



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: A 61 K

7/46

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

626 251

⑳ Gesuchsnummer: 1629/76

㉔ Anmeldungsdatum: 10.02.1976

㉓ Priorität(en): 11.02.1975 NL 7501607

㉒ Patent erteilt: 13.11.1981

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 13.11.1981

㉑ Inhaber:
Naarden International N.V., Naarden-Bussum
(NL)

㉒ Erfinder:
Harmannus Boelens, Huizen (NL)
Hendrik Jan Takken, Huizen (NL)
Petrus Cornelis Traas, Naarden (NL)

㉓ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ **Parfümkomposition auf der Basis von 4-Methoxybenzonitril und ihre Verwendung.**

⑤⑦ Die Parfümkomposition enthält 4-Methoxybenzonitril, dessen Duft jenem von Anisaldehyd nur schwach ähnelt, dafür aber stark an Cumarin erinnert; der Duftstoff ist viel stabiler als Cumarin, besonders in alkalischem Milieu. Die Komposition kann zum Parfümieren von Artikeln, wie Seifen, Waschmitteln und kosmetischen Produkten, verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Parfümkomposition, enthaltend neben anderen für diesen Zweck verwendeten Bestandteilen ein Nitril als Duftstoff, dadurch gekennzeichnet, dass das Nitril 4-Methoxybenzonitril ist.

2. Parfümkomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 4-Methoxybenzonitril in einer Menge von 0,0001 bis 10 Gewichtsprozent enthält.

3. Verwendung der Parfümkomposition nach Anspruch 1 zum Parfümieren von Artikeln.

4. Verwendung nach Anspruch 3 zum Parfümieren von Seifen, Waschmitteln, Reinigungsmitteln, kosmetischen Produkten oder Raumdesodorantien.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Parfümkomposition und ihre Verwendung zum Parfümieren von Artikeln; in der Parfümkomposition wird als Duftstoff 4-Methoxybenzonitril verwendet.

Der Duft des Cumarins wird in der Parfümerie sehr geschätzt. Aus diesem Grund hat das Cumarin eine grosse wirtschaftliche Bedeutung. Die Verwendung von Cumarin als Bestandteil von Parfümkompositionen hat jedoch zwei grosse Nachteile: Erstens ist das Cumarin im alkalischen Milieu (wie Toilettenseifen usw.) nicht stabil, wodurch Änderungen im Duft und Verfärbungen auftreten, wenn mit Cumarin parfümierte Produkte für einige Zeit aufbewahrt werden, und zweitens bestehen Zweifel daran, dass das Cumarin physiologisch unbedenklich ist. Es werden daher Duftstoffe benötigt, die einen cumarin-ähnlichen Duft haben, die parfümierte Produkte nicht verfärben und die auch bei Lagerung ihren Duft nicht verändern.

Es ist bereits bekannt, dass sich verschiedene aliphatische und alicyclische Nitrile als Duftstoffe verwenden lassen. In vielen Fällen ist deren Duftcharakter ähnlich dem der entsprechenden Aldehyde; vgl. NL-PS 130 627 (GB-PS 997 935, US-PS 3 168 550), NL-OS 6 918 946 und 6 918 947 (vgl. auch GB-PS 1 018 836 oder US-PS 3 325 369), GB-PS 1 182 386, NL-OS 7 309 127 (GB-PS 1 402 950) und NL-OS 7 315 608.

Es ist weiter bekannt, dass der Duft des monosubstituierten Benzolderivates Benzonitril deutlich an den des entsprechenden Aldehydes, nämlich Benzaldehyd, erinnert; vgl. J. V. Dubsky, Deutsche Parf. Ztg. 2 (1916), 197 und 348; M. G. J. Beets, Am. Perf. and Cosm. 76 (1961) Juni, 54–63; R. H. Wright: The Science of Smell, George Allen & Unwin Ltd. London (1964) 128–129.

Es wurde nun gefunden, dass bei Ersatz eines Wasserstoffatoms an dem Benzolkern durch eine Alkylgruppe diese Ähnlichkeit des Benzonitrilderivates mit dem entsprechenden Aldehyd erhalten bleibt. So besitzen z. B. 4-Isopropylbenzonitril und 4-Isopropylbenzaldehyd fast denselben Duft. Es ist weiter in der Literatur angegeben (Dubsky, Beets, vgl. oben), dass nach der Substitution von Wasserstoffatomen im Benzonitril durch stark polare Gruppen die Ähnlichkeit im Duft mit dem entsprechenden Aldehyd noch erhalten bleibt. Dementsprechend soll der Duft von 3-Methoxy-4-hydroxybenzonitril (Vanillinäurenitril) stark dem des 3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyds ähneln. Eine vergleichbare Ähnlichkeit soll zwischen 3,4-Dioxymethylenbenzonitril und 3,4-Dioxymethylenbenzaldehyd (Heliotropin) bestehen.

Es zeigte sich nun, dass das 3-Methoxy-4-hydroxybenzonitril und das 3,4-Dioxymethylbenzonitril praktisch geruchlos sind, wenn man sie sorgfältig durch wiederholtes Umkristallisieren reinigt. Sie unterscheiden sich daher in ihren Duftstoffeigenschaften völlig von den entsprechenden Aldehyden, die starke und dauerhafte Duftstoffe sind. Wahrscheinlich muss die Ähnlichkeit, die für den Duft der Nitrile und der entsprechenden Aldehyde behauptet wird, geringen Verunreinigungen

der Nitrile durch Aldehyde zugeschrieben werden. Dafür spricht die Tatsache, dass diese Nitrile vorzugsweise aus den entsprechenden Aldehyden über die Oxime hergestellt werden. Aus diesen Gründen würde man erwarten, dass 4-Methoxybenzonitril entweder dieselben Riechstoffeigenschaften wie der entsprechende 4-Methoxybenzaldehyd (Anisaldehyd) besitzt oder praktisch geruchlos ist und deshalb als Duftstoff ungeeignet ist.

Es wurde jedoch überraschenderweise gefunden, dass 4-Methoxybenzonitril einen starken Duft besitzt, der nur eine schwache Ähnlichkeit mit dem von Anisaldehyd hat, stattdessen aber sehr stark an Cumarin erinnert. Darüber hinaus ist 4-Methoxybenzonitril viel stabiler als Cumarin, besonders im alkalischen Milieu. Es zeigt weiter keine Veränderung oder Abschwächung im Duft und verursacht keine Verfärbung von damit parfümierten Produkten, auch nicht nach langer Aufbewahrungszeit.

Duftstoffe, die in bestimmten Produkten, wie kosmetischen Pudern und Waschmittelpulvern, verwendet werden sollen, müssen sehr stabil sein, da durch die grosse Oberfläche dieser Produkte die Oxidation stark erleichtert wird. Wegen seiner grossen Stabilität eignet sich 4-Methoxybenzonitril sehr gut zum Parfümieren solcher Produkte. Die Verbindung wird mit anderen Einzelsubstanzen oder Mischungen (z. B. ätherischen Ölen) kombiniert, um die erfindungsgemässen Parfümkompositionen zu erhalten.

Der Ausdruck «Parfümkomposition», wie er hier benutzt wird, soll eine Mischung von Duft- und gegebenenfalls Hilfsstoffen bedeuten, die je nach Wunsch in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder mit einem geeigneten pulverförmigen Substrat gemischt sind und die dazu verwendet werden können, um verschiedenen Arten von Artikeln einen gewünschten Duft zu verleihen. Beispiele für solche Artikel sind Seifen, Waschmittel, Reinigungsmittel, kosmetische Produkte, Raumdesodorantien usw.

Die Menge an 4-Methoxybenzonitril, die in Parfümkompositionen gemäss der Erfindung verwendet wird, hängt von vielen Variablen ab, wie z. B. den weiteren Bestandteilen, deren Mengen und der Duftwirkung, die erzielt werden soll.

Es zeigte sich, dass bereits 0,01 Gewichtsprozent oder noch weniger eine brauchbare Menge für Parfümkompositionen sein kann. In bestimmten Fällen können auch Mengen von 10% oder mehr verwendet werden. Die Mengen an 4-Methoxybenzonitril in parfümierten Artikeln hängt von der Menge an Parfümkomposition, die zur Herstellung dieser Artikel verwendet wird, und von deren Konzentrationen ab. Deshalb kann in einigen Fällen bereits eine Menge von 0,0001 Gewichtsprozent an 4-Methoxybenzonitril ausreichend sein, um Seifen, Kosmetika und anderen Produkten eine Cumarin-ähnliche Duftnote zu verleihen.

Andererseits kann eine Menge von 3 bis 4 Gewichtsprozent an 4-Methoxybenzonitril notwendig sein, um stark parfümierten Produkten und fertigen Parfüms eine cumarin-ähnliche Note zu verleihen.

Die folgenden Beispiele schildern die Anwendung von 4-Methoxybenzonitril und dessen Vorteile gegenüber Cumarin.

Beispiel 1

Parfümkomposition vom Fougère-Typ

Zwei Parfümkompositionen wurden nach der folgenden Vorschrift hergestellt, wobei als Komponente X Cumarin oder 4-Methoxybenzonitril verwendet wurde:

100 Gewichtsteile	Komponente X
25 Gewichtsteile	Moschus Ambrette
25 Gewichtsteile	jugoslawisches Eichenmoos absolut
100 Gewichtsteile	Amylsalicylat
25 Gewichtsteile	Eugenol
50 Gewichtsteile	Patschuliöl
50 Gewichtsteile	Geranienöl Bourbon

25 Gewichtsteile Vetiverylacetat
 25 Gewichtsteile Ylang-Ylang I
 100 Gewichtsteile italienisches Zitronenöl
 40 Gewichtsteile Rosana NB 131 (Parfümbase von Naarden International N.V.)
 30 Gewichtsteile Citronellol
 20 Gewichtsteile Nerol
 45 Gewichtsteile Phenyläthanol
 10 Gewichtsteile Muskatellersalbeiöl
 30 Gewichtsteile französisches Rosmarinöl
 100 Gewichtsteile französisches Lavandinöl
 200 Gewichtsteile Lavendelöl Bareme

Beide Kompositionen wurden gleich gut bewertet und waren sehr ähnlich in Spitzennote, Gehalt und Hintergrund.

Test mit 4-Methoxybenzonitril in Toilettenseife

Zwei verschiedene parfümierte Toilettenseifen wurden ausgehend von einer weissen Seife hergestellt. Die eine wurde mit 1 Gewichtsprozent Cumarin und die andere mit 1 Gewichtsprozent 4-Methoxybenzonitril parfümiert. Probestücke beider Sorten wurden in einem Trockenschrank zwei Wochen bei 50 °C aufbewahrt und anschliessend mit gleichen Proben verglichen, die bei Raumtemperatur aufbewahrt worden waren. Die mit Cumarin parfümierten Proben besaßen eine blasse, braune Farbe und hatten viel von ihrem ursprünglichen Duft eingebüsst. Die mit 4-Methoxybenzonitril parfümierten Proben waren noch weiss und hatten ihren ursprünglichen Duft praktisch behalten.

Test mit 4-Methoxybenzonitril in einem flüssigen Waschmittel

Zwei verschiedene flüssige Waschmittelkonzentrate wurden hergestellt. Das eine wurde mit 0,1 Gewichtsprozent Cu-

marin und das andere mit 0,1 Gewichtsprozent 4-Methoxybenzonitril parfümiert. Proben beider Waschmittel wurden zwei Wochen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Das ursprüngliche farblose Waschmittelkonzentrat, welches mit Cumarin parfümiert worden war, besass jetzt eine gelbe Farbe, während die mit 4-Methoxybenzonitril parfümierte Probe farblos geblieben war. Von allen Proben wurden jeweils 0,1 g in je 100 ml heissem Wasser gelöst. Diese Lösungen wurden mit den entsprechenden Lösungen aus frisch hergestellten Proben verglichen. Die zwei Wochen alten Proben, die mit Cumarin parfümiert worden waren, hatten viel von ihrem ursprünglichen Duft verloren und hatten einen schlechten Geruch angenommen. Die mit 4-Methoxybenzonitril parfümierten Proben hatten ihren ursprünglichen Duft behalten.

Test mit 4-Methoxybenzonitril in einem Waschmittelpulver

Proben von Waschmittelpulvern wurden mit 0,2 Gewichtsprozent Cumarin oder mit 0,2 Gewichtsprozent 4-Methoxybenzonitril zwei Wochen bei 30 °C aufbewahrt. Die mit Cumarin parfümierten Proben verfärbten sich gelb oder schwach braun und verloren zum grössten Teil ihren ursprünglichen Duft, während die mit 4-Methoxybenzonitril parfümierten Proben noch weiss waren und ihren ursprünglichen Duft behalten hatten.

Test mit 4-Methoxybenzonitril in einem kosmetischen Puder

Der zuletzt angegebene Test wurde wiederholt, jedoch wurde anstelle des Waschmittelpulvers Talkumpuder verwendet. Wieder erwies sich das 4-Methoxybenzonitril enthaltende Produkt im Gegensatz zu dem Cumarin enthaltenden Produkt im Hinblick auf Farbe und Duft als stabil.