



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: A 61 K 7/46

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein.

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

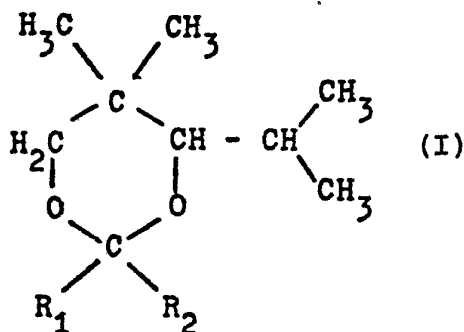
⑪

631 348

②① Gesuchsnummer:	12880/77	⑦③ Inhaber:	Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Düsseldorf-Holthausen (DE)
②② Anmeldungsdatum:	21.10.1977		
③① Priorität(en):	23.10.1976 DE 2648109	⑦② Erfinder:	Dr. Jens Conrad, Hilden (DE) Dr. Klaus Bruns, Krefeld-Traar (DE) Dr. Peter Meins, Mettmann (DE) Dr. Hinrich Möller, Düsseldorf-Benrath (DE) Dr. Harald Schnegelberger, Leichlingen (DE)
②④ Patent erteilt:	13.08.1982		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	13.08.1982	⑦④ Vertreter:	Bovard & Cie., Bern

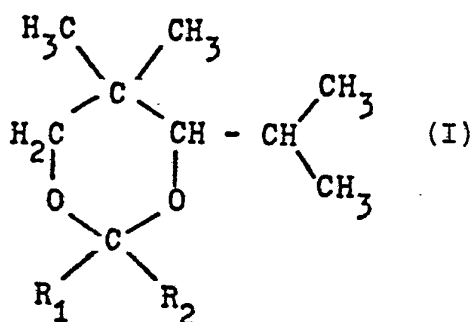
⑤④ **Verwendung von 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxanen als Riechstoffe.**

⑤⑦ Verwendung von 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxanen der Formel I, worin R₁ und R₂ die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben, als Riechstoffe. Die Verbindungen der Formel I eignen sich allein oder in Kombination untereinander oder mit anderen Riechstoffen sowohl in der Parfümerie und Kosmetik, wie auch für gewerbliche und technische Verwendungszwecke.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung von 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxanen der Formel



worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder

Alkyl oder Cycloalkyl mit 1–3 C-Atomen bedeuten, als

Riechstoffe.

2. Verwendung nach Anspruch 1 von 4-Isopropyl-2,5,5-trimethyl-1,3-dioxan.

3. Verwendung nach Anspruch 1 von 2-Äthyl-4-isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan.

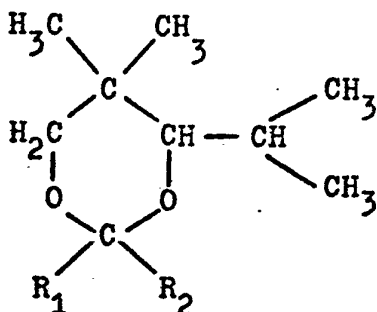
4. Verwendung nach Anspruch 1 von 4-Isopropyl-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-dioxan.

5. Verwendung nach Anspruch 1 von 2,2-Diäthyl-4-isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan.

6. Verwendung nach Anspruch 1 von 2-Cyclopropyl-4-isopropyl-2,5,5-trimethyl-1,3-dioxan.

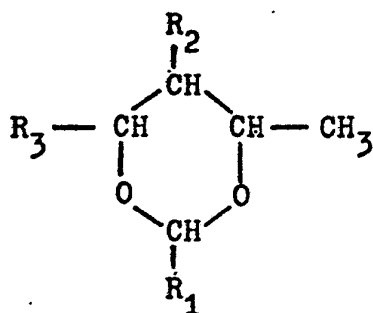
7. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche als Riechstoffe in Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt von 1–50 Gew.-% des Riechstoffs, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komposition.

Es wurde gefunden, dass 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxane der Formel



in der R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen darstellen, in vorteilhafter Weise als Riechstoffe der verschiedensten Geruchsnoten verwendet werden können.

Die Verwendung alkylierter 1,3-Dioxane als Riechstoffe ist bereits aus der britischen Patentschrift 981 285 bekannt. Dabei handelt es sich um Verbindungen der Formel



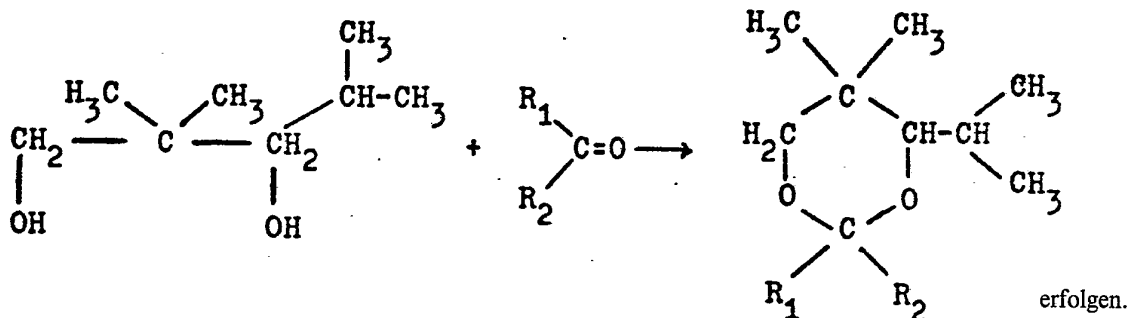
in der R_1 einen Alkylrest mit 4–9 Kohlenstoffatomen,

R_2 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen und R_3 Wasserstoff oder einen Methylrest darstellen. Gemäss Aussage der Patentschrift ist für die Erzielung brauchbarer Riechstoffe die Einhaltung folgender Bedingungen wesentlich: Die Anzahl der Kohlenstoffatome des in 2-Stellung befindlichen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrestes R_1 muss wenigstens 4, aber nicht mehr als 9

Kohlenstoffatome betragen. Der Substituent in 4-Stellung darf nur ein Methylrest sein und jedes Ringkohlenstoffatom muss noch wenigstens ein Wasserstoffatom tragen. Auf

Grund dieser konstitutionsmässig stark einschränkenden Bedingungen der genannten Patentschrift war nicht zu erwarten, dass die erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen der eingangs aufgeführten Struktur Riechstoffqualitäten besitzen würden. Dies war um so weniger anzunehmen, als 2-alkylsubstituierte Verbindungen, in denen zumindest einer der Reste R_1 , R_2 mehr als 3 Kohlenstoffatome besass wie z. B. 2-Äthyl-2-butyl-4-isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan oder 2,2-Dibutyl-4-isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan keinerlei Riechstoffeignung besaßen, obwohl sie die Forderung der britischen Patentschrift nach einem Substituenten mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen in 2-Stellung erfüllten.

Die Herstellung der erfindungsgemäss als Riechstoffe zu verwendenden 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-2,3-dioxane der angegebenen Struktur kann nach üblichen Methoden der organischen Chemie durch Acetalisierung beziehungsweise Ketalisierung von 2,2,4-Trimethylpentandiol-(1,3) mit aliphatischen Aldehyden beziehungsweise Ketonen nach dem Reaktionsschema:



So ist zum Beispiel die Verbindung 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan von H. Baltz, L. Schröder, S. Poredda und H. W. Zimny im Journal für praktische Chemie 29, 250-258 (1965) beschrieben worden, ohne dass ihr Riechstoffcharakter erkannt wurde, oder Verwendungsmöglichkeiten erwähnt werden.

Als erfindungsgemäss zu verwendende 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxane sind zum Beispiel 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-, 4-Isopropyl-2,5,5-trimethyl-, 2-Äthyl-4-isopropyl-5,5-dimethyl-, 2,4-Diisopropyl-5,5-dimethyl-, 4-Isopropyl-2,2,5,5-tetramethyl-, 2-Äthyl-4-isopropyl-2,5,5-trimethyl-, 2,2-Diäthyl-4-isopropyl-5,5-dimethyl-, 2-Cyclopropyl-4-isopropyl-2,5,5-trimethyl-, 2,4-Diisopropyl-2,5,5-trimethyl-, 2,2,4-Triisopropyl-5,5-dimethyl-, 2-Cyclopropyl-4-isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan zu nennen. Ein grosser Teil der genannten Produkte stellt überdies neue Verbindungen dar.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxane sind wertvolle Riechstoffe mit charakteristischen Duftnoten, die von fruchtig, krautig bis holzig reichen. Ein besonderer Vorteil der beschriebenen Riechstoffe ist ihre sehr gute Kombinationsfähigkeit zu neuartigen Geruchsnuancen.

Die erfindungsgemäss als Riechstoffe zu verwendenden 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxane können mit anderen Riechstoffen in den verschiedensten Mengenverhältnissen zu neuen Riechstoffkompositionen gemischt werden. Im allgemeinen wird sich der Anteil der 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxane in den Riechstoffkompositionen in den Mengen von 1-50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Komposition, bewegen. Derartige Kompositionen können direkt als Parfüm oder auch zur Parfümierung von Kosmetika wie Cremes, Lotionen, Duftwässern, Aerosolen, Toiletteseifen usw. dienen.

Sie können aber auch, wie dies bei den 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxanen selbst möglich ist, zur Geruchsverbesserung technischer Produkte, wie Wasch- und Reinigungsmittel, Desinfektionsmittel, Textilbehandlungsmittel usw., eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

Beispiele

5 Herstellung von 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan (Produkt A)

146 g (1 Mol) 2,2,4-Trimethylpentandiol(1,3), 33 g (1,1 Mol) Paraformaldehyd, 60 ml Äthylenchlorid und 0,1 ml konzentrierte Schwefelsäure wurden am Wasserabscheider erhitzt, bis kein Wasser mehr azeotrop überging, was etwa 2 Stunden in Anspruch nahm. Danach wurde die Mischung mit 1,5 g Soda versetzt und die Hauptmenge des Äthylenchlorids bei Normaldruck abdestilliert (Sumpftemperatur bis 155 °C). Der verbleibende Rest wurde anschliessend im Vakuum fraktioniert. Es wurden 150 g 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan vom Siedepunkt₂₀ 71 °C erhalten, was einer Ausbeute von 95% der Theorie entspricht.

20 Herstellung von 4-Isopropyl-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-dioxan (Produkt E)

292 g (2 Mol) 2,2,4-Trimethylpentandiol-(1,3), 108 g (2,02 Mol) Aceton, 296 g (2 Mol) Orthoameisensäuretriäthylester und 0,4 g p-Toluolsulfonsäure wurden 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur verrührt. Anschliessend wurden bei Normaldruck Ameisensäureester und Äthanol abdestilliert (Sumpftemperatur bis 130 °C). Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Soda versetzt und mit Wasser neutral gewaschen, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es wurden 280 g 4-Isopropyl-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-dioxan vom Siedepunkt₁₃ 70 °C erhalten, was einer Ausbeute von 70% der Theorie entspricht.

In analoger Weise wurden auch die anderen in nachstehender Tabelle mit ihren Geruchsscharakteristika und physikalischen Daten aufgeführten 4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxane gewonnen.

Tabelle

Produkt	Bezeichnung	Siedepunkt °C	Druck mbar Torr	n _D ²⁰	Geruch
A	4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan	71	26,6	1,4390	krautig, nach Borneol, Campher
B	4-Isopropyl-2,5,5-trimethyl-1,3-dioxan	55	6,6	1,4306	minzig, nach Campher, Menthol
C	2-Äthyl-4-isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan	32	0,07	1,4325	süss, holzig, fruchtig, Sassafras, Anis-, Cedramber-Note
D	2,4-Diisopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan	94	26,6	1,4335	würzig, holzig, fruchtig
E	4-Isopropyl-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-dioxan	70	17,3	1,4305	Note nach frisch gesägtem Holz
F	2-Äthyl-4-isopropyl-2,5,5-trimethyl-1,3-dioxan	70	5,3	1,4375	minzig, ledrig, Oryclon-Note
G	2,2-Diäthyl-4-isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan	103	22,6	1,4420	Nuss-, Liebestock-, Pflaumenmus-Note
H	2-Cyclopropyl-4-isopropyl-2,5,5-trimethyl-1,3-dioxan	98	4,0	1,4508	Jasmon-Note

Beispiel 1
Phantasie-Lavendel

4-Isopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan, Produkt A	500 Gewichtsteile
Terpineol	100 Gewichtsteile
Lavendinöl Abrialis	100 Gewichtsteile
Linalylacetat	100 Gewichtsteile
Linalool	50 Gewichtsteile
Keton Moschus	40 Gewichtsteile
Lavendelöl	30 Gewichtsteile
Cumarin	20 Gewichtsteile
Sandel der Firma Haarmann & Reimer	20 Gewichtsteile
Patschouliöl Sing.	20 Gewichtsteile
Campher	15 Gewichtsteile
Ambroxan, 10%ig in Isopropylmyristat	5 Gewichtsteile
	<u>1000 Gewichtsteile</u>

Beispiel 2
Coniferen-Komposition

4-Isopropyl-2,2,5,5-tetramethyl- 1,3-dioxan, Produkt E	500 Gewichtsteile
Fichtennadelöl sibirisch	200 Gewichtsteile
Latschenkieferöl	100 Gewichtsteile
Bergamottöl	50 Gewichtsteile
Lavandinöl	50 Gewichtsteile
Cypressenöl	20 Gewichtsteile
Eukalyptusöl	20 Gewichtsteile
Cedrylacetat	20 Gewichtsteile
Hydroxycitronellaldimethylacetal	20 Gewichtsteile
Eichenmoos absolut 50%ig	10 Gewichtsteile
Rosmarinöl	8 Gewichtsteile
Laurinaldehyd	1 Gewichtsteil
β,γ-Hexenol	1 Gewichtsteil
	<u>1000 Gewichtsteile</u>

Beispiel 3
Phantasie-Jasmin

2-Cyclopropyl-4-Isopropyl-2,5,5- trimethyl-1,3-dioxan, Produkt H	120 Gewichtsteile
Benzylacetat	455 Gewichtsteile
Phenyläthylalkohol	220 Gewichtsteile
Geraniol aus Citronellöl	58 Gewichtsteile
Zimtalkohol	35 Gewichtsteile
Cedernholzöl Virginia	30 Gewichtsteile
Benzylsalicylat	25 Gewichtsteile
Ylang-Ylang-Öl	20 Gewichtsteile
Methylanthranilat	20 Gewichtsteile
Cananga-Öl	10 Gewichtsteile
Isoeugenol	5 Gewichtsteile
Äthylsalicylat	2 Gewichtsteile
	<u>1000 Gewichtsteile</u>