

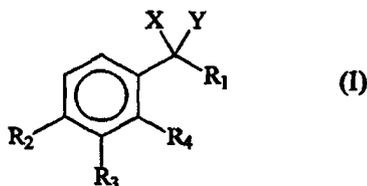


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 43/307, C11B 9/00, C07C 43/315</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/45236</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1998 (15.10.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01815</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. März 1998 (27.03.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 14 041.6 5. April 1997 (05.04.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MARKERT, Thomas [DE/DE]; Lottenstrasse 55, D-40789 Monheim (DE). NEMITZ, Ralph [DE/DE]; Wiesenweg 1, D-41363 Jüchen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: IL, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: PHENOKETALS AND THE USE THEREOF AS ODORIFEROUS SUBSTANCES

(54) Bezeichnung: PHENONKETALE SOWIE DEREN VERWENDUNG ALS RIECHSTOFFE



(57) Abstract

The invention relates to phenoketals of general structure (I), wherein X and Y are independently from each other methoxy, ethoxy, propoxy or butoxy radicals and R₁ is a methyl, ethyl or propyl group, R₂ stands for hydrogen or a methyl, ethyl isopropyl, tertiary butyl or methoxy group, R₃ means hydrogen or a methoxy group and R₄ is hydrogen or a methyl group. The inventive phenoketals are characterized by their interesting scents with great diffusion properties and are particularly suitable for use as odoriferous substances in cosmetic preparations, technical products or alcohol-based perfumes.

(57) Zusammenfassung

Phenonketale der allgemeinen Struktur (I) worin X und Y unabhängig voneinander Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxyreste und R₁ eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe, R₂ Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Methoxygruppe, R₃ Wasserstoff oder eine Methoxygruppe und R₄ Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten, zeichnen sich durch interessante Duftnoten mit großer Ausstrahlung aus und eignen sich zur Verwendung als Riechstoffe, z.B. in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

PHENONKETALE SOWIE DEREN VERWENDUNG ALS RIECHSTOFFE

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Phenonketale spezieller Struktur sowie deren Verwendung als Riechstoffe.

Stand der Technik

Viele natürliche Riechstoffe stehen, gemessen am Bedarf, in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Beispielsweise sind zur Gewinnung von 1 kg Rosenöl 5.000 kg Rosenblüten notwendig; die Folgen sind eine sehr stark limitierte Weltjahresproduktion sowie ein hoher Preis. Es ist daher klar, daß die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat, um die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe zu ergänzen und die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen sowie den ständig steigenden Bedarf an Geruchsverbesserern für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

Es ist daher klar, daß die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat, um die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe zu ergänzen und die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen sowie den ständig steigenden Bedarf an Geruchsverbesserern für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

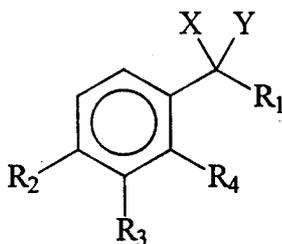
Darüber hinaus besteht generell ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibender Qualität herstellen lassen und erwünschte olfaktorische Eigenschaften haben, d.h. angenehme, möglichst naturnahe und qualitativ neuartige Geruchsprofile von ausreichender Intensität besitzen und in der Lage sind, den Duft von kosmetischen und Verbrauchsgütern vorteilhaft zu

beeinflussen. Mit anderen Worten: Es besteht ein ständiger Bedarf an Verbindungen, die charakteristische neue Geruchsprofile bei gleichzeitig hoher Haftfestigkeit, Geruchsintensität und Strahlkraft aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

Es wurde gefunden, daß spezielle Phenonketale der unten näher bezeichneten Struktur (I) die oben genannten Forderungen in jeder Hinsicht ausgezeichnet erfüllen und in vorteilhafter Weise als Riechstoffe mit unterschiedlich nuancierten Geruchsnoten mit guter Haftfestigkeit eingesetzt werden können.

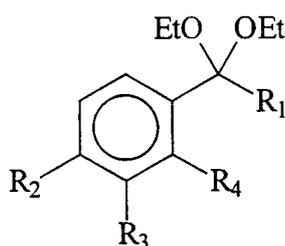
Gegenstand der Erfindung sind zunächst Phenonketale der allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin X und Y unabhängig voneinander Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxyreste und R₁ eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe, R₂ Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Methoxygruppe, R₃ Wasserstoff oder eine Methoxygruppe und R₄ Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Phenonketale durch die allgemeine Struktur (Ia)



(Ia)

worin R₁ eine Methyl- oder Ethylgruppe, R₂ eine Methyl-, tert.-Butyl- oder Methoxygruppe, R₃ Wasserstoff oder eine Methoxygruppe und R₄ Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten, gekennzeichnet.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung von Phenonketalen der oben näher bezeichneten allgemeinen Struktur (I) als Riechstoffe. Dabei sind wiederum die Verbindungen (Ia) bevorzugt, insbesondere die Verbindung 1-(1,1-Dioxyethyl)-2,4-dimethylbenzol, also das Diethylketal des 2,4-Dimethylacetophenons.

Die erfindungsgemäßen Carbonylverbindungen zeichnen sich durch eine Geruchscharakteristik aus, in der blumige, an Anthranilat, Ylang und Tuberose erinnernde Noten dominieren. Sie weisen eine ausgezeichnete Stabilität in Rezepturen der Kosmetik und Gebrauchsparfumerie auf.

Die Herstellung der Verbindungen (I) erfolgt nach an sich bekannten Syntheseverfahren der organischen Chemie. Die Synthese erfolgt beispielsweise durch Rühren der Ketone, die im gewünschten Alkohol gelöst sind und der im Überschuß eingesetzt wird, in Gegenwart wasserentziehender Mittel, die sowohl in katalytischen Mengen (0,01 bis 0,2 Mol-%) als auch in molaren Mengen (beim Einsatz von Molsieben) - jeweils bezogen auf die Ketone - eingesetzt werden können. Als wasserentziehende Mittel eignen sich beispielsweise Sulfate wie Magnesium-, Natrium- oder Kaliumsulfate bzw. -hydrogensulfate oder Sulfonsäuren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Pyridiniumtosylat etc. sowie Molsiebe (vorzugsweise mit einem Porendurchmesser von ca. 4 Angström).

Die erfindungsgemäßen Ketale sind dabei durch Abdestillieren des überschüssigen Alkohols und Fraktionierung des Rohproduktes in sehr reiner Form zugänglich.

In Parfüm-Kompositionen verstärken die Verbindungen (I) die Harmonie und Ausstrahlung und Natürlichkeit sowie auch die Haftung, wobei die Dosierung unter Berücksichtigung der übrigen Bestandteile der Komposition auf die jeweils angestrebte Duftnote abgestimmt wird.

Daß die Carbonylverbindungen (I) blumige, Anthranilat-, Ylang- und Tuberosenoten aufweisen, war nicht vorhersehbar und ist damit eine weitere Bestätigung für die allgemeine Erfahrung, 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 geänderter Aufbau bekannter Riechstoffe überhaupt zur Änderung der olfaktorischen Eigenschaften führt und ob diese Änderungen positiv oder negativ beurteilt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich aufgrund ihres Geruchsprofils insbesondere auch zur Modifizierung und Verstärkung bekannter Kompositionen. Hervorgehoben werden soll insbesondere ihre außerordentliche Geruchsstärke, die ganz allgemein zur Veredelung der Komposition beiträgt.

Die Verbindungen der Formel (I) lassen sich mit zahlreichen bekannten Riechstoffingredientien, z.B. anderen Riechstoffen natürlichen, synthetischen oder partial-synthetischen Ursprungs, etherischen Ölen und Pflanzenextrakten kombinieren. Die Palette der natürlichen Riechstoffe kann dabei sowohl leicht- als auch mittel- und schwerflüchtige Komponenten und diejenige der synthetischen Riechstoffe Vertreter aus praktisch allen Stoffklassen umfassen. Beispiele sind:

- (a) Naturprodukte wie Baummoos-Absolue, Basilikumöl, Agrumenöle wie Bergamotteöl, Mandarinenöl, usw., Mastix-Absolue, Myrtenöl, Palmarosaöl, Patchouliöl, Petitgrainöl, Wermutöl, Myrrheöl, Olibanumöl

- (b) Alkohole wie Farnesol, Geraniol, Linalool, Nerol, Phenylethylalkohol, Rhodinol, Zimtalkohol, Sandalore [3-Methyl-5-(2.2.3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pentan-2-ol], Sandela [3-Isocamphyl-(5)-cyclohexanol],
- (c) Aldehyde wie Citral, Helional^R, μ -Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial^R [p-tert.-Butyl- μ -methyldihydrozimtaldehyd], Methylnonylacetaldehyd,
- (d) Ketone wie Allylionon, μ -Ionon, β -Ionon, Isoraldein, Methylionon,
- (e) Ester wie Allylphenoxyacetat, Benzylsalicylat, Cinnamylpropionat, Citronellylacetat, Decylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Ethylacetoacetat, Hexenylisobutyrat, Linalylacetat, Methyldihydrojasmonat, Vetiverylacetat, Cyclohexylsalicylat,
- (f) Lactone wie gamma-Undecalacton, 1-Oxaspiro[4.4]nonan-2-on,

sowie verschiedene weitere in der Parfümerie oft benutzte Komponenten wie Moschus- und Sandelholz-Riechstoffe, Indol, p-Menthan-8-thiol-3-on, Methyleugenol, Ambroxan.

Bemerkenswert ist ferner die Art und Weise, wie die Verbindungen der Struktur (I) die Geruchsnoten einer breiten Palette bekannter Kompositionen abrunden und harmonisieren, ohne aber in unangenehmer Weise zu dominieren. 1-(1,1-Dioxyethyl)-2,4-dimethylbenzol, also das Diethylketal des 2,4-Dimethylacetophenons, ist in dieser Hinsicht ganz besonders hervorzuheben.

Die einsetzbaren Anteile der erfindungsgemäßen Verbindungen oder deren Gemische in Riechstoffkompositionen bewegen sich von 1 bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Mischung. Gemische der erfindungsgemäßen Verbindungen (I) sowie Kompositionen dieser Art können sowohl zur Parfümierung kosmetischer Präparate wie Lotionen, Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Aerosole, Zahnpasten, Mundwässer, Deodorantien als auch in der alkoholischen Parfümerie (z.B. Eaux de Cologne, Eaux de Toilette, Extraits) verwendet werden. Ebenso besteht eine Einsatzmöglichkeit zur Parfümierung technischer Produkte wie Wasch- und Reinigungsmittel, Weichspüler und Textilbehandlungsmittel. Zur Parfümierung dieser verschiedenen Produkte werden diesen die Kompositionen in einer olfaktorisch wirksamen Menge, insbesondere in einer Konzentration von 0,05 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Produkt, zugesetzt. Diese Werte sollen jedoch keine Grenzwerte darstellen, da der erfahrene Parfümeur auch mit noch geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder aber mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

Beispiele

Beispiel 1: 1-(1,1-Dioxyethyl)-2,4-dimethylbenzol

Ansatz:

- 1) 97,3 g (0,66 Mol) 2,4-Dimethylacetophenon (Fa. Fluka)
- 2) 117,3 g (0,79 Mol) Triethylorthoformiat (Fa. Fluka)
- 3) 123,7 mg Kaliumhydrogensulfat (Fa. Merck)
- 4) 600 ml Ethanol, wasserfrei (technische Ware)

Ausführung:

Unter Feuchtigkeitsausschluß (mit Kieselgel gefülltes Trockenrohr) wurden die Substanzen 1) bis 4) bei 20 °C unter Durchleiten von ca 2 l/h trockenem Stickstoff in einem l-Dreihalskolben über 78 Stunden gerührt. Danach war über GLC kein Edukt mehr im Gemisch nachweisbar. Der Katalysator wurde zur Aufarbeitung mit 2 ml Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) neutralisiert und die Mischung 15 Minuten gerührt. Danach wurde das Ethanol am Rotationsverdampfer abgezogen und die verbleibenden 150,9 g hellbrauner Rückstand zur Destillation an einer 15 cm Füllkörper-Kolonnen (Braunschweiger Wendeln) eingesetzt. Es wurden 133,5 g Hauptlauf mit einem Siedepunkt von 73 - 75 °C/0,1 mbar erhalten. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit betrug 94,6 %.

Geruchsbeschreibung: Moschus-, Anthranilat-, Schwefelkautschuk-Note

Beispiel 2: (1,1-Diethoxybutyl)-benzol

Ansatz:

- 1) 148,0 g (1,0 Mol) Phenylpropylketon (Fa. Fluka)
- 2) 177,8 g (1,2 Mol) Triethylorthoformiat (Fa. Fluka)
- 3) 187,4 mg Kaliumhydrogensulfat (Fa. Merck)
- 4) 600 ml Ethanol, wasserfrei (technische Ware)

Ausführung:

Unter Feuchtigkeitsausschluß (mit Kieselgel gefülltes Trockenrohr) wurden die Substanzen 1) bis 4) bei 20 °C unter Durchleiten von ca. 2 l/h trockenem Stickstoff in einem 1 l-Dreihalskolben über 78 Stunden gerührt. Danach waren über GLC nur noch 6 % Edukt im Gemisch nachweisbar. Der Katalysator wurde zur Aufarbeitung mit 2 ml Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) neutralisiert und die Mischung 15 Minuten gerührt. Danach wurde das Ethanol am Rotationsverdampfer abgezogen und die verbleibenden 195,4 g hellorange Flüssigkeit zur Destillation an einer 15 cm Füllkörper-Kolonnen (Braunschweiger Wendeln) eingesetzt. 182,9 g Hautlauf mit einem Siedepunkt von 74 - 78 °C/0,1 mbar wurden isoliert. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit betrug 88,9 %.

Geruchsbeschreibung: frisch, blumig, EdT-, Citrus-Note

Beispiel 3: 1-(1,1-Diethoxyethyl)-3,4-dimethoxybenzol**Ansatz:**

- 1) 180,0 g (1,0 Mol) 3,4-Dimethoxyacetophenon (Fa. Merck)
- 2) 177,8 g (1,2 Mol) Triethylorthoformiat (Fa. Fluka)
- 3) 187,4 mg Kaliumhydrogensulfat (Fa. Merck)
- 4) 600 ml Ethanol, wasserfrei (technische Ware)

Ausführung:

Unter Feuchtigkeitsausschluß (mit Kieselgel gefülltes Trockenrohr) wurden die Substanzen 1) bis 4) bei 20 °C unter Durchleiten von ca. 2 l/h trockenem Stickstoff in einem 1 l-Dreihalskolben ca. 20 Stunden gerührt. Danach waren über GLC nur noch 10 % Edukt im Gemisch nachweisbar. Der Katalysator wurde zur Aufarbeitung mit 2 ml Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) neutralisiert und die Mischung 15 Minuten gerührt. Danach wurde das Ethanol am Rotationsverdampfer abgezogen und die verbleibenden 254,0 g braune Flüssigkeit zur Destillation an einer 15 cm Füllkörper-Kolonnen (Braunschweiger Wendeln) eingesetzt. 197,3 g Hautlauf mit einem Siedepunkt von 102 - 103 °C/0,1 mbar wurden isoliert. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit betrug 99,7 %.

Geruchsbeschreibung: frisch, blumig, Dihydrojasmonat-Note

Beispiel 4: 1-(1,1-Diethoxyethyl)-4-ethylbenzol**Ansatz:**

- 1) 148,0 g (1,0 Mol) 4-Ethylacetophenon (Fa. Aldrich)
- 2) 177,7 g (1,2 Mol) Triethylorthoformiat (Fa. Fluka)
- 3) 187,4 mg Kaliumhydrogensulfat (Fa. Merck)
- 4) 600 ml Ethanol, wasserfrei (technische Ware)

Ausführung:

Unter Feuchtigkeitsausschluß (mit Kieselgel gefülltes Trockenrohr) wurden die Substanzen 1) bis 4) bei 20 °C unter Durchleiten von ca. 2 l/h trockenem Stickstoff in einem 1 l-Dreihalskolben über 20 Stunden gerührt. Danach war über GLC nur noch Produkt im Gemisch nachweisbar. Der Katalysator wurde zur Aufarbeitung mit 2 ml Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) neutralisiert und die Mischung 15 Minuten gerührt. Danach wurde das Ethanol am Rotationsverdampfer abgezogen und die verbleibenden 228,3 g braune Flüssigkeit zur Destillation an einer 15 cm Füllkörper-Kolonnen (Braunschweiger Wendeln) eingesetzt. 201,2 g Hautlauf mit einem Siedepunkt von 67 - 70 °C/0,1 mbar wurden isoliert. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit betrug 98,7 %.

Geruchsbeschreibung: fruchtig, wie p-tert.-Butyl-cyclohexylacetat, 25 % cis

Beispiel 5: 2-(1,1-Diethoxyethyl)-naphthalin**Ansatz:**

- 1) 170,0 g (1,0 Mol) β -Methylnaphtylketon (Fa. Aldrich)
- 2) 177,8 g (1,2 Mol) Triethylorthoformiat (Fa. Fluka)
- 3) 187,4 mg Kaliumhydrogensulfat (Fa. Merck)
- 4) 600 ml Ethanol, wasserfrei (technische Ware)

Ausführung:

Unter Feuchtigkeitsausschluß (mit Kieselgel gefülltes Trockenrohr) wurden die Substanzen 1) bis 4) bei 20 °C unter Durchleiten von ca. 2 l/h trockenem Stickstoff

in einem 1 l-Dreihalskolben über 20 Stunden gerührt. Danach war über GLC nur noch Produkt im Gemisch nachweisbar. Der Katalysator wurde zur Aufarbeitung mit 2 ml Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) neutralisiert und die Mischung 15 Minuten gerührt. Danach wurde das Ethanol am Rotationsverdampfer abgezogen und die verbleibenden 242,8 g braune Flüssigkeit zur Destillation an einer 15 cm Füllkörper-Kolonne (Braunschweiger Wendeln) eingesetzt. 224,3 g Hautlauf mit einem Siedepunkt von 108 - 110 °C/0,1 mbar wurden isoliert. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit betrug 99,4 %.

Geruchsbeschreibung: Cedernholz-Note, fruchtig, Anthranilat-Note

Beispiel 6: 1-(1,1-Diethoxypropyl)-1-methylbenzol

Ansatz:

- 1) 99,0 g (0,67 Mol) 4-Methylnaphthylketon (Fa. Acros)
- 2) 121,5 g (0,82 Mol) Triethylorthoformiat (Fa. Fluka)
- 3) 127,4 mg Kaliumhydrogensulfat (Fa. Merck)
- 4) 600 ml Ethanol, wasserfrei (technische Ware)

Ausführung:

Unter Feuchtigkeitsausschluß (mit Kieselgel gefülltes Trockenrohr) wurden die Substanzen 1) bis 4) bei 20 °C unter Durchleiten von ca. 2 l/h trockenem Stickstoff in einem 1 l-Dreihalskolben über 20 Stunden gerührt. Danach war über GLC nur noch 10 % Edukt im Gemisch nachweisbar. Der Katalysator wurde zur Aufarbeitung mit 2 ml Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) neutralisiert und die Mischung 15 Minuten gerührt. Danach wurde das Ethanol am Rotationsverdampfer abgezogen und die verbleibenden 156,0 g braune Flüssigkeit zur Destillation an einer 15 cm Füllkörper-Kolonne (Braunschweiger Wendeln) eingesetzt. 110,6 g Hautlauf mit einem Siedepunkt von 62 - 63 °C/0,1 mbar wurden isoliert. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit betrug 93,2 %.

Geruchsbeschreibung: Kümmel-, Tuberose, Ylang-Note, fruchtig

Beispiel 7: 1-tert.-Butyl-4-(1,1-diethoxypropyl)benzol

Ansatz:

- 1) 49,8 g (0,28 Mol) 4-tert.-Butylacetophenon (Fa. Interchim)
- 2) 50,0 g (0,34 Mol) Triethylorthoformiat (Fa. Fluka)
- 3) 52,5 mg Kaliumhydrogensulfat (Fa. Merck)
- 4) 300 ml Ethanol, wasserfrei (technische Ware)

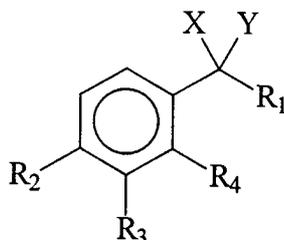
Ausführung:

Unter Feuchtigkeitsausschluß (mit Kieselgel gefülltes Trockenrohr) wurden die Substanzen 1) bis 4) bei 20 °C unter Durchleiten von ca. 2 l/h trockenem Stickstoff in einem 1 l-Dreihalskolben über 20 Stunden gerührt. Danach zeigte das GLC ca. 92 % Produkt im Gemisch an. Der Katalysator wurde zur Aufarbeitung mit 2 ml Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) neutralisiert und die Mischung 15 Minuten gerührt. Danach wurde das Ethanol am Rotationsverdampfer abgezogen und die verbleibenden 75,1 g braune Flüssigkeit zur Destillation an einer 30 cm Füllkörper-Kolonnen (Braunschweiger Wendeln) eingesetzt. 110,6 g Hautlauf mit einem Siedepunkt von 72 - 76 °C/0,1 mbar wurden isoliert. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit betrug 98,1 %.

Geruchsbeschreibung: etwas fruchtig, blumig, holzig

Patentansprüche

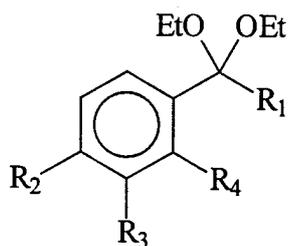
1. Phenonketale der allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin X und Y unabhängig voneinander Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxyreste und R₁ eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe, R₂ Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Methoxygruppe, R₃ Wasserstoff oder eine Methoxygruppe und R₄ Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten.

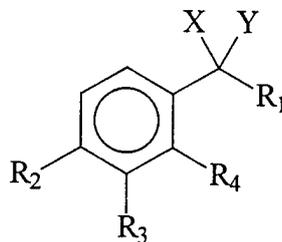
2. Phenonketale der allgemeinen Struktur (Ia)



(Ia)

worin R₁ eine Methyl- oder Ethylgruppe, R₂ eine Methyl-, tert.-Butyl- oder Methoxygruppe, R₃ Wasserstoff oder eine Methoxygruppe und R₄ Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten.

3. Verwendung von Phenonketalen der allgemeinen Struktur (I)

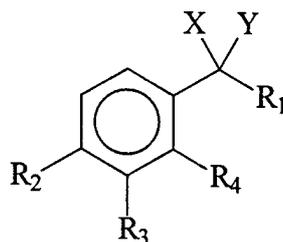


(I)

worin X und Y unabhängig voneinander Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxyreste und R₁ eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe, R₂ Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Methoxygruppe, R₃ Wasserstoff oder eine Methoxygruppe und R₄ Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten, als Riechstoffe.

4. Verwendung von 1-(1,1-Dioxyethyl)-2,4-dimethylbenzol als Riechstoff.

5. Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an einem oder mehreren Phenonketalen der allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin X und Y unabhängig voneinander Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxyreste und R₁ eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe, R₂ Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Methoxygruppe, R₃

Wasserstoff oder eine Methoxygruppe und R₄ Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten, in einer Menge von 1 bis 70 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Komposition).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C43/307 C11B9/00 C07C43/315

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 614 611 A (M. A. SPRECKER) 30 September 1986 see the whole document ---	1, 3, 5
X	EP 0 052 775 A (L. GIVAUDAN) 2 June 1982 see claims 9-12; examples ---	1, 2
X	KE-JUN CHENG ET AL: "A facile synthesis of 1,3,5-triarylbenzenes from acetophenone diethyl ketals in the presence of acetyl chloride and SmCl ₃ " SYNTHETIC COMMUNICATIONS, vol. 27, no. 1, 1997, pages 11-15, XP002073790 see page 12 -----	1, 2

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 1998

Date of mailing of the international search report

20/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01815

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4614611 A	30-09-1986	NONE	
EP 52775 A	02-06-1982	JP 2275832 A	09-11-1990
		JP 57118529 A	23-07-1982
		US 4435585 A	06-03-1984
		US 4508925 A	02-04-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01815

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C07C43/307 C11B9/00 C07C43/315

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C07C C11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 614 611 A (M. A. SPRECKER) 30. September 1986 siehe das ganze Dokument -----	1,3,5
X	EP 0 052 775 A (L. GIVAUDAN) 2. Juni 1982 siehe Ansprüche 9-12; Beispiele -----	1,2
X	KE-JUN CHENG ET AL: "A facile synthesis of 1,3,5-triarylbenzenes from acetophenone diethyl ketals in the presence of acetyl chloride and SmCl ₃ " SYNTHETIC COMMUNICATIONS, Bd. 27, Nr. 1, 1997, Seiten 11-15, XP002073790 siehe Seite 12 -----	1,2

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. August 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01815

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4614611 A	30-09-1986	KEINE	
EP 52775 A	02-06-1982	JP 2275832 A	09-11-1990
		JP 57118529 A	23-07-1982
		US 4435585 A	06-03-1984
		US 4508925 A	02-04-1985