

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **87116365.5**

(51) Int. Cl.4: **C11B 9/00, A61K 7/46**

(22) Anmeldetag: **06.11.87**

(30) Priorität: **15.11.86 DE 3639230**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.07.88 Patentblatt 88/29

(84) Benannte Vertragsstaaten:
ES

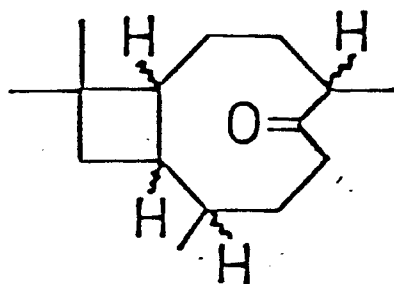
(71) Anmelder: **Dragoco Gerberding & Co. GmbH**
Dragocostrasse 1
D-3450 Holzminden(DE)

(72) Erfinder: **Brunke, Ernst-Joachim, Dr.**
Holbeinstrasse 6
D-3450 Holzminden(DE)
 Erfinder: **Rojahn, Willi**
Wiesenweg 35
D-3450 Holzminden(DE)

(74) Vertreter: **Eikenberg & Brümmerstedt**
Patentanwälte
Schackstrasse 1
D-3000 Hannover 1(DE)

(54) **Verwendung von Tetrahydrocaryophyllenon als Riechstoff.**

(57) Es wurde gefunden, daß Tetrahydrocaryophyllenon mit der allgemeinen Formel **A**



A

EP 0 274 597 A1

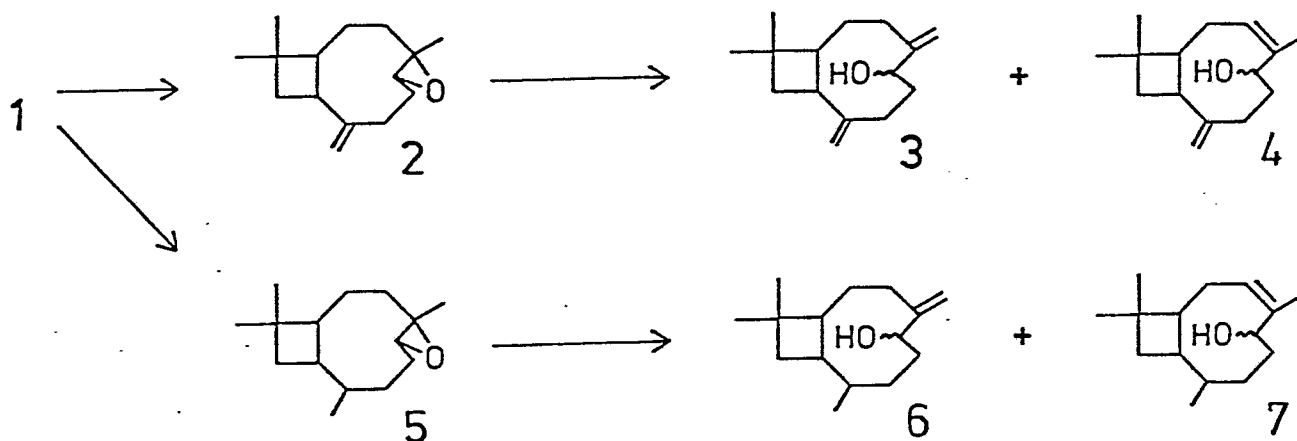
in der die geschlängelten Linien stereoisomere Formen bedeuten, hervorragend als Riechstoff, insbesondere als Bestandteil von Parfümölen für kosmetische und technische Konsumgüter geeignet ist.

Verwendung von Tetrahydrocaryophyllenon als Riechstoff

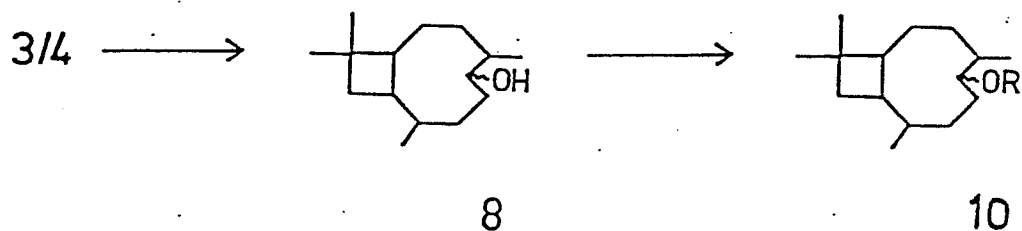
Der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff Caryophyllen kommt in zwei cis-trans-isomeren Formen β -Caryophyllen **1'** und γ -Caryophyllen **1''** vor, die jeweils noch eine Stereoisomerie an den Chiralitätszentren C2 und C5 aufweisen. Beide Formen sind als Syntheseprodukt und (insbesondere die trans-Form **1'**) auch als Naturprodukt in größeren Mengen verfügbar. Beispielsweise ist das (-)- β -Caryophyllen **1'a** ein Bestandteil
 5 verschiedener ätherischer Öle, z. B. des Nelken-Öls, und fällt auch in relativ großer Menge bei der Gewinnung von Terpentinöl an (E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, "Die Ätherischen Öle", Akademie-Verlag Berlin 1960, Vol. IIIa, 287). Das syn-ringverknüpfte Isomere **1'b** wurde ebenfalls als Pflanzeninhaltsstoff
 gefunden (F. Bohlmann et al., *Phytochemistry* **17**, 1135 (1978)). Eine Übersicht über die Syntheseverfahren, die durchweg zu den ($\pm$)-Produkten führen, gibt C. H. Heathcock, "The Total Synthesis of Sesquiterpenes"
 10 in J. ApSimon (Hrsgb.), "The Total Synthesis of Nature Products", Wiley & Sons, New York 1973, 474. Nachfolgend werden alle Isomere zusammenfassend als Caryophyllene **1** bezeichnet.



Die Caryophyllene **1** haben nur eine geringe olfaktorische Bedeutung, bilden aber den Grundkörper für
 20 eine Anzahl von Riech- und Aromastoffen. Das Ausgangsprodukt dafür ist üblicherweise das Caryophyllene-epoxid **2**, das sich aus **1** durch Oxidation (z. B. photochemisch: K. H. Schulte-Elte et al., *Helv. Chim. Acta* **51**, 494 (1968), oder mit Persäuren: US-PS 3,531,532) herstellen läßt. Da diese Oxidation an der C8-C9-Doppelbindung stattfindet, verschwindet die cis-trans-Isomerie, so daß es unerheblich ist, ob **1'** oder **1''** oder
 25 ein Gemisch beider Formen der Oxidation unterworfen werden. Aus dem Epoxid **2** ist durch Oxiraningöffnung (z. B. mit Aluminiumoxid: A.S. Gupta et al., *Tetrahedron* **27**, 635 (1971), oder mit Pyridiniumbromid/Pyridin: S. Sorm et al., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **186** (1950); G. Delle Monache et al., *Tetrahedron Letters* **8**, 659 (1971), oder mit Aluminiumisopropylat: US-PSn 4,250,201 und 4,267,076) das Caryophyllenol zugänglich, und zwar als Gemisch der beiden Isomere **3** und **4**.

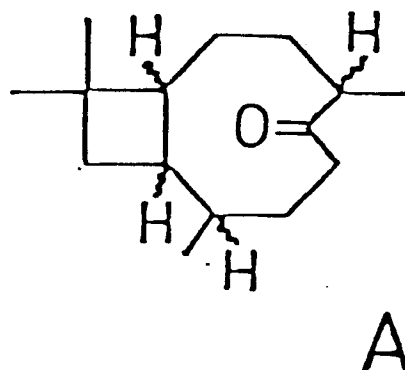


In der CH-PS 549 960 ist die Verwendung des Caryophyllenepoxids **2** und der Caryophyllenole **3/4** als Aromastoffe für Tabakrauch beschrieben. Die Verwendung der Caryophyllenole **3/4** sowie des entsprechenden Gemisches der aus dem teilgesättigten Epoxid **5** erhaltenen Dihydrocaryophyllenole **6/7** zur Aromatisierung von Tabakrauch ergibt sich auch aus den US-PSn 4,250,201 und 4,267,076. Dort ist weiterhin beschrieben, daß die Alkohole **3/4** und **6/7** moschusartige, orientalisch-sandelholzartige Geruchs- und
 50 Geschmackscharakteristiken besitzen und vorteilhaft in Himbeer-, Pfirsich-, Aprikosen- und Heidelbeer-Aromen zu verwenden sind, und daß zusätzlich das Gemisch **3/4** einen süßen, holzigen, pfeffrigen Geruch mit süßholzigen Kopfnote und einer leichten Borneol-Grundnote aufweist und als Bestandteil von Parfümölen insbesondere für Seifen und Detergentien geeignet ist.



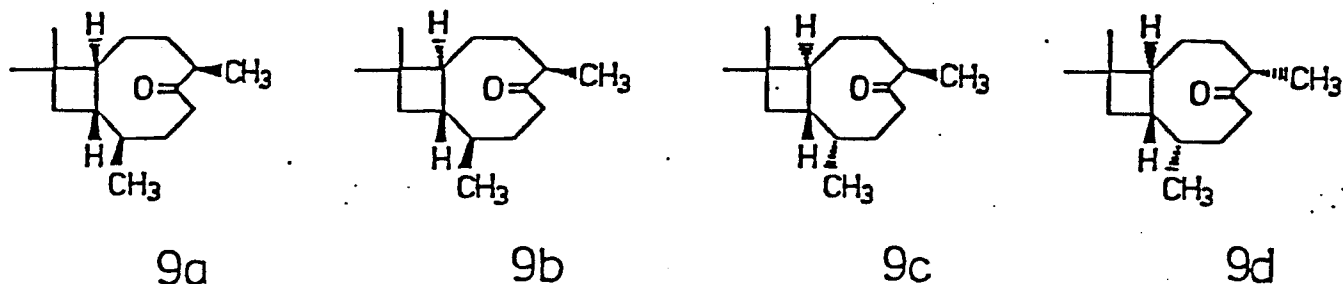
Weiterhin ist es aus der US-PS 3,531,532 bekannt, aus dem Epoxid 2 durch katalytische Hydrierung das vollständig gesättigte Tetrahydrocaryophyllenol 8 zu gewinnen und nach üblichen Methoden in Alkylether 10 (10 im Gemisch mit anderen Isomeren, Alkylgruppen mit bis zu 3 C-Atomen) zu überführen. Die Ether 10 besitzen dabei im Vergleich zum Alkohol 8 eine stärker ausgeprägte holzig-tabakartige Grundcharakteristik und können als Bestandteil von Parfümölen mit holziger Grundnote eingesetzt werden.

Generell besteht ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibender Qualität herstellen lassen, bei längerer Lagerung auch im Kontakt mit anderen Stoffen stabil bleiben und erwünschte olfaktorische Eigenschaften haben, d. h. angenehme, möglichst naturnahe Duftnoten von ausreichender Intensität aufweisen und in der Lage sind, den Duft von kosmetischen oder technischen Konsumgütern vorteilhaft zu beeinflussen. Es wurde nun gefunden, daß Tetrahydrocaryophyllenon mit der allgemeinen Formel A



in der die geschlängelten Linien stereoisomere Formen bedeuten, diese Forderung ganz ausgezeichnet erfüllt, denn es ist eine problemlos herstellbare, stabile Verbindung mit sehr vorteilhafter Geruchsscharakteristik, nämlich einem hellen, strahlend trocken-holzigen Duft von großer Ausstrahlung und guter Haftung, der an Patchoulialkohol und β -Vetivon erinnert. Patchoulialkohol und β -Vetivon (Bestandteile des Patchouli-Öls bzw. des Vetiver-Öls) zählen zu den begehrten Duftstoffen, sind aber in isolierter Form industriell nicht zugänglich. Daher ist ein diese Geruchsnote aufweisendes Produkt äußerst erwünscht und stellt im Verein mit seiner sehr guten Haftung sowie seiner hohen Stabilität gegenüber aggressiven Medien einen vielseitig verwendbaren Riechstoff dar, der für alkoholische Parfüms, wegen seiner Haftfestigkeit und seines guten Aufziehvermögens auf textilen Fasern aber auch in Parfümierungen für Waschmittel, Seifen oder Wäsche-Weichspülern vorteilhaft geeignet ist.

Demgemäß bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung des Tetrahydrocaryophyllenons mit der allgemeinen Formel A (nachfolgend auch mit 9 bezeichnet) als Riechstoff, insbesondere als Bestandteil von Parfümölen für kosmetische und technische Konsumgüter. Die allgemeine Formel A umfaßt dabei alle stereoisomeren



Formen des Tetrahydrocaryophyllenons **9**. Wenn man davon ausgeht, daß die Stereoisomerie der jeweils als Ursprungsprodukt eingesetzten Caryophyllene **1** an C2 und C5 gewissermaßen als Konstante vorgegeben ist, besitzt das Tetrahydrocaryophyllenon **9** zwei weitere Zentren bei C1 und C8, an denen eine unterschiedliche Stereoisomerie auftreten kann. Damit sind vier Stereoisomere **9a** bis **9d** möglich, die im Gemisch **9abcd** miteinander (ggfs. hinsichtlich eines Isomeren angereichert), ebenso aber auch einzeln als isoliertes Isomere zum Einsatz kommen können.

Das Tetrahydrocaryophyllenon **9** ist bereits im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen und ohne Hinweis auf irgendwelche olfaktorischen Eigenschaften in der Literatur beschrieben (M. Holub et al., Coll. Czech. Chem. **24**, 3730 (1959)). Dabei wurde aus einem Caryophyllenol-Gemisch **3/4**, das aus dem Epoxid **2** (mit Pyridiniumbromid/Pyridin) erhalten worden war, durch katalytische Hydrierung (mit Platinoxid und Eisessig) der Alkohol **8** hergestellt, der dann (mit Chromsäure) zum Tetrahydrocaryophyllenon **9** oxidiert wurde.

Die vorteilhaften olfaktorischen Eigenschaften des Tetrahydrocaryophyllenons **9**, die jetzt gefunden wurden, sind überraschend und waren auch nicht aus dem olfaktorischen Verhalten strukturverwandter Verbindungen ableitbar. Vom Caryophyllenol **3/4** oder vom Dihydrocaryophyllenol **6/7** abgeleitete Ketone stehen als olfaktorische Vergleichssubstanzen nicht zur Verfügung, und die olfaktorischen Eigenschaften der eingangs beschriebenen anderen Derivate des Caryophyllens, Dihydrocaryophyllens und Tetrahydrocaryophyllens unterscheiden sich deutlich von denen des Ketons **9**. Abgesehen davon gilt auch generell, daß die olfaktorischen Eigenschaften bekannter Riechstoffe keine zwingenden Rückschlüsse auf die Eigenschaften strukturverwandter Verbindungen zulassen, weil weder der Mechanismus der Duftwahrnehmung noch der Einfluß der chemischen Struktur auf die Duftwahrnehmung hinreichend erforscht sind, somit also normalerweise nicht vorhergesehen werden kann, ob ein abgeänderter Aufbau bekannter Riechstoffe überhaupt zu Änderungen der olfaktorischen Eigenschaften führt und ob diese Änderungen positiv oder negativ beurteilt werden.

Zur Herstellung des Tetrahydrocaryophyllenons **9** wird zweckmäßig vom Alkohol **8** ausgegangen, der mit üblichen Methoden (Oxidation z. B. mit Chromsäure oder katalytische Dehydrierung) zum Keton umgesetzt werden kann. Der Alkohol **8** kann dabei in bekannter Weise entweder einstufig (gemäß US-PS 3,531,532) oder zweistufig über das Caryophyllenol **3/4** (gemäß Coll. Czech. Chem., loc. cit.) aus dem Epoxid **2** gewonnen werden, wobei hier der zweistufige Weg (mit Aluminiumisopropylat zur Oxiraningöffnung) bevorzugt wird. In jedem Fall fällt das Tetrahydrocaryophyllenon **9** als Isomerengemisch **9abcd** an, und zwar in einer von der Herstellungsart des Alkohols **8** weitgehend unabhängigen Zusammensetzung mit den Isomeren **9c** und **9d** als Hauptprodukte. Die absolute Konfiguration der vier Isomere **9a** bis **9d** ergibt sich aus folgendem:

Aus dem Gemisch **9abcd** kristallisiert das Isomere **9c** bevorzugt aus und liegt nach Umkristallisation aus Benzin in Form feiner weißer Nadeln vor. Unter Einwirkung von starken Basen (z. B. Natriummethylat) isomerisiert es zu einem 1:1-Gemisch **9cd**. Daher handelt es sich bei den Isomeren **9c** und **9d** um C8-Epimere. Unter der Annahme, daß bei der Hydrierung der Caryophyllenole **3/4** der Wasserstoffangriff bevorzugt aus β -Richtung erfolgt (der aufgrund des angulären Wasserstoffs weniger stark sterisch gehinderter Seite), sollten die beiden im Gemisch **9abcd** als Hauptprodukte vorliegenden Isomeren **9c** und **9d** eine 1α -Methylgruppe aufweisen.

Wenn für die Herstellung des Gemisches **9abcd** von einem optisch aktiven Ausgangsmaterial ausgegangen wird (z. B. einem aus **1'a** abgeleiteten Epoxid **2**), sind die Isomeren **9a** bis **9d** optisch aktiv, so daß sich die Zuordnung der absoluten Konfiguration an C8 durch Bestimmung des Cotton-Effektes ermitteln läßt (Übersicht in: C. Djerassi, "Optical Rotary Dispersion", McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1960, 178). Die ORD-Messung der reinen kristallinen Substanz **9c** ergab eine positive Grundrotation mit einem deutlichen, positiven Cotton-Effekt, der noch eine Feinstruktur aufweist. Unter Berücksichtigung repulsiver Wechselwirkungen läßt sich für die Carbonylgruppe und ihre nähere Umgebung eine quasi-Sesselkonformation postulieren. Unter Bezugnahme auf die Konformationsberechnungen von H. Shirahama et al., Tetrahedron Letters, **22**, 1527 (1981) lassen sich zwei Vorzugskonformationen mit quasi-Sesselkonformationen ableiten. In einem dieser beiden Fälle ragt eine α -ständige Methylgruppe in den "hinten-rechts-unten"-Octanten und in dem anderen Fall ragt diese Methylgruppe in den "vorne-links-unten"-Octanten. In beiden Fällen sollte ein positiver Cotton-Effekt vorliegen. Dies wird durch die Messung (vgl. Tabelle 1) bestätigt, so daß für **9c** die angegebene Struktur 8β -CH₃ resultiert.

Aufgrund der Octantenregel ist für das C8-Epimere **9d** ein negativer Cotton-Effekt zu erwarten. Die ORD-Kurve des Isomerisierungsgemisches **9c/9d** (1:1) ergibt einen Kurvenverlauf, der dem des reinen Isomeren **9c** sehr ähnelt, jedoch eine verringerte Grundrotation und einen verkleinerten Absolutwert des Cotton-Effektes aufweist (vgl. Tabelle 1). Dem Isomeren sollte daher die angegebene Struktur 8α -CH₃ zukommen. Somit verbleibt, daß es sich bei den Isomeren **9a** und **9b** um die C8-Epimere mit 1β -

konfigurierter Methylgruppe handeln sollte.

Das Gemisch **9abcd** kann als solches für den erfindungs gemäßen Zweck verwendet werden, es können aber auch einzelne Isomere (z. B. in der schon beschriebenen Weise durch Kristallisation oder Isomerisierung, aber auch durch Destillation, Chromatographie oder dergl. Methoden) angereichert oder isoliert werden. Dabei wurde gefunden, daß allen Isomeren die positive Geruchscharakteristik des hellen, strahlend trocken-holzigen Typs zukommt, das Isomere **9d** aber die größere Ausstrahlung besitzt und daher zu bevorzugen ist.

Grundsätzlich ist es möglich, das isolierte Isomere **9d** allein für den erfindungsgemäßen Zweck zu verwenden. Da dann aber durch Wegfall der übrigen, ebenfalls positiven Isomere ein Ausbeuteverlust eintritt, ist es zweckmäßiger, in dem Gemisch **9abcd** die relative Konzentration von **9d** zu erhöhen und dadurch die Geruchsqualität zu steigern. Dies kann auf verschiedene Weise erfolgen und geschieht am einfachsten durch eine Alkalibehandlung des Gemisches **9abcd**, die zur teilweisen Isomerisierung von **9c** zu **9d** führt. Ein anderer Weg besteht darin, aus dem Gemisch **9abcd** in der vorangehend beschriebenen Weise das Isomere **9c** abzutrennen, zu dem 1:1-Gemisch **9cd** zu isomerisieren und das isomerisierte Gemisch **9cd** dann dem verbliebenen Gemisch **9abd** wieder zuzusetzen. Bei Bedarf kann dabei die Abtrennung und Isomerisierung des Isomeren **9c** auch wiederholt durchgeführt werden, und zwar sowohl bei dem isomerisierten Gemisch **9cd** als auch bei dem bereits angereicherten Gemisch **9abcd**.

Die nachfolgend aufgeführten Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie einzuschränken.

20

Beispiel 1

Darstellung von Tetrahydrocaryophyllenon **9abcd**

Eine Lösung von 1,1 kg Caryophyllenol **3/4** (hergestellt unter Verwendung von Aluminiumisopropylat nach der Vorschrift gemäß US-PS 4,267,076 mit einem aus **1'a** abgeleiteten Epoxid **2**) in 1 l Methanol wurden mit 5 g Raney-Nickel versetzt und in einer Wasserstoff-Atmosphäre gerührt; Druck: 50 - 100 bar, Temperatur: 80 - 120°C. Nach vollständiger Hydrierung wurde filtriert, eingeeengt und über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhielt 770 g (69 %) Tetrahydrocaryophyllenol **8** als hochviskoses, farbloses Öl; Kp. (1 mbar): 135 - 140 °C.

Danach wurde eine Lösung von 448 g dieses Tetrahydrocaryophyllenols **8** in 800 ml Diethylether bei 25 °C unter Rühren mit einer Lösung von 200 g Natriumdichromat in 1 l Wasser und 150 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 6 h Rühren bei 25 °C wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zunächst mit Wasser, danach mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und anschließend eingeeengt. Destillation über eine 1 m-Vigreux-Kolonne ergab 337 g Tetrahydrocaryophyllenon **9abcd** als farbloses Öl, Kp. (1 mbar): 125 - 130 °C.

D_{40}^{20} : 0.9378, n_D^{20} : 1.4722, $[\alpha]_D^{20}$: +22.8°

Gaschromatogramm (Bedingungen: 30 m Quarz-Kapillare, DB-Wax-30 N; Temperaturprogramm 100 - 250 °C, 8 °C/min.) : t_R [min] (%) = 9.67 (0.4), 10.72 (17.6; **9a**), 10.96 (8.4; **9b**), 11.13 (44.8; **9c**), 11.27 (28.7; **9d**).

IR: 1710 cm⁻¹ (Carbonyl), ¹H-NMR : δ = 0.90, s (CH₃), 2.1 -2.7 ppm (-CO-CH₂-).

MS (**9c**): 222 (1, M⁺), 207 (1), 204 (1), 189 (1), 166 (20), 151 (15), 149 (22), 148 (45), 133 (18), 124 (48), 109 (42), 95 (41), 82 (100).

$C_{15}H_{26}O$ (222.4)

Bei Oxidation eines analog zur US-PS 3,531,532 einstufig durch erschöpfende Hydrierung des Epoxids **2** (in Methanol mit Raney-Nickel bei 100 °C und 100 mbar Wasserstoffdruck) dargestellten Tetrahydrocaryophyllenols **8** unter den obenstehenden Bedingungen wurde ein nahezu identisches Produktgemisch **9abcd** erhalten.

Gaschromatogramm (Bedingungen wie zuvor): t_R [min] (%) = 9.62 (0.4), 10.71 (17.5; **9a**), 10.95 (8.0; **9b**), 11.16 (45.1; **9c**), 11.30 (28.6; **9d**).

Beispiel 2

55

Isolierung des kristallinen Tetrahydrocaryophyllenons **9c**

1 kg des nach Beispiel 1 erhaltenen Tetrahydrocaryophyllenons **9abcd** wurde ca. 48 h lang bei +4 °C aufbewahrt. Hierbei fiel ca. 300 g kristallines Material aus, das durch Absaugen gewonnen wurde.
 5 Umkristallisation aus 400 ml Benzin ergab 270 g des Tetrahydrocaryophyllenon **9c** in Form feiner weißer Nadeln (Reinheit nach GC: 98 %). Schmelzpunkt: 52 - 54 °C.
 IR: 1710 cm⁻¹ (Carbonyl). ¹H-NMR: δ = 0.90, s (- $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ -CH₃), 0.96, d, J = 6.5 Hz (8-CH₃), 2.1 - 2.7 ppm (-CO-CH₂-).

10

Beispiel 3Epimerisierung des kristallinen Tetrahydrocaryophyllenons **9c**

15 Eine Lösung von 11,2 g Tetrahydrocaryophyllenon **9c** (nach Beispiel 2) in 50 ml Methanol wurde mit 5 g Natriummethylat versetzt. Die Lösung wurde 6 h lang bei Siedetemperatur gerührt. Nach Abkühlung wurden 300 ml Wasser zugegeben. Extraktion mit Benzin, Neutralwaschen der vereinigten organischen Phasen, Einengen unter vermindertem Druck und Destillation über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne ergaben 10,1 g eines farblosen Öls.
 20 Gaschromatogramm (Bedingungen wie Beispiel 1): t_R [min] (%) = 11.17 (48.0), 11.33 (48.5).
 IR: 1710 cm⁻¹ (Carbonyl). ¹H-NMR: δ = 0.90, s (- $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ -CH₂), 0.96, d, J = 6.5 Hz (8-CH₃ von **9c**), 1.02, d, J = 6.5 Hz (8-CH₃ von **9d**), 2.1 - 2.7 ppm (-CO-CH₂).

25 **Beispiel 4**Alkalibehandlung des Tetrahydrocaryophyllenons **9abcd**

112 g Tetrahydrocaryophyllenon **9abcd** (nach Beispiel 1) wurden in 500 ml Methanol gelöst und mit 50
 30 g Natriummethylat versetzt. In Analogie zu den Reaktionsbedingungen aus Beispiel 3 wurden 98,5 g Rohprodukt als farbloses Öl erhalten; Kp. (1 mbar): 125 - 130 °C.
 Gaschromatogramm (Bedingungen wie Beispiels 1): t_R [min] (%) = 9.65 (0.3), 10.70 (16.3; **9a**), 10.94 (8.2; **9b**), 11.12 (35.3; **9c**), 11.28 (36.1; **9d**), 11.55 (0.3), 11.66 (1.1), 11.93 (1.3), 12.01 (0.3).

35

Beispiel 5

40

45

50

55

Parfümbase mit Moos-Charakter

Ausgegangen wurde von einer Base mit folgender Zusammensetzung (GT = Gewichtsteile):

100 GT	Muguetalkohol (2,2-Dimethyl-3-phenylpropanol)
100 GT	Phenylethylalkohol
90 GT	Orangenöl Florida
60 GT	α -Terpineol
50 GT	Limettöl
50 GT	Eichenmoos-Extrakt
40 GT	Hydroxycitronellal
40 GT	Brahmanol-F [®]
40 GT	Heliotropin
40 GT	Tonalide [®]
30 GT	Orangenöl
30 GT	Benzylsalicylat
20 GT	Amylsalicylat
10 GT	Buccoxime (1,5-Dimethylhydroximinobicyclo[3.2.1]octan)
	10 %ig in Dipropylenglycol
700 GT	
=====	

Diese Komposition hat eine frische Agrumen-Kopfnote und einen herb-krautigen und süßen Duft, der an trockenes Waldmoos erinnert. Bei Zugabe von 100 GT Tetrahydrocaryophyllenon **9abcd** gemäß Beispiel 1 (also nicht hinsichtlich **9d** angereichert) wird zunächst die Kopfnote betont; der Nachgeruch ist durch einen pudrig-holzigen Aspekt bereichert und wirkt harmonischer.

Beispiel 6

40

45

50

55

Parfüm-Base mit krautig-holziger Note

Ausgegangen wurde von einer Base mit folgender Zusammensetzung (GT = Gewichtsteile):

5	200 GT	Mahagonat
	80 GT	Phyllanton-N
	80 GT	Bergamottöl
10	60 GT	Methyldihydrojasmonat
	45 GT	Muguetalkohol
	30 GT	Allyljonon
15	20 GT	Brahmanol [®]
	15 GT	Buccoxime (wie Beispiel 5)
	<u>10 GT</u>	<u>Ysopöl, spanisch</u>
	540 GT	
20	=====	

Diese Parfüm-Base mit süß-krautiger, holziger Note besitzt eine ausgewogene Charakteristik. Bei Einarbeitung von 60 GT Tetrahydrocaryophyllenon **9abcd** gemäß Beispiel 1 wird ein holzig-würziger Aspekt betont.

Tabelle 1: ORD-Werte $\lambda([\phi])$ von 9c und 9cd

	$\lambda(\text{nm})$	$[\phi]_{9c}$	$[\phi]_{9cd}$
5			
10	600	+ 127	$\pm$ 0
	589	+ 127	+ 3
	550	+ 127	+ 5
	500	+ 127	+ 13
15	450	+ 204	+ 27
	400	+ 382	+ 80
	350	+ 924	+ 299
20	340	+1179	+ 413
	330	+1675	+ 600
	326	+2007	+ 813
	322	+2453	+ 1026
25	318	+3121	+ 1413
	315	-	+ 1500 (Max.)
	314	+3427 (Max.)	+ 1492
30	312	-	+ 1471 (Min.)
	310	+3344 (Min.)	+ 1559
	306	+3535 (Max)	+ 1759 (Max)
	302	+2962	+ 1239
35	298	+2007 (S)	+ 906 (S)
	294	+1179	+ 373
	292,5	-	$\pm$ 0
40	291	$\pm$ 0	-
	290	- 478	- 440
	286	-1401	- 933
	282	-2612	- 1612
45	278	-3408	- 1999
	274	-4077	- 2359
	270	-4491	- 2545
50	266	-4650	- 2612
	265	-4682 (Min.)	- 2638 (Min.)
	262	-4650	- 2612
	258	-4523	- 2551
55	254	-4268	- 2439
	250	-4045	- 2332

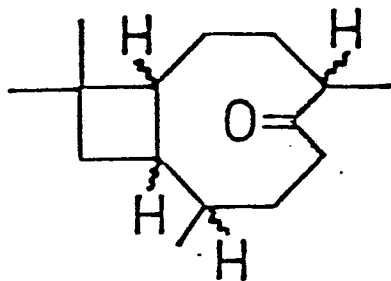
Ansprüche

5

Verwendung von Tetrahydrocaryophyllenon mit der allgemeinen Formel A

10

15



A

20

in der die geschlängelten Linien stereoisomere Formen bedeuten, als Riechstoff, insbesondere als Bestandteil von Parfümölen für kosmetische und technische Konsumgüter.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 6365

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	CH-A- 579 016 (GIVAUDAN) * Anspruch II; Verbindung I; Beispiel 2 * ---	1	C 11 B 9/00 A 61 K 7/46
A	HELVETICA CHIMICA ACTA, Band 66, Nr. 179, Teil 6, 1983, Seiten 1843-1849; R. KAISER et al.: "New carbonyl compounds in the high-boiling fraction of lavender oil" * Zusammenfassung; Verbindungen 3,4 * ---	1	
A	US-A-4 229 599 (MUSSINAN et al.) * Anspruch 2; Beispiel 11 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 11 B C 07 C A 24 B A 23 L
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		27-01-1988	VAN MOER A.M.J.
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 : nichtschriftliche 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	