g
	Rosenöl bulgarisch	10 g
	Rose de Mai, Absolue	10 g
	Hydroxicitronellal	50 g
10	Acetylcedren	150 g
	Vetiverylacetat	70 g
	Patchoulyöl Singapore	150 g
	3-(2',2',3'-Trimethylcyclopentenyl)- 2-methylbutanol	20 g
15	Methyldihydrojasmonat	100 g
	Cyclopentadecanolid	20 g
	Cumarin	10 g
	Moschus, Keton	50 g
	Benzylsalicylat	85 g
20	Isoeugenolmethylläther	20 g
	Ylang-Ylang-Öl	20 g
	Corianderöl	10 g
	Styrolylacetat	10 g
	Estragonöl	5 g
25	Benzoe Siam Resinoid	20 g
	Eichenmoos, jugoslawisch	10 g
	Labdanum-Extrakt	5 g
	Methyljonon, gamma	50 g
	Styrax-Extrakt	10 g
30	α -Methylzimtaldehyd	30 g
		1180 g
		=====

- 1 Das angeführte Parfümöl besitzt einen orientalischen
Duftkomplex mit blumig, holzigen Aspekten. Durch Zu-
gabe von 20 Teilen der Verbindung 2 werden blumig-
fruchtige Akkorde unterstützt und die Komposition in
5 der gewünschten Weise durch eine Bukko-Note ergänzt,
wie es teilweise nur durch "bourgeons de cassis" erreicht
wird.
- 10 Die Verbindung 2 kann im allgemeinen wie folgt ange-
wandt werden:
- a) als Riechstoff (in reiner Form)
- b) als Bestandteil von Parfümölen oder Flavour-
- 15 Mischungen, wobei übliche Konzentrationen 0,001 -
30%, vorzugsweise 0,1 - 20% sind.

20

25

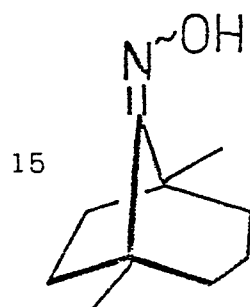
30

35

1 PATENTANSPRÜCHE

- 1.) Verwendung von 1,5-Dimethyl-8-hydroximino-
 bicyclo [3.2.1] octan (2), wobei die geschlängelte
 Linie geometrische Isomere bedeutet, als
 Riechstoff oder Bestandteil von Parfümkomposi-

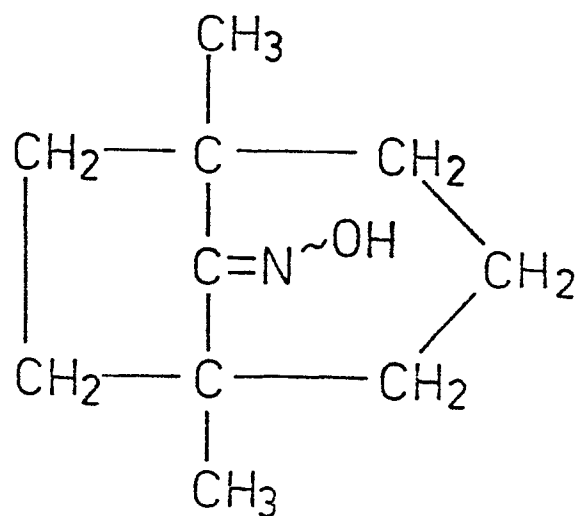
10



20

2

bzw.



tionen für kosmetische und technische Parfüm-
 ierungen.

25

- 2.) Verwendung von 1,5-Dimethyl-8-hydroximino-
 bicyclo [3.2.1] octan (2) als Aromastoff oder
 Bestandteil von Aroma-Kompositionen.

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0071248

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 6790.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D,Y	DE - A - 1 692 002 (IVAUDAN & CIE) * Seiten 1 bis 4 *	1-2	C 07 C 131/02 C 11 B 9/00
D,Y	DE - A1 - 2 945 812 (NAARDEN & SHELL AROMA CHEMICALS) * Seite 17, Zeilen 1 bis 7 *	1-2	C 07 C 131/00 C 11 B 9/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 C 131/00 C 11 B 9/00
			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: mchtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
Berlin	19-10-1982		BREW