



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer :

**0 071 248
B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :
09.01.85

51 Int. Cl.⁴ : **C 07 C131/02, C 11 B 9/00**

21 Anmeldenummer : **82106790.7**

22 Anmeldetag : **27.07.82**

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

30 Priorität : **29.07.81 DE 3129934**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
09.02.83 Patentblatt 83/06

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : **09.01.85 Patentblatt 85/02**

84 Benannte Vertragsstaaten :
CH FR GB LI NL

56 Entgegenhaltungen :
DE-A- 1 692 002
DE-A- 2 945 812

73 Patentinhaber : **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 26 02 47 Isartorplatz 6
D-8000 München 26 (DE)

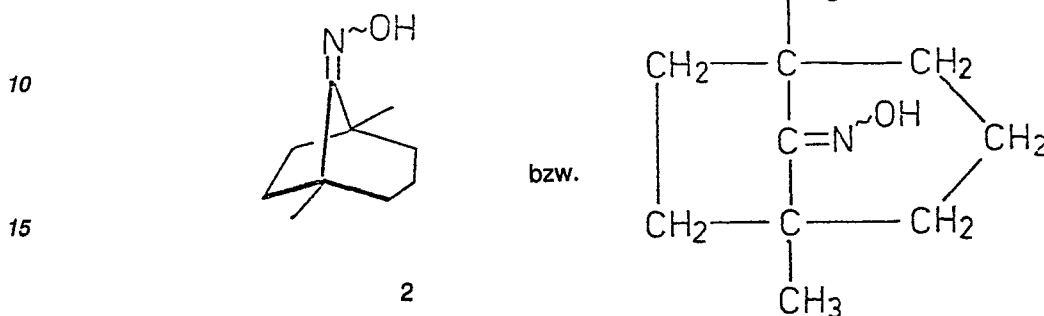
EP 0 071 248 B1

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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die 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 Parfümkompositionen für kosmetische und technische Parfümierungen

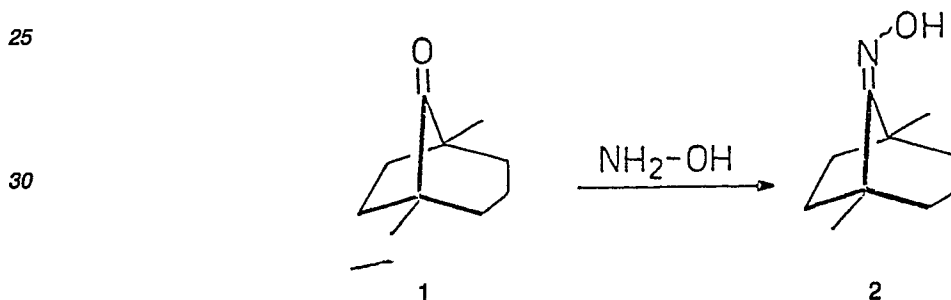
5



20

Ebenfalls betroffen ist die Verwendung der Verbindung 2 als Aromastoff bzw. Bestandteil von Aroma-Kompositionen.

25



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, vorzugsweise Natrium- bzw. Kaliumacetat oder Natrium- bzw. Kaliumhydroxid. 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.

In der Parfümerie und der Aromentechnik wird seit längerer Zeit das kostspielige « bourgeons 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 Mengen, jedoch stets zu einem relativ hohen Preis, angeboten. Der interessante Geruchskomplex des Bukkoblätter-Öls mit frischen süßen und grün-krautigen Noten und ganz typischem « schwarze Johannisbeere » — Charakter veranlasste verschiedene Arbeitskreise zur Analyse des Öls (E. Sundt, B. Wilhalm, R. Chappaz und G. Ohloff, Helv. Chim. Acta 54, 1801 (1971) ; D. Lamparsky und P. Schudel, Parfums, Cosmét. Savons Fr. 2, 465 (1972)). Hierbei wurde vor allem das Menthon-thiol als Träger der « schwarze Johannisbeere » — Note erkannt. 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 Anzahl von Oximen aliphatischer Aldehyde oder Ketone mit 7-10 Kohlenstoffatomen bekannt (R. T. Dahill, US-PS 3,637,533, Jan. 25, 1972 ; dgl. 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 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 bekannt. Es ist daher überraschend und neuartig, dass die dargestellte Verbindung 2 einen intensiven frischen, fruchtig-grünen Duft mit einer ausgeprägten « schwarze Johannisbeere »-Note aufweist. Dies war besonders überraschend, da das Keton 1 und dessen Ketale lediglich krautige, erdige Noten besitzen. Die Verbindung 2 kann aufgrund ihrer speziellen Duftcharakteristik sehr gut als Riechstoff oder Bestandteil von Parfüm-Ölen eingesetzt werden.

Die Verbindung 2 kann auch als Aromatisierungsmittel oder Bestandteil von Aromen-Mischungen verwendet werden.

Die sensorische Beurteilung ergab :

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

- 15 Die Herstellung der Verbindung (2) erfolgt, indem man 1,5-Dimethyl-bicyclo [3.2.1] octan-8-on (1) in an sich bekannter Weise mit Hydroxylamin in Gegenwart starker Basen, vorzugsweise Natrium- bzw. Kaliumhydroxid oder Natrium- bzw. Kaliumacetat, umsetzt. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in der Wärme, wobei man bis zum Siedepunkt des Reaktionsmediums arbeiten kann. Vorzugsweise wird jedoch bei einer Temperatur zwischen 50 °C und 75 °C gearbeitet. Aufarbeitung und Isolierung der Substanz
20 erfolgen nach den in der präparativen organischen Chemie üblichen Methoden. Das so erhaltene Oxim 2 weicht im Schmelzpunkt und IR-Daten von dem in der DE-OS 2 945 812 beschriebenen Material ab.
Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung :

Beispiel 1

- 25 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 (0,6 mol) Hydroxylaminhydrogensulfat und 54,2 g (0,66 mol) Natriumacetat in 135 g Wasser getropft.
30 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. neutralgewaschen, getrocknet und eingeeengt. Man erhielt 95 g (95 %) 2 als kristalline Masse. Durch Umkristallisieren von 9 g Rohprodukt aus 15 ml Ethanol wurden 8 g 2 vom Schmp. 129-130 °C erhalten.
IR : 3 400, 3 250, 1 685, 930 cm⁻¹ (Oxim). — NMR (CCl₄) :
35 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).

Beispiel 2

- 40 Parfümöl mit orientalischer Note

	Galbanumöl 10 %ig	5 g
	Vanillin 10 %ig	20 g
	p-Hydroxyphenylbutanon-3 10 %ig	30 g
45	Maltol 1 %ig	5 g
	Zibeth echt 3 %ig	20 g
	Undecylenaldehyd 10 %ig	30 g
	Cyclohexyloxyessigsäureallylester 10 %ig	30 g
	Ambratinktur 5 %ig	10 g
50	Mandarinenöl italienisch	15 g
	Bergamottöl, Reggio	30 g
	Benzylacetat	30 g
	Phenylethylalkohol	30 g
	Citronellol	10 g
55	Rosenöl bulgarisch	10 g
	Rose de Mai, Absolu	10 g
	Hydroxicitronellal	50 g
	Acetylcedren	150 g
	Vetiverylacetat	70 g
60	Patchoulyöl Singapore	150 g
	3-(2',2',3'-Trimethylcyclopentenyl)-2-methylbutanol	20 g
	Methyldihydrojasmonat	100 g
	Cyclopentadecanolid	20 g
	Cumarin	10 g
65	Moschus, Keton	50 g

	Benzylsalicylat	85 g
	Isoeugenolmethyläther	20 g
	Ylang-Ylang-Öl	20 g
	Corianderöl	10 g
5	Styrolylacetat	10 g
	Estragonöl	5 g
	Benzoe Siam Resinoid	20 g
	Eichenmoos, jugoslawisch	10 g
	Labdanum-Extrakt	5 g
10	Methyljonon, gamma	50 g
	Styrax-Extrakt	10 g
	α -Methylzimtaldehyd	30 g
		1 180 g

15

Das angeführte Parfümöil besitzt einen orientalischen Duftkomplex mit blumig, holzigen Aspekten. Durch Zugabe von 20 Teilen der Verbindung 2 werden blumigfruchtige Akkorde unterstützt und die Komposition in der gewünschten Weise durch eine Bukko-Note ergänzt, wie es teilweise nur durch « bourgeons de cassis » erreicht wird.

20

Die Verbindung 2 kann im allgemeinen wie folgt angewandt werden :

a) als Riechstoff (in reiner Form)

b) als Bestandteil von Parfümölen oder Flavour-Mischungen, wobei übliche Konzentrationen 0,001-30 %, vorzugsweise 0,1-20 % sind.

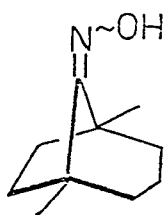
25

Ansprüche

30

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 Parfümkompositionen für kosmetische und technische Parfümierungen.

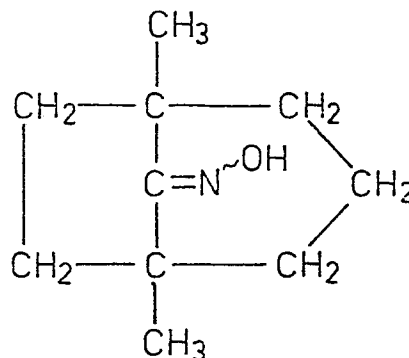
35



40

2

bzw.



45

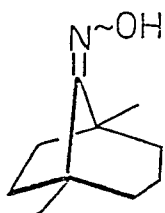
2. Verwendung von 1,5-Dimethyl-8-hydroximino-bicyclo [3.2.1] octan (2) als Aromastoff oder Bestandteil von Aroma-Kompositionen.

Claims

50

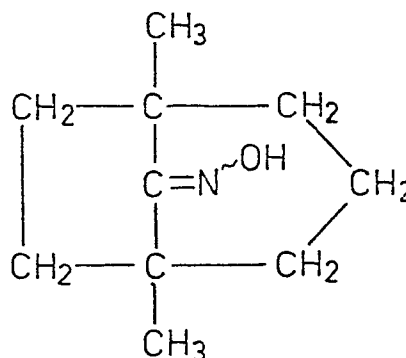
1. Use of 1,5 dimethyl-8-hydroximino-bicyclo [3.2.1] octane (2)

55



60

and



65

2 respectively

wherein the wavy line denotes geometric isomers, as flavoring agent or constituent of perfume compositions for cosmetic and technical perfuming.

2. Use of 1,5-dimethyl-8-hydroxyimino-bicyclo [3.2.1] octane (2) as flavoring agent or constituent of flavoring compositions.

5

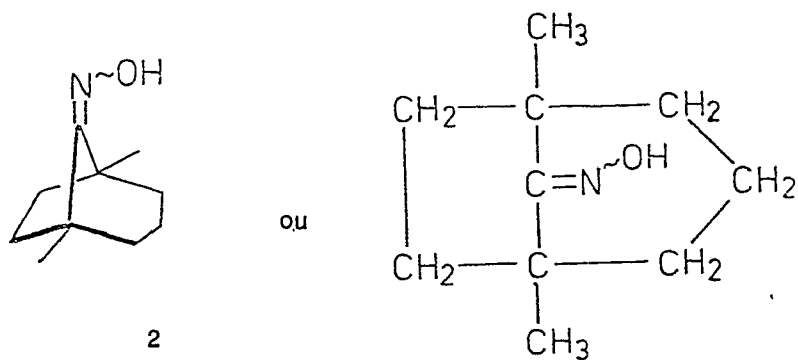
Revendications

1. Utilisation de 1,5-diméthyl-8-hydroxyimino-bicyclo [3.2.1] octane (2), où la ligne sinueuse signifie des isomères géométriques, en tant que parfum ou constituant de compositions de parfum pour parfums cosmétiques et techniques

15

20

25



2

2. Utilisation de 1,5-diméthyl-8-hydroxyimino-bicyclo [3.2.1] octane (2) en tant que substance aromatisante ou constituant de compositions aromatisantes.

35

40

45

50

55

60

65