

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 826 763 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**04.03.1998 Patentblatt 1998/10**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11B 9/00**, A61K 7/46

(21) Anmeldenummer: **97114062.9**

(22) Anmeldetag: **14.08.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

(30) Priorität: **27.08.1996 DE 19634520**

(71) Anmelder: **HAARMANN & REIMER GMBH  
D-37601 Holzminden (DE)**

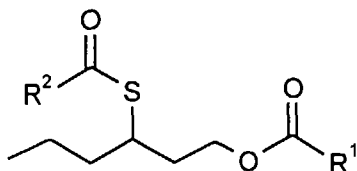
(72) Erfinder:  
• **Bertram, Heinz-Jürgen, Dr.**  
37603 Holzminden (DE)  
• **Brüning, Jürgen, Dr.**  
37603 Holzminden (DE)

• **Güntert, Matthias, Dr.**  
37603 Holzminden (DE)  
• **Werkhoff, Peter, Dr.**  
37671 Höxter (DE)  
• **Wörner, Peter**  
37603 Holzminden (DE)

(74) Vertreter:  
**Petrovicki, Wolfgang, Dr. et al**  
**Bayer AG**  
Konzernbereich RP  
Patente und Lizenzen  
51368 Leverkusen (DE)

(54) **Verwendung von 3-Acylthiohexylestern als Aroma- und Riechstoffe**

(57) Verwendung von 3-Acylthiohexylestern der Formel



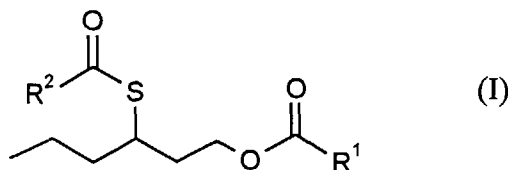
worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl einschließlich Furyl und Thienyl stehen, als Aroma- und/oder Riechstoffe sowie diese Verbindungen enthaltende Aroma- und Riechstoffkompositionen.

**EP 0 826 763 A2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von 3-Acylthiohexylestern der Formel



worin

- 15  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Aryl einschließlich Furyl und Thienyl stehen, als Aroma- und/oder Riechstoffe sowie diese Verbindungen enthaltende Aroma- und Riechstoffkompositionen.

Obwohl in der Literatur vereinzelt 3-Acylthiohexylester beschrieben worden sind, ist die sensorische Relevanz dieser Verbindungen bisher nicht erkannt worden. So ist das 3-Acryloylthiohexylacetat als Nebenprodukt bei der Synthese von 3-Mercaptohexylacetat angefallen (G. Heusinger und A. Mosandl in Tetrahedron Letters 25, 507, 1984 und K.-H. Engel und R. Tressl in J. Agric. Food Chem. 39, 2251, 1991), das 3-(2-Methyl-2-phenylthio)hexylacetat wurde als Zwischenprodukt hergestellt (G. Heusinger und A. Mosandl in Tetrahedron Letters 25, 507, 1984) und das 3-Butanoylthiohexylacetat wurde als Zwischenprodukt bei der Herstellung von 3-Mercaptohexylbutyrat erhalten. Außerdem wurden 3-Acetylthiohexylacetat, 3-Butanoylthiohexylbutanoat und 3-Hexanoylthiohexylhexanoat als Nebenprodukte bei Synthesen beschrieben (K.-H. Engel und R. Tressl in J. Agric. Food Chem. 39, 2251, 1991)

Aussagen über die geruchlichen oder geschmacklichen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden aber in keinem Fall gemacht. Aussagen über physikalische Eigenschaften finden sich nur für das 3-Acetylthiohexylacetat. Dieses wird als "leicht flüchtig und entfernbar mit dem Lösungsmittel" bezeichnet (G. Heusinger und A. Mosandl in Tetrahedron Letters 25, 507, 1984).

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die 3-Acylthiohexylester der Formel I interessante organoleptische Eigenschaften aufweisen, die sie zu wertvollen Aroma- und Riechstoffen machen. Die Verbindungen sind dabei deutlich hafter und stabiler als die entsprechenden freien Thiole und zeichnen sich durch einen intensiven Geruch und Geschmack nach tropischen Früchten aus.

Dabei können die erfindungsgemäßen Verbindungen I sowohl als racemisches Gemisch wie auch in enantioselektiv angereicherter oder in optisch reiner Form zum Einsatz kommen.

Besonders bevorzugt sind 3-Propionylthiohexylpropionat, 3-Acetylthiohexylpropionat, 3-Propionylthiohexylacetat und 3-Acetylthiohexylacetat.

Neben der spezifischen Typisierung in Richtung tropische Frucht sind die Verbindungen insbesondere geeignet, in Fruchtaromakompositionen die Fülle zu verstärken und abrundend zu wirken.

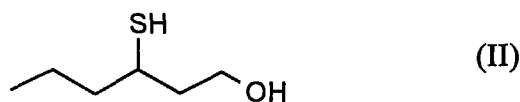
Die unter Verwendung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen hergestellten Aromakompositionen können im gesamten Nahrungs- und Genußmittelbereich eingesetzt werden. Insbesondere sind sie für Fruchtzubereitungen, Fettmassen, Backwaren, Joghurt, Speiseeis, Süßwaren und Fruchtsaftzubereitungen geeignet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden 3-Acylthiohexylester können in Mengen von 1 ppb bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 5 ppb bis 50 ppm, bezogen auf das verzehrfertige Lebensmittel, eingesetzt werden.

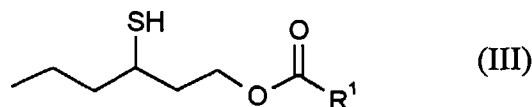
Aufgrund ihres guten Haftvermögens und ihrer guten Stabilität sind die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen darüber hinaus hervorragend für den Einsatz in Riechstoffkompositionen geeignet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden 3-Acylthiohexylester wirken sich in einer breiten Palette von Duftnoten, zum Beispiel solchen vom blumigen-fuchtigen Typ, vorteilhaft aus. Sie sind für den gesamten Bereich der Parfümierungen einsetzbar. Außer in der Feinparfümerie kommen derartige Kompositionen insbesondere zur Parfümierung von Kosmetika wie Cremes, Lotionen, Aerosolen, Toilettenseifen, technischen Parfümerieartikeln (Luftverbesserer, Diesel, Benzin, Heizöl, Polyurethanschaum, Latex, PVC, Insektizide), Weichspülern, Waschmittel, Desinfektionsmitteln und Textilbehandlungsmitteln zum Einsatz.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden 3-Acylthiohexylester I können beispielsweise durch Veresterung von 3-Mercaptohexanol



oder von 3-Mercaptohexylestern



erfolgen. Die einstufige Veresterung von 3-Mercaptohexanol bietet sich vor allem für die Fälle an, in denen zwei gleiche Acylreste erwünscht sind. Die zweistufige Synthese aus 3-Mercaptohexanol über den 3-Mercaptohexylester als Zwischenstufe wird man bevorzugt dann wählen, wenn zwei verschiedene Acylreste erwünscht sind; in diesem Fall wird man zunächst die Hydroxylgruppe verestern, gegebenenfalls den erhaltenen Ester von Nebenprodukten befreien und dann die Mercaptogruppe verestern.

Geeignete Carbonsäurederivate für die Veresterung sind vor allem Säurechloride und Anhydride; die Mengen betragen bevorzugt 1 bis 3 Mol pro Mol OH bzw. SH der zu veresternden Komponente. Bei der Verwendung von Säurechloriden kann man Basen, wie z.B. Triethylamin, Dimethylbenzylamin oder Pyridin, als Säurefänger zusetzen. Die Veresterungen können in An- oder Abwesenheit organischer Lösungsmittel stattfinden; bevorzugte Lösungsmittel umfassen z.B. Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Aromaten wie Toluol und Xylol und Halogenaromaten wie Chlorbenzol. Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 50 bis 150°C. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen kann nach üblichen Methoden erfolgen.

### Beispiele

#### A. Herstellung

##### Herstellung von 3-Propionylthiohexylpropionat

1,2 Mol Propionsäureanhydrid werden vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Anschließend werden 0,5 Mol 3-Mercaptohexanol zudosiert, und das Gemisch wird für weitere 2 Stunden auf 140°C erhitzt. Man läßt auf 50°C abkühlen, fügt 50 ml Methanol hinzu und rührt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Es werden dann zunächst Methanol und Methylpropionat als Vorlauf abdestilliert, um dann das 3-Propionylthiohexylpropionat im Vakuum zu destillieren, Kp. (2,2 mbar): 113°C.

Analog diesem Verfahren können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

3-Acetylthiohexylacetat  
 3-Acetylthiohexylpropionat  
 3-Acetylthiohexylbutyrat  
 3-Propionylthiohexylacetat  
 3-Butyrylthiohexylacetat  
 3-Butyrylthiohexylbutyrat  
 3-Acetylthiohexylcapronat  
 3-Hexylthiohexylacetat  
 3-Hexylthiohexylcapronat  
 3-Isobutyrylthiohexylacetat  
 3-Acetylthiohexylisobutyryl  
 3-Isobutyrylthiohexylisobutyryl

#### B. Sensorische Untersuchung

Die von einem Testpanel aus 6 speziell geschulten Prüfern ermittelten Geschmacksbeschreibungen für einige der Verbindungen I bei ihrer Anwendung in 0,5 gew.-%iger wäßriger Zuckerlösung lauten:

## EP 0 826 763 A2

3-Acetylthiohexylacetat

bei einem Zusatz von 100 ppb: tropisch, fruchtig, Passionsfrucht, Fülle

3-Propionylthiohexylpropionat

bei einem Zusatz von 100 ppb: tropisch, fruchtig, Passionsfrucht, Fülle

3-Acetylthiohexylbutyrat

bei einem Zusatz von 500 ppb: tropisch, süß, fruchtig

3-Acetylthiohexylcapronat

bei einem Zusatz von 500 ppb: tropisch, Passionsfrucht, haftfest

### C. Anwendung

#### Anwendungsbeispiel 1

Eine Fruchtaromakomposition wird durch Mischen der folgenden Bestandteile hergestellt:

|                      | Gewichtsteile |
|----------------------|---------------|
| Propylenglycol       | 490           |
| Ethylbutyrat         | 200           |
| Ethylcapronat        | 100           |
| Hexylcapronat        | 75            |
| Hexylbutyrat         | 50            |
| Hexanol              | 40            |
| 3Z-Hexenol           | 20            |
| Capronsäure          | 10            |
| Linalool             | 5             |
| Benzylacetat         | 5             |
| Benzaldehyd          | 2             |
| Damascenon           | 1             |
| $\alpha$ -Damascon   | 1             |
| $\gamma$ -Decalacton | 1             |
|                      | <u>1000</u>   |

Durch Zugabe von 1-10 Gewichtsteilen 3-Propionylthiohexylpropionat bekommt das Aroma eine deutliche Geschmacksintensivierung in Richtung tropische Frucht.

#### Anwendungsbeispiel 2

Eine Parfümkomposition wird durch Mischen der folgenden Komponenten hergestellt:

5

10

15

20

25

30

|                           | Gewichtsteile |
|---------------------------|---------------|
| 2-Phenoxyethyl-i-butytrat | 200           |
| Terpineol                 | 150           |
| Linalool                  | 150           |
| alpha-Amylzimtaldehyd     | 100           |
| Orangenöl                 | 100           |
| Triethylcitrat            | 65            |
| Citronellylacetat         | 50            |
| Hexylsalicylat            | 50            |
| Bergamotteöl              | 30            |
| Ylang Ylang-Öl            | 25            |
| Ambrettia                 | 25            |
| Citral                    | 20            |
| Lilial                    | 10            |
| Pyroprunat                | 10            |
| Aldehyd C16 sog.          | 5             |
| Mandarinöl                | 5             |
| Allylionon                | 2             |
| Vertocitral               | 2             |
| Farenal                   | 1             |
|                           | 1000          |

35

Durch Zugabe von 1-10 Gewichtsteilen 3-Propionylthiohexylpropionat bekommt die Komposition eine deutliche Geruchsintensivierung in Richtung tropische Frucht.

#### D. Physikalische Werte einiger Verbindungen

40

45

|                               | $n_D^{20}$ | Kp (°C / mb) |
|-------------------------------|------------|--------------|
| 3-Acetylthiohexylacetat       | 1.4677     | 90 / 4       |
| 3-Propionylthiohexylpropionat | 1.4660     | 113 / 2.2    |
| 3-Acetylthiohexylbutyrat      | 1.4651     | 111 / 4      |
| 3-Acetylthiohexylcapronat     | 1.4656     | 120 / 0.7    |

50

#### E. IR-Spektren einiger Verbindungen

(w = schwach, m = mittel, s = stark)

55

## EP 0 826 763 A2

5

10

15

20

| 3-Acetylthiohexylacetat |            |
|-------------------------|------------|
| Wellenzahl              | Intensität |
| 2959                    | m          |
| 2933                    | m          |
| 1737                    | s          |
| 1689                    | s          |
| 1426                    | w          |
| 1366                    | m          |
| 1250                    | s          |
| 1112                    | m          |
| 1038                    | m          |
| 957                     | w          |

25

30

35

40

45

50

55

| 3-Butyrylthiohexylacetat |            |
|--------------------------|------------|
| Wellenzahl               | Intensität |
| 2962                     | m          |
| 2934                     | m          |
| 1738                     | s          |
| 1689                     | s          |
| 1467                     | w          |
| 1366                     | w          |
| 1250                     | s          |
| 1116                     | m          |
| 1038                     | m          |
| 990                      | w          |

# EP 0 826 763 A2

5

10

15

20

| 3-Acetylthiohexylbutyrat |            |
|--------------------------|------------|
| Wellenzahl               | Intensität |
| 2959                     | m          |
| 2933                     | m          |
| 1736                     | s          |
| 1689                     | s          |
| 1429                     | w          |
| 1366                     | m          |
| 1250                     | s          |
| 1112                     | m          |
| 1037                     | m          |
| 958                      | w          |

25

30

35

40

| 3-Propionylthiohexylacetat |            |
|----------------------------|------------|
| Wellenzahl                 | Intensität |
| 2958                       | m          |
| 2936                       | m          |
| 1737                       | s          |
| 1691                       | s          |
| 1460                       | w          |
| 1366                       | m          |
| 1250                       | s          |
| 1091                       | m          |
| 1036                       | m          |
| 939                        | s          |

45

50

55

# EP 0 826 763 A2

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| 3-Acetylthiohexylpropionat |            |
|----------------------------|------------|
| Wellenzahl                 | Intensität |
| 2958                       | m          |
| 2935                       | m          |
| 1736                       | s          |
| 1690                       | s          |
| 1464                       | w          |
| 1355                       | m          |
| 1187                       | s          |
| 1111                       | m          |
| 1036                       | w          |
| 960                        | w          |

| 3-Propionylthiohexylpropionat |            |
|-------------------------------|------------|
| Wellenzahl                    | Intensität |
| 2958                          | m          |
| 2939                          | m          |
| 2874                          | m          |
| 1737                          | s          |
| 1693                          | s          |
| 1462                          | w          |
| 1186                          | m          |
| 1088                          | w          |
| 1021                          | w          |
| 939                           | m          |



# EP 0 826 763 A2

5

10

15

20

| 3-Butyrylthiohexylbutyrat |            |
|---------------------------|------------|
| Wellenzahl                | Intensität |
| 2961                      | s          |
| 2933                      | m          |
| 2873                      | m          |
| 1734                      | s          |
| 1688                      | s          |
| 1465                      | m          |
| 1362                      | m          |
| 1180                      | s          |
| 1114                      | m          |
| 989                       | m          |

25

30

35

40

| 3-Isobutyrylthiohexylacetat |            |
|-----------------------------|------------|
| Wellenzahl                  | Intensität |
| 861                         | m          |
| 977                         | m          |
| 1037                        | m          |
| 1250                        | s          |
| 1365                        | m          |
| 1468                        | m          |
| 1688                        | s          |
| 1738                        | s          |
| 2934                        | m          |
| 2966                        | m          |

45

50

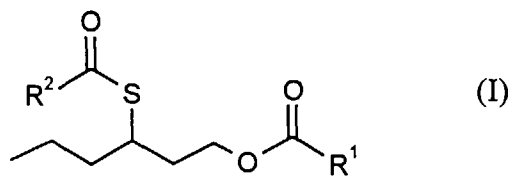
55

| 3-Acetylthiohexylisobutyrat |            |
|-----------------------------|------------|
| Wellenzahl                  | Intensität |
| 1114                        | m          |
| 1161                        | s          |
| 1196                        | m          |
| 1353                        | m          |
| 1469                        | m          |
| 1690                        | s          |
| 1732                        | s          |
| 2874                        | m          |
| 2934                        | m          |
| 2961                        | m          |

| 3-Isobutyrylthiohexylisobutyrat |            |
|---------------------------------|------------|
| Wellenzahl                      | Intensität |
| 861                             | m          |
| 976                             | m          |
| 1160                            | m          |
| 1193                            | m          |
| 1468                            | m          |
| 1689                            | s          |
| 1734                            | s          |
| 2874                            | m          |
| 2934                            | m          |
| 2970                            | m          |

## Patentansprüche

### 1. Verwendung von Verbindungen der Formel



worin

## EP 0 826 763 A2

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_5$ - $C_{12}$ -Aryl einschließlich Furyl und Thienyl stehen, als Aroma- und/oder Riechstoffe.

2. Aroma- und Riechstoffkompositionen, die mindestens eine Verbindung I nach Anspruch 1 enthalten.

3. 3-Propionylthiohexylpropionat