



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer: 0 168 415  
B1

⑯

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
12.08.87

⑯ Int. Cl. 4: C 11 B 9/00, A 61 K 7/46,  
C 07 C 69/00

⑯ Anmeldenummer: 85900107.5

⑯ Anmeldetag: 14.12.84

⑯ Internationale Anmeldenummer:  
PCT/EP 84/00401

⑯ Internationale Veröffentlichungsnummer:  
WO 85/03084 (18.07.85 Gazette 85/16)

---

⑯ VERWENDUNG VON SALICYLSÄUREESTERN ALS RIECHSTOFFE, DIESE ENTHALTENDE  
RIECHSTOFFKOMPOSITIONEN, SOWIE NEUE SALICYLSÄUREESTER.

---

⑯ Priorität: 07.01.84 DE 3400342

⑯ Patentinhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf  
Aktien, Postfach 1100 Henkelstrasse 67, D-4000  
Düsseldorf- Holthausen (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
22.01.86 Patentblatt 86/4

⑯ Erfinder: SCHAPER, Ulf- Armin, Randstrasse 18 a,  
D-4150 Krefeld (DE)  
Erfinder: STRESCHNAK, Benno,  
Schönwasserstrasse 259, D-4150 Krefeld (DE)  
Erfinder: BLÖSL, Siegfried, Itterstrasse 33, D-4000  
Düsseldorf 13 (DE)  
Erfinder: SOMMER, Walter, Gatzenstrasse 165,  
D-4150 Krefeld (DE)

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
12.08.87 Patentblatt 87/33

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR LI NL

⑯ Entgegenhaltungen:  
DE-C-144 002  
DE-C-406 225

Chemical Abstracts, vol. 98, no. 16, 18 April 1983,  
Columbus, Ohio (US) see page 364, abstract  
132150g, ES, A, 506622 (TRAUMHAFT S.A.) 1st  
October 1982  
S. Arctander: "Perfume and Flavor Chemicals"  
(Aroma Chemicals) I published 1969, Montclair, N.J.  
(US) see numbers 218, 340, 529, 530, 783, 1628, 1680,  
1906, 2241  
Chemical Abstracts, vol. 76, no. 23, 5 June 1972,  
Columbus, Ohio (US)

EP 0 168 415 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).

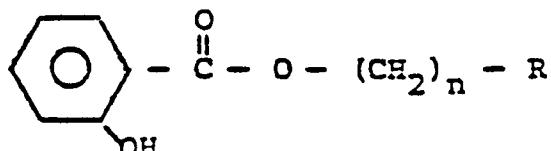
**Beschreibung**

Aus der Literatur ist eine Vielzahl von Estern der Salicylsäure bekannt. Einige Ester haben Verwendung in der Riechstoffindustrie gefunden, z.B. der Methyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Benzyl- und 3-Hexenylsalicylsäureester (S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969; sowie P.Z. Bedoukian, Perfum. Flavor 6 (5), 60-61 (1981).)

5 Es wurde nun eine Gruppe von Salicylsäureestern gefunden, die sich durch überraschende und wertvolle Riechstoffeigenschaften, insbesondere eine sehr hohe Haftfestigkeit auszeichnen. Es handelt sich hierbei um die Salicylsäureester carbocyclischer, nicht-aromatischer Alkohole. Die Ester werden durch die folgende 10 allgemeine Formel charakterisiert.

10

15



20

R = Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, gegebenenfalls substituiert durch Alkyl C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, wobei die Summe der C-Atome in R = 5 - 9 beträgt.

n = 0 - 3.

25

Wegen ihres ausgeprägten Geruchsbildes sind die Ester, bei denen die Summe der C-Atome in R = 5-6 beträgt, und n = 0 oder 1 ist, besonders hervorzuheben.

Die Herstellung der Salicylsäureester erfolgt nach bekannten Methoden durch Veresterung von Salicylsäure mit einem der Definition der allgemeinen Formel entsprechenden carbocyclischen Alkohol, gegebenenfalls in Gegenwart saurer oder alkalischer Katalysatoren und unter Abtrennen des dabei freiwerdenden Wassers, oder durch Umsetzung von Salicylsäurechlorid mit dem Alkalialkoholat des carbocyclischen Alkohols, oder durch 30 Umesterung von Methylsalicylat mit dem carbocyclischen Alkohol.

Einige der unter die allgemeine Formel fallenden Verbindungen sind aus der Literatur bekannt, ohne daß auf ihre Riechstoffeigenschaften hingewiesen wurde.

Weitere dieser Verbindungen mit besonders interessanten Riechstoffeigenschaften sind neue Verbindungen und werden daher auch als solche beansprucht.

35

Die Geruchscharakteristik der in Frage stehenden Salicylsäureester läßt sich generell mit blumig, typische Salicylat-Note beschreiben, wobei im Einzelfall blumige, aromatische, balsamische Noten das Geruchsbild wesentlich bestimmen.

In Verbindung mit anderen Riechstoffen und/oder gängigen Parfümbestandteilen lassen sich die beanspruchten Ester zu neuen, interessanten Riechstoffkompositionen kombinieren. Dabei werden etwa 1 - 50

40

Gewichtsprozent der Verbindungen, bezogen auf die gesamte Komposition, eingesetzt. Derartige Kompositionen können zur Parfümierung von Kosmetika, wie Duftwässern, Cremes, Lotionen, Aerosolen, Toilettenseifen, in der Extrait-Parfümerie, sowie zur Geruchsverbesserung von technischen Artikeln, wie Reinigungsmitteln, Desinfektionsmitteln, Textilbehandlungsmitteln und dergleichen dienen. Wegen ihrer ungewöhnlichen Ausstrahlungskraft und Haftfestigkeit sind die Ester zur Parfümierung von Textilwaschmitteln,

45

Weichspülmitteln und Kosmetika von besonderem Interesse. Die genannten Kompositionen werden den verschiedenen Produkten in Mengen von 0,05 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Produkt, zugesetzt.

Die beanspruchten Ester zeichnen sich weiterhin durch eine außerordentlich gute Beständigkeit des Geruchsbildes aus. Sie entwickeln auch nach längerer Lagerzeit der damit parfümierten Produkte keine unangenehmen Nebengerüche. Der Cyclopentyl- und der Cyclohexylester werden wegen ihres strahlkräftigen Geruches und ihrer Haftfestigkeit bei gleichzeitig großer Stabilität gegenüber aggressiven Medien für die Anwendung unter Praxisbedingungen besonders bevorzugt.

55

**Beispiele**Allgemeine Arbeitsvorschrift für ein Veresterungsverfahren

60

1 Mol Salicylsäuremethylester und 2 Mol des betreffenden Alkohols werden vorgelegt. Bei 60 bis 65°C werden unter Rühren langsam 18 g (0,1 Mol) 30 %ige Natriummethylat-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird über eine Claisenbrücke das freigesetzte Methanol abdestilliert. Dabei steigt die Sumpftemperatur auf ca. 170°C.

Nach beendeter Umesterung wird der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Ether extrahiert. Der Etherextrakt wird neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.

65

Das Rohprodukt ergibt nach Destillation über eine Füllkörperkolonne den gewünschten Ester.

1.	Cyclopentyl-salicylat (neue Verbindung)	$Kp_{0,5}$ $n_D^{20}$	=	114°C 1.5355
5	2,2,4- (2,4,4-) Trimethylcyclopentyl-salicylat (neue Verbindung, Isomerengemisch)	$Kp_{0,3}$ $n_D > 20$	=	108°C 1.5145
10	3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat (CAS Registr. No. (118-56-9))	$n_D^{20}$	=	1.5188
15	Geruch: schwache balsamische Note			
4.	Cyclohexyl-salicylat (Literatur: R. De Fazius u. G. Berti, Ann. Chimica, 41 621-641 (1951)).	$Kp_{0,04}$ $n_D^{20}$	=	115°C 1.5335
15	Geruch: schwache balsamische Note mit holzigem Unterton.	FP		48°C
20	5. 4-Isopropylcyclohexyl-salicylat (neue Verbindung)			
6.	Geruch: schwache balsamische Note			
20	Cyclohexylmethyl-salicylat (neue Verbindung)	$Kp_{0,01}$ $n_D^{20}$	=	100°C 1.5309
7.	Geruch: schwache balsamische Note			
25	Cycloheptyl-salicylat (neue Verbindung)	$Kp_{0,01}$ $n_D^{20}$	=	112°C 1.5362
8.	Geruch: feine würzig-balsamische Note			
25	Cyclooctyl-salicylat (neue Verbindung)	$n_D^{20}$	=	1.5376
9.	Geruch: feine balsamische Note			
30	9. Cyclooct-4-enyl-salicylat (neue Verbindung)	$Kp_{0,01}$ $n_D^{20}$	=	130°C 1.5467
10.	Geruch: schwache, balsamische, etwas fettige Note			
30	Blumenkomplex	35	Gewichtsteile	
	Jasmacylat®	35	Gewichtsteile	
	Jasmonan®	25	"	
	Jasmelia®	15	"	
35	Aurantesin B®	15	"	
	Eugenol rein	85	"	
	Indolen	180	"	
	Benzylbenzoat	120	"	
	Benzylacetat	175	"	
40	Cyclohexylsalicylat	350	"	
		1.000	Gewichtsteile	
		=====		

11. Parfümierung von Seife

45 Cyclohexylsalicylat wurde 1,5 %ig in Grundseife eingearbeitet. Mit der Seife wurde der Unterarm einer Versuchsperson 15 s eingeschäumt und der Geruch des Schaumes beurteilt. Danach wurde der Schaum abgespült, der Arm abgetrocknet und über mehrere Stunden der verbleibende Geruch beurteilt. Zum Vergleich wurde das als Riechstoff bekannte Benzylsalicylat eingesetzt. Ausstrahlungskraft beziehungsweise Haftfestigkeit wurden nach folgendem Schema beurteilt.

50	Note 6 sehr hohe Ausstrahlung bzw. Haftfestigkeit
	Note 5 hohe " " "
	Note 4 gute " " "
	Note 3 noch erkennbare " " "
	Note 2 sehr schwache " " "
55	Note 1 keine " " "

Tabelle 1

	Schaumgeruch	Hautgeruch
60	Cyclohexylsalicylat	5
	Benzylsalicylat (Vergleichssubstanz)	3

12. Parfümierung eines Wäsche-Weichspülers

65 In die Rezeptur eines handelsüblichen Wäsche-Weichspülmittels auf der Basis von kationaktiven quaternären Ammoniumverbindungen, Emulgatoren, Viskositätsstellmitteln, Löse- und Verdünnungsmitteln wurden als Parfümierungsmittel 0,3 % Cyclohexylsalicylat eingearbeitet.

Zum Vergleich diente eine mit 0,3 % Benzylsalicylat parfümierte Rezeptur.

Drei verschiedene Tücher aus Baumwolle (BW), Polyester (PE) und Baumwolle/Polyestertermischgewebe (M) wurden in einer Waschmaschine mit 100 ml dieses Weichspülers gespült. Die ausgeschleuderten Tücher wurden sowohl feucht, wie nach dem Trocknen (über Nacht auf der Leine) geruchlich beurteilt (vergleiche Beispiel 11). Außerdem wurden die Tücher trocken gelagert (in Polyethylenbeutel verpackt) und nach verschiedenen Zeiten erneut beurteilt.

10 **Tabelle 2**

	Textil	feuchte Wäsche	über Nacht getrocknet	+ 24 Std.	+ 1 Woche	+ 2 Wochen
15	Cyclohexylsalicylat	BW	6	5	5	4
		PE	6	6	5	4
		M	5	5	4	3
20	Benzylsalicylat	BW	4	3	2	1
	(Vergleichssubstanz)	PE	4	3	2	1
		M	3	3	2	1

13. Parfümierung eines Waschmittels

25 In die Rezeptur eines handelsüblichen Vollwaschmittels auf der Basis von anionischen und nichtionischen Tensiden, Buildersubstanzen, Komplexbildnern, Perborat, Vergrauungsinhibitoren, Schmutzträgern, Aufhellern und Füllstoffen wurden 0,15 % Cyclohexylsalicylat als Parfümierungsmittel eingearbeitet. Zum Vergleich wurde ein zweiter Ansatz mit 0,15 % Benzylsalicylat parfümiert.

30 Mit dem Waschmittel wurde normal verschmutzte Wäsche in einer Trommelwaschmaschine im Vor- und Hauptwaschgang gewaschen.

Nach dem Vor- beziehungsweise Hauptwaschgang wurde

- der Geruch der Lauge nach dem Spülen und Schleudern,
- der Geruch der feuchten Wäsche wie in Beispiel 12 angegeben, beurteilt.

35

**Tabelle 3**

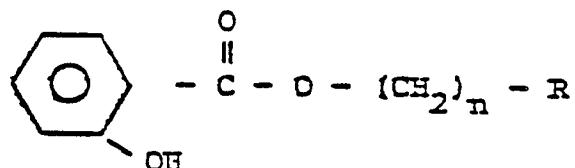
40 **Geruch der Lauge**

	Vorwäsche	Hauptwäsche	feuchte Wäsche
	Cyclohexylsalicylat	5	3
	Benzylsalicylat	2	2
45	(Vergleichssubstanz)		

**Patentansprüche**

50

1. Verwendung von Salicylsäurestern der allgemeinen Formel



60

R = Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, gegebenenfalls substituiert durch Alkyl C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, wobei die Summe der C-Atome in R = 5-9 beträgt,

n = 0 - 3

65 als Riechstoffe.

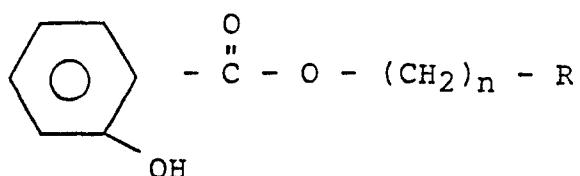
2. Verwendung von Salicylsäureestern der allgemeinen Formel des Anspruches 1, bei denen die Summe der C-Atome in R = 5-6 beträgt, und n = 0 oder 1 ist.
3. Verwendung von Cyclopentylsalicylat oder Cyclohexylsalicylat als Riechstoffe.
4. Riechstoffkompositionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 50 Gewichtsprozent an
- 5 Salicylsäureestern entsprechend Anspruch 1 - 3.
5. Cyclopentyl-salicylat.
6. 2,2,4-(2,4,4-) Trimethylcyclopentylsalicylat als Isomerengemisch.
7. 4-Isopropylcyclohexyl-salicylat.
8. Cyclohexylmethyl-salicylat.
- 10 9. Cycloheptyl-salicylat.
10. Cyclooctyl-salicylat.
11. Cyclooct-4-enyl-salicylat.

15

**Revendications**

1. Utilisation d'esters salicyliques de formule générale:

20



25

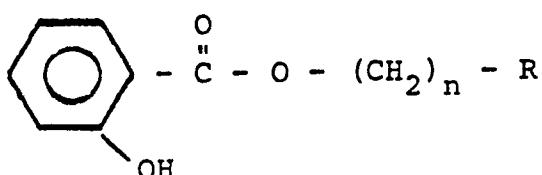
- R = cycloalcyle ou cycloalcényle, éventuellement substitué par des alcyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, la somme des atomes de carbone dans R étant de 5-9, n = 0 à 3 en tant que parfums.
2. Utilisation d'esters salicyliques de formule générale selon la revendication 1, dans lesquels la somme des atomes de carbone dans R est de 5-6 et n = 0 ou 1.
3. Utilisation de salicylate de cyclopentyle ou de salicylate de cyclohexyle comme parfums.
- 35 4. Compositions de parfums, caractérisées par une teneur de 1 à 50 % en poids d'esters salicyliques selon les revendications 1 à 3.
5. Salicylate de cyclopentyle.
6. Salicylate de 2,2,4-(2,4,4-) triméthylcyclopentyle sous la forme du mélange des isomères.
7. Salicylate de 4-isopropylcyclohexyle.
- 40 8. Salicylate de cyclohexylméthyle.
9. Salicylate de cycloheptyle.
10. Salicylate de cyclooctyle.
11. Salicylate de cyclooct-4-ényle.

45

**Claims**

1. The use of salicylic acid esters corresponding to the following general formula

50



55

- in which
- R = cycloalkyl or cycloalkenyl optionally substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, the sum of the C-atoms in R = 5-9, n = 0 - 3, as perfuming agents.
2. The use of the salicylic acid esters corresponding to the general formula in Claim 1 in which the sum of the C-atoms in R = 5-6 and n = 0 or 1.

3. The use of cyclopentyl salicylate or cyclohexyl salicylate as perfuming agents.
4. Perfume compositions characterised by a content of from 1 to 50 % by weight of salicylic acid esters as claimed in Claims 1 to 3.
5. Cyclopentyl salicylate.
6. 2,2,4-(2,4,4-) trimethyl cyclopentyl salicylate as an isomer mixture.
7. 4-isopropyl cyclohexyl salicylate.
8. Cyclohexylmethyl salicylate.
9. Cycloheptyl salicylate.
10. Cyclooctyl salicylate.
11. Cyclooct-4-enyl salicylate.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65