

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 168 415**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
12.08.87

(51)

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

(21)

Anmeldenummer: **85900107.5**

(22)

Anmeldetag: **14.12.84**

(86)

Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP 84/00401

(87)

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

(54)

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

(30)

Priorität: **07.01.84 DE 3400342**

(73)

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

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.01.86 Patentblatt 86/4

(72)

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, Katzenstrasse 165, D-4150 Krefeld (DE)**

(45)

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

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR LI NL

(56)

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)

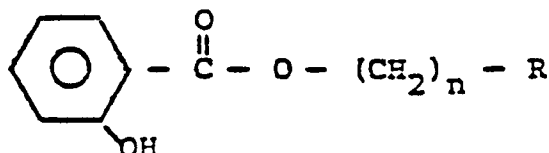
EP 0 168 415 B1

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
 5 (S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969; sowie P.Z. Bedoukian, Perfum. Flavor 6 (5), 60-61 (1981).)

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



R = Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, gegebenenfalls substituiert durch Alkyl C₁-C₄, wobei die Summe der C-
 20 Atome in R = 5 - 9 beträgt.

n = 0 - 3.

Wegen ihres ausgeprägten Geruchsbildes sind die Ester, bei denen die Summe der C-Atome in R = 5-6
 25 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
 30 durch Umsetzung von Salicylsäurechlorid mit dem Alkalialkoholat des carbocyclischen Alkohols, oder durch
 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
 50 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.

Beispiele

Allgemeine Arbeitsvorschrift für ein Veresterungsverfahren

1 Mol Salicylsäuremethylester und 2 Mol des betreffenden Alkohols werden vorgelegt. Bei 60 bis 65°C
 60 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) Geruch: sehr starke, süße, blumige Note	$Kp_{0,5}$ n_D^{20}	=	114° C 1.5355
5	2. 2,2,4- (2,4,4-) Trimethylcyclopentyl-salicylat (neue Verbindung, Isomerengemisch) Geruch: schwache balsamische Note	$Kp_{0,3}$ n_D^{20}	=	108° C 1.5145
10	3. 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat (CAS Registr. No. (118-56-9)) Geruch: schwache balsamische Note	n_D^{20}	=	1.5188
15	4. Cyclohexyl-salicylat (Literatur: R. De Fazius u. G. Berti, Ann. Chimica, 41 621-641 (1951)). Geruch: aromatische Note mit holzigem Unterton.	$Kp_{0,04}$ n_D^{20}	=	115° C 1.5335
20	5. 4-Isopropylcyclohexyl-salicylat (neue Verbindung) Geruch: schwache balsamische Note	FP		48° C
25	6. Cyclohexylmethyl-salicylat (neue Verbindung) Geruch: schwache balsamische Note	$Kp_{0,01}$ n_D^{20}	=	100° C 1.5309
30	7. Cycloheptyl-salicylat (neue Verbindung) Geruch: feine würzig-balsamische Note	$Kp_{0,01}$ n_D^{20}	=	112° C 1.5362
35	8. Cyclooctyl-salicylat (neue Verbindung) Geruch: feine balsamische Note	n_D^{20}	=	1.5376
40	9. Cyclooct-4-enyl-salicylat (neue Verbindung) Geruch: schwache, balsamische, etwas fettige Note	$Kp_{0,01}$ n_D^{20}	=	130° C 1.5467
	10. Blumenkomplex			
	Jasmacyclat®	35	Gewichtsteile	
	Jasmonan®	25	"	
	Jasmelia®	15	"	
	Aurantesin B®	15	"	
	Eugenol rein	85	"	
	Indolen	180	"	
	Benzylbenzoat	120	"	
	Benzylacetat	175	"	
	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/Polyestermischgewebe (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.	+ 1Woche	+ 2Wochen
15	Cyclohexyl- salicylat	BW PE M	6 6 5	5 5 5	5 5 4	4 4 3
	Benzylsalicylat					
20	(Vergleichs- substanz)	BW PE M	4 4 3	3 3 3	2 2 2	1 1 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

a) der Geruch der Lauge nach dem Spülen und Schleudern,

b) der Geruch der feuchten Wäsche wie in Beispiel 12 angegeben, beurteilt.

35

Tabelle 3

40

Geruch der Lauge

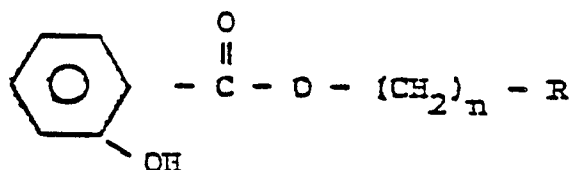
	Vorwäsche	Hauptwäsche	feuchte Wäsche
Cyclohexylsalicylat	5	5	3
45 Benzylsalicylat (Vergleichssubstanz)	2	2	2

Patentansprüche

50

1. Verwendung von Salicylsäureestern der allgemeinen Formel

55



60

R = Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, gegebenenfalls substituiert durch Alkyl C₁-C₄, 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.

5 4. Riechstoffkompositionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 50 Gewichtsprozent an Salicylsäureestern entsprechend Anspruch 1 - 3.

5. Cyclopentyl-salicylat.

6. 2,2,4-(2,4,4-) Trimethylcyclopentylsalicylat als Isomerengemisch.

7. 4-Isopropylcyclohexyl-salicylat.

10 8. Cyclohexylmethyl-salicylat.

9. Cycloheptyl-salicylat.

10. Cyclooctyl-salicylat.

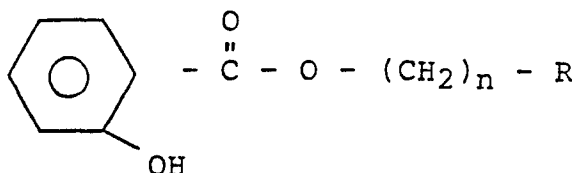
11. Cyclooct-4-enyl-salicylat.

15

Revendications

1. Utilisation d'esters salicyliques de formule générale:

20



25

30 R = cycloalcyle ou cycloalcényle, éventuellement substitué par des alcyle en C₁-C₄, 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.

40 7. Salicylate de 4-isopropylcyclohexyle.

8. Salicylate de cyclohexylméthyle.

9. Salicylate de cycloheptyle.

10. Salicylate de cyclooctyle.

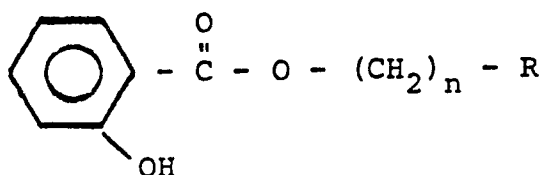
11. Salicylate de cyclooct-4-ényle.

45

Claims

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

50



55

60 in which

R = cycloalkyl or cycloalkenyl optionally substituted by C₁-C₄ alkyl, the sum of the C-atoms in R = 5 - 9,

n = 0 - 3,

as perfuming agents.

65 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.

5 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.

10 11. Cyclooct-4-enyl salicylate.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65