



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer :

**0 085 352
B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
22.01.86

(51) Int. Cl.⁴ : **C 07 C131/00, A 61 K 7/46,
C 11 B 9/00**

(21) Anmeldenummer : **83100415.5**

(22) Anmeldetag : **19.01.83**

(54) **Ungesättigte Oxime (I) und Verfahren zu deren Herstellung, Verwendung von (I) als Riechstoffe sowie Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an (I).**

(30) Priorität : **03.02.82 CH 645/82**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
10.08.83 Patentblatt 83/32

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **22.01.86 Patentblatt 86/04**

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

(56) Entgegenhaltungen :
US-A- 3 453 317

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

(72) Erfinder : **Ochsner, Paul Albert, Dr.
Avenue des Tilleuls 30
CH-1203 Genf (CH)**

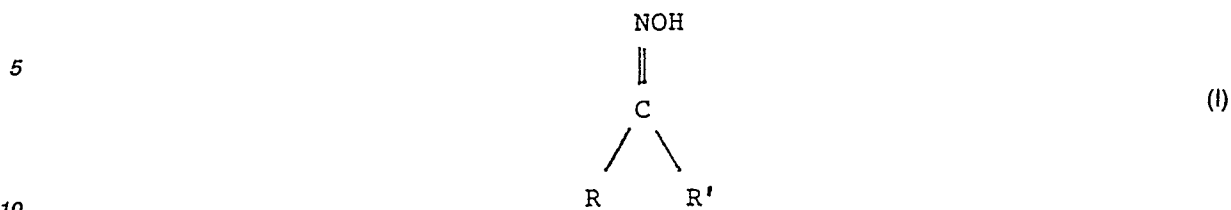
(74) Vertreter : **Urech, Peter, Dr. et al
Grenzacherstrasse 124 Postfach 3255
CH-4002 Basel (CH)**

EP 0 085 352 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).

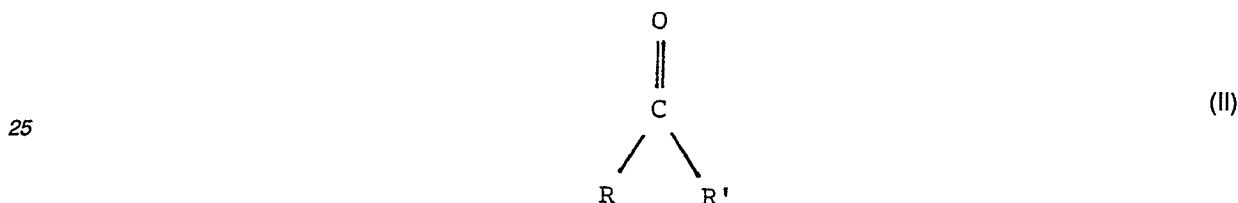
Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe. Es handelt sich dabei um die Verbindungen der Formel



worin R ein olefinisch einfach ungesättigter Kohlenwasserstoffrest ist, wobei die Ungesättigtheit sich in γ,δ -Stellung befindet, und R' ein gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und wobei die Anzahl Kohlenstoffatome von R + R' 10-13 beträgt.

- 15 Die Formel I soll die syn- und die anti-Formen der Oxime I umfassen. Die anti-Form ist bevorzugt. Die Reste R und R' können geradkettig oder verzweigt sein. R und R' enthalten vorzugsweise 10-12, speziell bevorzugt 10 oder 11 C-Atome. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel
- 20



- 30 worin R und R' obige Bedeutungen besitzen, mit Hydroxylamin bzw. einem seiner Salze umgesetzt.

Die Umsetzung der Verbindung der Formel II mit Hydroxylamin bzw. einem Salz davon kann nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden, siehe z. B. Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, Autorenkollektiv ; 7. Auflage ; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften ; Berlin 1967, 375 : Man lässt das Hydroxylamin zweckmässigerweise als Salz, z. B. als Hydrochlorid oder Sulfat in

35 pyridinenthaltender alkalischer Lösung bzw. in wässrig-alkalischer Lösung mit dem Keton II reagieren ; die Reaktionstemperatur ist dabei vorzugsweise die Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

Die Oxime können durch Destillation gereinigt werden.

Die Ausgangsketone II sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, z. B. durch Kettenverlängerung einfacher, handelsüblicher Ketone, beispielsweise mittels

40 Allylhalogeniden.

Die Verbindungen I weisen besondere organoleptische Eigenschaften auf, auf Grund derer sie sich vorzüglich als Riechstoffe eignen.

Die Erfindung betrifft demgemäss auch die Verwendung der Verbindungen I als Riechstoffe.

Die erfindungsgemässen Oxime zeichnen sich durch eine besondere Kombination von parfümistisch wertvollen Eigenschaften aus. Sie sind alle entweder farblos oder höchstens schwach gefärbt, leicht zugänglich, die einzelnen Ansätze sind konstant im Geruch, nicht irritierend, stabil und bequem in der Handhabung.

45

Die Verbindungen der Formel I erinnern geruchlich im allgemeinen an Noten von schwarzen Johannisbeeren, Salbei, Efeu, Grapefruit ; sie eignen sich aufgrund ihrer natürlichen Geruchsnoten und ihrer Halbdauer (Langzeiteffekt, insbesondere bezüglich Frische) insbesondere zur Modifizierung von bekannten, z. B.

50

a) blumigen Kompositionen, in denen z. B. die Citrusnoten verstärkt zum Ausdruck kommen sollen (z. B. für Cologne-Typen u. ä., Extraits),

b) des weiteren aber auch von fruchtigen Kompositionen, z. B. vom Typ Johannisbeere (Extrait-Typen), Kompositionen der femininen wie der männlichen Richtung, von

55

c) Kompositionen mit grünen Noten, wo insbesondere ein erwünschter natürlicher Effekt erzielt wird, und schliesslich von

d) Kompositionen, in denen generell der Charakter von natürlichen Ölen angestrebt wird, z. B. Flieder oder Lavendel.

60 Besonders interessante Verbindungen sind :

5-Aethyl-7-nonen-4-on-oxim

Geruch : nach schwarzen Johannisbeeren, wirkt natürlich, erdig, krautig.

- 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on-oxim
Geruch : nach schwarzen Johannisbeeren, Salbei, Lavendel, Grapefruit, lauchartig.
- 4,7-Dimethyl-6-nonen-3-on-oxim
Geruch : nach frischem Gemüse, nach Erbsen, Gänseblümchen, Hartriegelstrauch, gut haftend.
- 5 3-Aethyl-6-methyl-5-octen-2-on-oxim
Geruch : nach frischem Gemüse, nach Efeu, Hartriegelstrauch.
Weitere Beispiele von Verbindungen I sind :
2,4,4,6-Tetramethyl-6-hepten-3-on-oxim
Geruch : nach frischem Gemüse, nach Tomatenblättern, nach schwarzen Johannisbeeren, sehr
- 10 natürlich wirkend.
3,3,6-Trimethyl-5-octen-2-on-oxim
Geruch : nach Grapefruit, Johannisbeeren, gut haftend.
2,2,7-Trimethyl-6-nonen-3-on-oxim
Geruch : nach Dotterblumen, sehr natürlich wirkend.
- 15 Die Verbindungen I verbinden sich mit zahlreichen bekannten Riechstoffingredienzien 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 Angelikamasenöl, Baummoos-Absolue, Basilikumöl, Beifussöl, Bergamotteöl,
- 20 Castoreum, acetyliertes Cedernholzöl (z. B. Vertofix® IFF bzw. Cedartone® Givaudan), Corianderöl, Eichenmoos, Elemiöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Jasmin Absolue und seine Substitute, Kamillenöl, Lavandinöl, Lavendelöl, Mandarinenöl, Mastix Absolue Nelkenknospenöl, Neroliöl, Patchouliöl, Petitgrainöl Paraguay, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandalholzöl, Styrax, Vetiveröl, Wermutöl, Ylang-Ylang-Oel, Ysopoel, Zibetöl, Zitronenöl.
- 25 — Alkohole, wie Citronellol, Dimethylbenzylcarbinol, Dimetol® Giv. (2,6-Dimethyl-2-heptanol), Geraniol, Linalool, Menthol 3-Methyl-5-(2',2',3'-trimethyl-cyclopent-3'-en-1'-yl)-pentan-2-ol (Sandalore® Givaudan), Nerol, Phenyläthylalkohol, Phenylpropylalkohol, natürliches Rhodinol, Terpeneol, α-Terpeneol, 2,2,8-Trimethyl-7-nonen-3-ol, Zimtalkohol.
— Aldehyde, wie α-Amylzimtaldehyd, Citral, Cyclamenaldehyd, Decanal, 3,5-Dimethyl-cyclohex-3-en-carboxaldehyd, n-Dodecanal, Heliotropin, α-Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, Methylnonylacetaldehyd, p-tert. Butyl-α-methyl-di-hydro-zimt-aldehyd (z. B. Lilial® Givaudan), n-Undecen-10-al.
— Ketone, wie Acetylcedren, Allyljonon, p-Hydroxybenzylacetone, α-Jonon, 2,4,4,7-Tetramethyl-6,8-nonadien-3-on, p-Methylacetophenon, Methyljonon, 1,2,3,4-Tetrahydro-1,1-dimethyl-4-propionyl-naphthalin.
- 35 — Ester, wie Aethylacetoacetat, 3-Aethyl-1,1-dimethyl-cyclohex-3-en-2-carbonsäure-äthylester (Givescone® Givaudan), 3-Aethyl-1,1,4-trimethyl-cyclohexen-3-en-2-carbonsäure-äthylester (Myrascone® Givaudan), Allylphenoxyacetat, Amylsalicylat, Benzylacetat, Benzylsalicylat, Bornylacetat, Cedrylacetat, Cinnamylformiat, cis-3-Hexenylacetat, cis-3-Hexenylbenzoat, Geranylacetat, Hexylsalicylat, Isobutylsalicylat, Linalylacetat, Linalylanthranilat, Methyl-dihydrojasmonat, 4-[4-Methyl-3-pentenyl]-cyclohex-3-en-1-yl-carbinylacetat (z. B. Myraldylacetat® Givaudan), Oxyoctalinformiat Giv. (Δ¹-1,5,9,10-Tetramethyl-5-formoxy-octalin), Phenyläthylacetat, Styrallylacetat, Terpenylacetat, p-tert. Butylcyclohexylacetat.
- 40 — Lactone, wie Cumarin, γ-Decalacton, γ-Dodecalacton, γ-Nonalacton, γ-Undecalacton.
— verschiedene weitere, in der Parfümerie oft benützten Komponenten, wie Acetaldehyd-propylphenyl-äthylacetal, Cyclocitrylidenacetonitril, 1,1-Dimethyl-4-acetyl-6-tert. butylindan, Dodecahydro-3a,6,6-9a-tetramethyl (2,1-b) furan, Eugenol, Galaxolid IFF (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin), Indol, Isobutylchinolin, p-Menthan-8-thiol-3-on, Methyleugenol, Methyl-1-methyl-cyclododecyläther (z. B. Madrox® Givaudan), Moschus-Verbindungen (Ketonmoschus, 12-Oxahexadecanolid (z. B. Musk 174® Naarden), 8,12-Oxido-13-14,15,16-tetranorlabdan (Fixateur 404®).
- Die Verbindungen der Formel I lassen sich in weiten Grenzen einsetzen, die beispielsweise von 0,1 (Detergentien) — 50 % (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 %. Die mit I hergestellten Kompositionen lassen sich für alle Arten von parfümierten Verbrauchsgütern einsetzen (Eaux de Cologne, Eaux de
- 55 Toilette, Extraits, Lotionen, Crèmes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Desodorantien, Detergentien, Tabak, etc.).
Die Verbindungen I können demgemäss bei der Herstellung von Kompositionen und — wie obige Zusammenstellung zeigt — unter Verwendung einer breiten Palette bekannter Riechstoffe, verwendet werden. Bei der Herstellung solcher Kompositionen können die oben aufgeführten bekannten Riechstoffe nach (dem Parfümeur bekannter) Art und Weise verwendet werden, wie z. B. aus W. A. Poucher, Perfumes, Cosmetics and Soaps 2, 7. Auflage, Chapman und Hall, London 1974 hervorgehend.
- 60

Beispiel 1

- 65 In einem mit Rührer, Thermometer und Kühler versehenen Rundkolben löst man 14,8 g Hydroxyla-

minsulfat in 30 ml Wasser. Währenddem man 29 g 33 %ige Natronlauge zugibt, hält man durch Kühlen die Temperatur bei 25 °C. Dann tropft man langsam bei Zimmertemperatur eine Lösung von 27 g 5-Aethyl-7-nonen-4-on (Siedepunkt : 74 °C/5 mmHg ; $n_D^{20} = 1,440\ 7$) in 50 ml Aethanol zu. Hierauf wird eine Stunde bei Rückflusstemperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird auf Eiswasser gegossen, in Aether aufgenommen und neutral gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und man erhält 26,8 g rohes Oxim, welche fraktioniert destilliert werden.

Siedepunkt des reinen 5-Aethyl-7-nonen-4-on-oxims (10,5 g) : 118 °C/5 mmHg ; $n_D^{20} = 1,469\ 1$.

Auf analoge Weise werden erhalten :

— aus 41,7 g 4,7-Dimethyl-6-nonen-3-on (Siedepunkt 75 °C/6 mmHg ; $n_D^{20} = 1,447\ 2$) und 20,5 g Hydroxylaminsulfat 29,1 g 4,7-Dimethyl-6-nonen-3-on-oxim ; Siedepunkt 85 °C/0,5 mmHg ; $n_D^{20} = 1,476\ 2$.

— aus 25,5 g 3,3,6-Trimethyl-5-octen-2-on (Siedepunkt 75 °C/6 mmHg ; $n_D^{20} = 1,450\ 0$) und 13,2 g Hydroxylaminsulfat 8 g 3,3,6-Trimethyl-5-octen-2-on-oxim ; Siedepunkt 70°/0,15 mmHg ; $n_D^{20} = 1,479\ 0$.

— aus 32,6 g 2,2,7-Trimethyl-6-nonen-3-on (Siedepunkt 88 °C/5 mmHg ; 1,444 8) und 14,8 g Hydroxylaminsulfat 1,1 g 2,2,7-Trimethyl-6-nonen-3-on-oxim ; Siedepunkt 86-87 °C/0,45 mmHg ; $n_D^{20} = 1,471\ 5$.

Beispiel 2

In einem mit Rührer, Thermometer und Kühler versehenen Rundkolben wird eine Lösung von 20 g Hydroxylaminchlorhydrat und 20 g Pyridin in 200 ml Aethanol während einer Stunde bei Rückflusstemperatur gehalten. Hierauf werden 20 g 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on (Siedepunkt 76 °C/5 mmHg ; $n_D^{20} = 1,446\ 9$) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird während weiteren 3 Stunden bei Rückflusstemperatur gehalten. Hierauf wird der grösste Teil des Aethanols abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird auf Eiswasser gegossen und in Aether aufgenommen. Die Aetherlösung wird zuerst mit Wasser, dann mit 5 %iger Salzsäure zwecks Eliminierung des Pyridinüberschusses, dann wieder mit Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen. Nach dem Abdampfen des Aethers erhält man 18 g Rohprodukt. Durch Destillieren gewinnt man 15,3 g Ausgangsketon zurück. Der Rückstand (1,2 g) besteht aus 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on-oxim, $n_D^{20} = 1,477\ 0$.

Auf analoge Weise werden erhalten :

— aus 30 g 3-Aethyl-6-methyl-5-octen-2-on (Sdp. 77 °C/6 mmHg ; $n_D^{20} = 1,447\ 6$), 30 g Hydroxylaminchlorhydrat und 30 g Pyridin 12,8 g 3-Aethyl-6-methyl-5-octen-2-on-oxim ; Sdp. 77 °C/0,2 mmHg ; $n_D^{20} = 1,475\ 0$.

— aus 34 g 2,4,4,6-Tetramethyl-6-hepten-3-on (Sdp. 62 °C/5 mmHg ; $n_D^{20} = 1,444\ 5$), 34 g Hydroxylaminchlorhydrat und 34 g Pyridin 1,1 g 2,4,4,6-Tetramethyl-6-hepten-3-on-oxim ; Sdp. 75 °C/0,3 mmHg ; $n_D^{20} = 1,474\ 5$.

Beispiel 3

Parfumerie-Base allgemein blumiger Richtung

		Gewichtsteile
45	Terpineol	260
	Hydroxycitronellal	200
	Phenyläthylalkohol	200
	Zimtalkohol-substitut	100
	Phenylpropylalkohol	100
50	Zimtformiat	20
	Linalool	15
	Terpenylacetat	10
	Ketonmoschus(1-Acetyl-2,6-di-methyl-4-tert.butyl-3,5-dinitrobenzol)	10
	Geranylacetat	10
55	Jasmin synthetisch	10
	Eugenol	5
	Undecalacton	5
	p-Methylacetophenon	5
	Indol 10 % in Dipropylenglykol (DPG)	5
60	C-10-Aldehyd (n-Decanal) 10 % in DPG	5
		960

Ein Zusatz von 60 Teilen 5-Aethyl-7-nonen-4-on-oxim bringt dieser Base, welche ursprünglich eher Richtung Flieder zeigte, viel mehr fruchtige, süsse und wärmere Noten. Die neue Base wirkt nun

angenehm orientalisch und zusätzlich ist eine Note Richtung Orchidee zu erkennen. Das neue Oxim verbindet sich ausgezeichnet mit den Ingredienzien dieser Base.

Beispiel 4

5

Parfumerie-Base Richtung Tee

		Gewichtsteile
10	Bergamotteöl	150
	Linalool	100
	Hydroxycitronellal	100
	Methyldihydrojasmonat	60
	Patchouliöl	40
15	Basilikumöl	30
	Methyleugenol	20
	β-Jonon	20
	Formiate oxyoctaline® Giv(3,4,5,-6,7,8,9,10-Octahydro-1,6,9,10-tetramethyl-5-formoxy naphthalin)	10
20	Galaxolide® IFF(1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-γ-2-benzopyran)	10
	Bornylacetat	10
	Corps Lavande® Giv(2,2,8-Trimethyl-7-nonen-3-ol)	10
	Baummoos absolut farblos	10
	Zitronenöl	10
25	Vertofix® IFF (Acetylcedren)	10
	Indol 10 % in DPG	10
	DPG	350
		950

30

Gibt man zu diesem Chypre 50 Teile 5-Aethyl-7-nonen-4-on-oxim, so wird die Base überraschend Richtung Tee modifiziert. Sie wirkt nun frischer, grüner, würziger und krautiger, weist also den sehr typischen Aspekt von chinesischem Rauch-Tee auf.

35

Beispiel 5

Parfumerie-Chypre

		Gewichtsteile
40	Hydroxycitronellal	100
	Bergamotteöl	80
	Methyldihydrojasmonat	80
	α-Hexylzimtaldehyd	80
45	Phenyläthylalkohol	80
	Baummoos absolut farblos	40
	Patchouliöl	40
	Linalool	40
	α-Jonon	40
50	Ketonmoschus (1-Acetyl-2,6-dimethyl-4-tert.butyl-3,5-dinitrobenzol)	40
	Vetiveröl	20
	Sandelholzöl	20
	Benzylacetat	20
	Styrallylacetat	5
55	Undecalacton	5
	C-11-Aldehyd 10 % in DPG (ω-Undecenal)	5
	Zibetöl 10 % in DPG	5
	DPG	200
		900

60

Gibt man zu obiger Chypre-Base 100 Teile 5-Aethyl-7-nonen-4-on-oxim, so wirkt die entstehende Base viel pudriger, fruchtiger, auch holziger und damit wärmer. Ein leicht würziger Unterton verleiht dem entstandenen Chypre ein sehr eigenwilliges Element, welches sich sehr gut in der modernen Parfümerie verwenden lässt.

65

0 085 352

Beispiel 6

Parfumerie-Grün-Base

5		Gewichtsteile
	Bergamotteöl	200
	Labienone® Giv(2,4,4,7-Tetramethyl-6,8-nonadien-3-on)	200
	Tetrascone® Giv(1,2,3,4-Tetrahydro-1,1-dimethyl-4-propionynaphthalin)	100
10	Linalylacetat	100
	α-Hexylzimtaldehyd	100
	Benzylsalicylat	100
	Methyl Dihydrojasmonat	60
	Basilikumöl	30
15	Linalylanthranilat	20
	Mastixöl	10
	Corps Cassis® Giv(8-Mercapto-p-menthan-3-on)	5
	Galbanumöl	5
	DPG	50
20		
		980

Ein Zusatz von 20 Teilen 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on-oxim bringt in diese Grün-Base überraschenderweise eine sehr angenehme, fruchtige Note ein, welche sehr stark an Grapefruit erinnert. Die Base wird damit kräftig modifiziert : War die ursprüngliche Base allgemein blumig-grün, so wird die neue Base in origineller Weise Richtung modernem Cologne verändert. Sie wirkt viel frischer und wesentlich kräftiger.

Beispiel 7

Parfumerie-Base Richtung Lindenblüte

30		Gewichtsteile
35	Hydroxycitronellal	150
	Lilial® Giv(p-tert-Butyl-α-methyl-hydrozimtaldehyd)	150
	Linalool	150
	DPG	100
40	α-Jonon	100
	Phenyläthylalkohol	50
	n-Hexyl-salicylat	40
	Linalylanthranilat	35
	Galbanum synth.	20
45	Kamillenöl römisch	5
		800

Gibt man zu dieser blumigen Base 200 Teile 4,7-Dimethyl-6-nonen-3-on-oxim, so wird diese primär allgemein blumige Base sehr angenehm Richtung Lindenblüte verändert. Es erscheint nun eine sehr frische, grüne und gleichzeitig viel weichere Note. Ausserdem wird der blumige Effekt verstärkt.

Beispiel 8

Parfumerie-Base Richtung Cyclamen

55		Gewichtsteile
	DPG	260
60	Phenyläthylalkohol	150
	Cyclamenaldehyd	100
	Linalylacetat	80
	Geraniol	80
	Benzylacetat	70
65	Hydroxycitronellal	50

	α -Jonon	50
	α -Amylzimtaldehyd	50
	Linalool	40
	C-12-Aldehyd (Laur.) 10 % Propylenglykol	20
5		
		950

Gibt man zu dieser Base 50 Teile 4,7-Dimethyl-6-nonen-3-on-oxim, so wird die Base wesentlich grüner, frischer und blumiger. Der typische Cyclamen-Aspekt wird in sehr vorteilhafter Weise unterstrichen.

Ein Zusatz von 50 Teilen 3-Aethyl-6-methyl-5-octen-2-on-oxim bewirkt das Hervortreten einer fruchtig-frischen Note, welche sich sehr angenehm mit der blumigen Note verbindet.

Beispiel 9

15

Parfumerie-Base Richtung Chypre

		Gewichtsteile
20	DPG	150
	α -Jonon	100
	Phenyläthylalkohol	100
	Corps Lavande® Giv(2,2,8-Trimethyl-7-nonen-3-ol)	60
	α -Hexylzimtaldehyd	60
25	Fixolide® Giv(7-Acetyl-1,1,3,4,-4,6-hexamethyltetralin)	60
	Linalylacetat	60
	1-Methylcyclododecylmethyläther	60
	Benzylacetat	30
	Cedartone (Acetylcedren)	30
30	Baccartol® Giv(Citronellal-Aceton-kondensationsprodukt)	30
	Baummoos absolut farblos	20
	Styrallylacetat	20
	Petitgrain synth.	20
	Galbanum synth.	20
35	Hydroxycitronellal	15
	Ylang synth.	10
	Dimetol® Giv(2,6-Dimethyl-2-heptanol)	10
	Styrax synth.	10
	Beifussöl	10
40	Isobutylchinolin 10 % DPG	5
	C-11-Aldehyd (ω -Undecenal) 10 % DPG	5
	Indol 10 % DPG	5
	Nelkenknospenöl	5
	Undecalacton	3
45	Isoeugenol	2
		900

Gibt man zu diesem Parfumerie-Chypre 100 Teile 3-Aethyl-6-methyl-5-octen-2-on-oxim, so wird dessen Geruchscharakter in vorteilhafter Weise verstärkt. Es entsteht eine ledrige, würzige Nebennote, welche der Komposition viel mehr Volumen und Leben verleiht. Sie ist nun sehr gut geeignet für Herren-Linien.

Beispiel 10

55

Parfumerie-Base Richtung Magnolia

		Gewichtsteile
60	Lilial® (p-tert.Butyl- α -methyl-hydrozimtaldehyd)	200
	Hydroxycitronellal	170
	Nerol	150
	Zimtalkohol-subst.	100
	Ylang-Ylangöl	100
	Bergamotteöl	60
65	Eugenol	50

	Heliotropin	40
	Terpineol	30
	Citral	20
	Jasmin subst.	10
5	Benzylacetat	10
	Neroliöl	10
	Cyclamenaldehyd	10
	C-10-Aldehyd 10 % in Propylenglykol	10
10		970

Ein Zusatz von 30 Teilen 3-Aethyl-6-methyl-5-octen-2-on-oxim bringt dieser Base wesentlich mehr Volumen ; sie wird weicher, blumiger und zugleich viel frischer.

15 Nach 24 Stunden ist ein sehr deutlicher Grün-Charakter feststellbar. Die Base ist, verglichen mit der ursprünglichen Base, viel haftender.

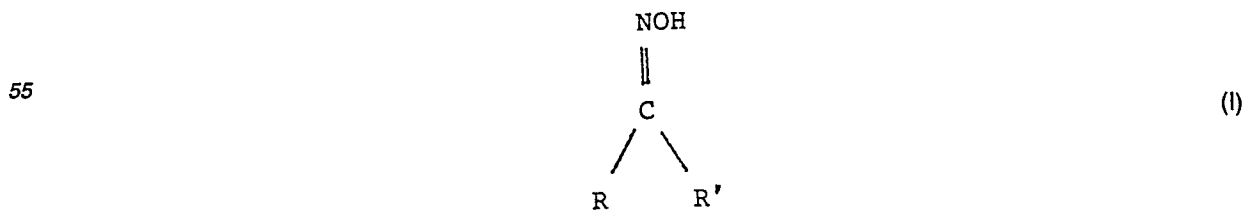
Beispiel 11

	Parfumerie-Cologne	
20		Gewichtsteile
	DPG	265
	Bergamotteöl	200
25	Linalylacetat	100
	Linalool	80
	Zitronenöl italienisch	80
	α-Amylzimtaldehyd	50
	Methyldihydrojasmonat	30
30	α-Jonon	30
	Geraniol	30
	Citral	20
	Eugenol	20
	Baummoos absolut	20
35	Mandarinöl	5
	Rosmarinöl	5
	Castoreum synth.	5
	Ylangöl	5
	Indol 10 % DPG	5
40		
		950

Ein Zusatz von 50 Teilen 3-Aethyl-6-methyl-5-octen-2-on-oxim bewirkt in diesem Cologne eine viel grössere Intensität. Die Base wirkt viel grüner, kräftiger, aber auch blumiger ; sie haftet auch viel länger.
 45 Die neue Substanz zeigt hier einen sehr schönen, die verschiedenen Elemente verbindenden Effekt. Die Komposition wirkt viel harmonischer durch Zusatz von 3-Aethyl-6-methyl-5-octen-2-on-oxim.

Patentansprüche

50 1. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R ein olefinisch einfach ungesättigter Kohlenwasserstoffrest ist, wobei die Ungesättigtheit sich in γ,δ-Stellung befindet, und R' ein gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und wobei die Anzahl Kohlenstoffatome von R + R' 10-13 beträgt.

65 2. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl Kohlenstoffatome von R + R' 10-12 beträgt.

3. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl Kohlenstoffatome von R + R' 10 oder 11 beträgt.

4. Eine Verbindung ausgewählt aus 2,4,4,6-Tetramethyl-6-hepten-3-on-oxim, 3-Aethyl-6-methyl-5-octen-2-on-oxim, 3,3,6-Trimethyl-5-octen-2-on-oxim, 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on-oxim, 5-Aethyl-7-nonen-4-on-oxim, 4,7-Dimethyl-6-nonen-3-on-oxim, 2,2,7-Trimethyl-6-nonen-3-on-oxim.

5. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1.

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin R und R' die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, mit Hydroxylamin bzw. einem seiner Salze umgesetzt.

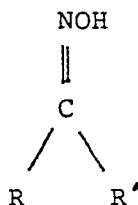
7. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, als Riechstoffe.

8. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl Kohlenstoffatome von R + R' 10-12 beträgt.

9. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl Kohlenstoffatome von R + R' 10 oder 11 beträgt.

Claims

1. Compounds of the general formula



wherein R is an olefinic mono-unsaturated hydrocarbon residue in which the unsaturation is present in the γ - δ -position and R' is a saturated hydrocarbon residue with 1 to 4 carbon atoms, and wherein the number of carbon atoms of R + R' amounts to 10-13.

2. Compounds of general formula I in accordance with claim 1, characterized in that the number of carbon atoms of R + R' amounts to 10-12.

3. Compounds of general formula I in accordance with claim 1 or 2, characterized in that the number of carbon atoms of R + R' amounts to 10 or 11.

4. A compound selected from 2,4,4,6-tetramethyl-6-hepten-3-one oxime, 3-ethyl-6-methyl-5-octen-2-one oxime, 3,3,6-trimethyl-5-octen-2-one oxime, 2,4,4,7-tetramethyl-6-octen-3-one oxime, 5-ethyl-7-nonen-4-one oxime, 4,7-dimethyl-6-nonen-3-one oxime, 2,2,7-trimethyl-6-nonen-3-one oxime.

5. An odorant substance composition, characterized by a content of a compound of formula I in accordance with claim 1.

6. A process for the manufacture of the compounds of formula I in accordance with claim 1, characterized by reacting a compound of the formula



wherein R and R' have the significance given in claim 1, with hydroxylamine or one of its salts.

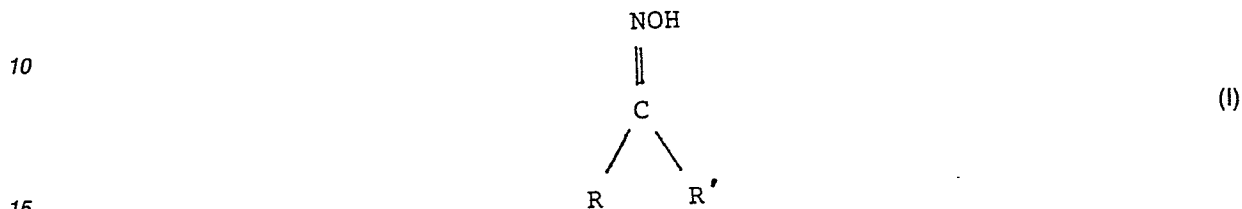
7. The use of compounds of formula I in accordance with claim 1 as odorant substances

8. The use of compounds of general formula I in accordance with claim 7, characterized in that the number of carbon atoms of R + R' amounts to 10-12.

9. The use of compounds of general formula I in accordance with claim 8, characterized in that the number of carbon atoms of R + R' amounts to 10 or 11.

5 Revendications

1. Composés de formule générale



où R est un radical hydrocarboné oléfiniquement mono-insaturé, où l'insaturation se trouve en position γ , δ , et R' est un radical hydrocarboné saturé en C1 à C4, et où le nombre d'atomes de carbone de R + R' s'élève à 10-13.

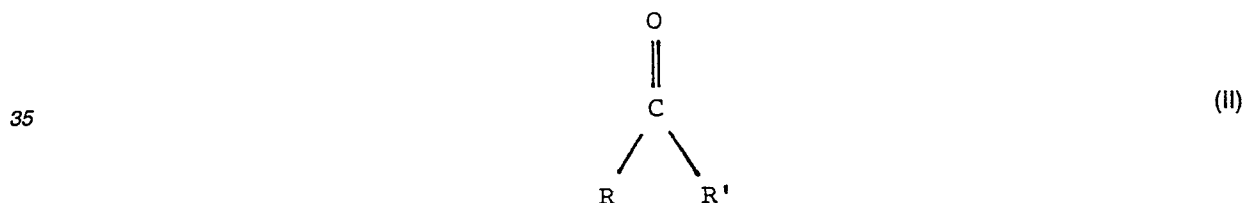
20 2. Composés de formule générale I selon la revendication 1, caractérisés en ce que le nombre d'atomes de carbone de R + R' s'élève à 10-12.

3. Composés de formule générale I selon les revendications 1 et 2, caractérisés en ce que le nombre d'atomes de carbone de R + R' s'élève à 10 ou 11.

25 4. Composé choisi parmi le 2,4,4,6-tétraméthyl-6-hepten-3-on-oxime, le 3-éthyl-6-méthyl-5-octen-2-on-oxime, le 3,3,6-triméthyl-5-octen-2-on-oxime, le 2,4,4,7-tétraméthyl-6-octen-3-on-oxime, le 5-éthyl-7-nonen-4-on-oxime, le 4,7-diméthyl-6-nonen-3-on-oxime, le 2,2,7-triméthyl-6-nonen-3-on-oxime.

5. Composition odorante caractérisée en ce qu'elle contient un composé de formule I selon la revendication 1.

30 6. Procédé de préparation des composés de formule I selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule



40 où R et R' ont la signification donnée dans la revendication 1, avec l'hydroxylamine ou un de ses sels.

7. Utilisation de composés de formule I selon la revendication 1, comme substances odorantes.

8. Utilisation de composés de formule générale I selon la revendication 7, caractérisée en ce que le nombre d'atomes de carbone de R + R' s'élève à 10-12.

45 9. Utilisation de composés de formule générale I selon la revendication 8, caractérisée en ce que le nombre d'atomes de carbone de R + R' s'élève à 10 ou 11.

50

55

60

65