



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 13 353 T2 2005.09.08**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 054 053 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 13 353.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 109 544.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **04.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.09.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C11B 9/00**
C07C 47/225

(30) Unionspriorität:

93999 19.05.1999 CH

(73) Patentinhaber:

Firmenich S.A., Genf/Genève, CH

(74) Vertreter:

**WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,
KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

Winter, Beat, 1233 Bernex, CH

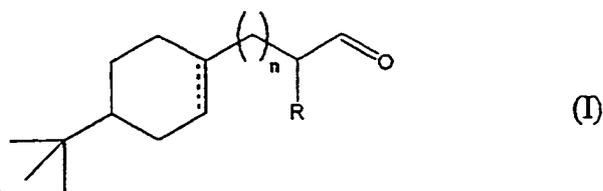
(54) Bezeichnung: **Anwendung von substituierten Acetaldehyden mit einem cyclischen Substituent als Riechstoffbestandteile**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Parfümerie. Sie betrifft insbesondere die Verwendung einer Verbindung der Formel



worin die gepunktete Linie entweder die Lage einer Doppelbindung kennzeichnet, $n \geq 1$ ist und R ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt oder die gepunktete Linie die Lage einer Einfachbindung kennzeichnet, $n = 0$ ist und R ein Wasserstoffatom darstellt, als Duftbestandteil.

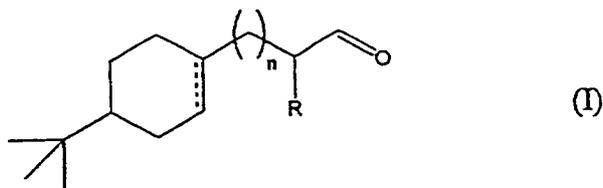
[0002] Die cyclischen Verbindungen der Formel (I) besitzen sehr nützliche und geschätzte Duftigenschaften. Daher können sie zur Herstellung von Parfüms, Duftstoffzusammensetzungen und parfümierten Produkten von Nutzen sein. Sie werden eingesetzt, um Duftnoten vom Typ Maiglöckchen zu vermitteln.

[0003] Die Struktur der Verbindung der Formel (I), worin die gepunktete Linie die Lage einer Einfachbindung kennzeichnet, $n = 0$ ist und R ein Wasserstoffatom darstellt, nämlich (4-tert-Butyl-1-cyclohexyl)acetaldehyd, ist bekannt. Diese Verbindung wird sogar von G. Ohloff et al. in *Helvetica Chimica Acta* (1983), 66(5), 1343–1354, als ein Synthesezwischenprodukt genannt. Diese Literaturstelle enthält jedoch keinerlei Beschreibung des Geruchs von (4-tert-Butyl-1-cyclohexyl)acetaldehyd. Zwar werden die organoleptischen Eigenschaften einiger synthetisierter Verbindungen in diesem Dokument beschrieben, die beschriebenen Düfte sind jedoch für Verbindungen des Steroidtyps typisch, während die Verbindung der Erfindung einen sehr natürlichen Duft besitzt, der an den von Lilial® [3-[4-tert-Butylphenyl]-2-methylpropanal] erinnert und daneben eine schöne Beinote von Citrus aufweist. Außerdem besitzt (4-tert-Butyl-1-cyclohexyl)acetaldehyd in seiner Basisnote einen sehr originellen und geschätzten Duft vom melonigen, wäßrigen, mandarinig-frischen Typ.

[0004] Die Verbindungen der Formel (I), worin die gepunktete Linie die Lage einer Doppelbindung kennzeichnet, $n \geq 1$ ist und R ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt, nämlich 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal und 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-methylpropanal, sind neue Verbindungen. Die bekannten Verbindungen mit der ihnen am nächsten kommenden Struktur sind Bourgeonal® [3-(4-tert-Butylphenyl)propanal] bzw. Lilial® [3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylpropanal]. Außerdem offenbart die Europäische Patentanmeldung EP 685 444 die Duftigenschaften einiger Aldehyde, deren Struktur den Verbindungen der Erfindung ebenfalls nahekommt. Im Gegensatz zu den Verbindungen der Erfindung besitzen diese bekannten Aldehyde jedoch einen aromatischen Ring. Trotz der großen Anzahl bekannter Aldehyde mit einer Struktur, die der der Verbindungen der Formel (I) nahekommt, läßt nichts in der Literatur vermuten, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) unter olfaktorischen Gesichtspunkten von Interesse sein könnten.

[0005] Überraschenderweise waren wir nun in der Lage nachzuweisen, daß die Verbindungen der Formel (I) sehr interessante Duftigenschaften besitzen und für nützliche Nuancen in der Palette des Parfümeurs sorgen. Diese Verbindungen besitzen einen Duft, der an den von Lilial® und Bourgeonal® erinnert, der aber gleichzeitig frischer, blumiger und weniger fettig ist als der der bekannten Produkte.

[0006] Die Erfindung betrifft daher die Verwendung einer Verbindung der Formel



worin die gepunktete Linie entweder die Lage einer Doppelbindung kennzeichnet, $n \geq 1$ ist und R ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt oder die gepunktete Linie die Lage einer Einfachbindung kennzeichnet, $n = 0$ ist und R ein Wasserstoffatom darstellt, als Duftbestandteil.

[0007] Insbesondere weist 3-(4-tert-Butyl-cyclohexen-1-yl)-2-methylpropanal einen Duft mit einer Kopfnote vom Typ Maiglöckchen, fast weiße Blüten, Freesien auf. Sein Duft ist mild und sehr angenehm.

[0008] 3-(4-tert-Butyl-1-Cyclohexen-1-yl)propanal ist eine bevorzugte erfindungsgemäße Verbindung. Letzterer zeigt einen Duft vom aldehydigen, blumig-maiglöckchenartigen, fettigen Typ mit einer Beinote von Lili-al®/Bourgeonal®, sein Duft ist jedoch eindeutig blumiger, mehr nach weißen Blüten als der von Lili-al®. Er ist auch kräftiger als letzterer, auf der Wäsche substantiver, eine Eigenschaft, die einen eindeutigen Vorteil bei der Parfümierung von Produkten wie Waschmitteln und Gewebeweichspülern darstellt. Außerdem hat der Duft dieser bevorzugten Verbindung der Erfindung eine überraschende leichte Anistönung, so daß sie in der Palette des Parfümeurs für eine neue Duftnuance sorgt.

[0009] Die Verbindungen der Erfindung können sich zur Anwendung in der Feinparfümerie, in Parfüms, Eau de Cologne oder Aftershave-Lotionen eignen sowie zu jeder gängigen Verwendung in der Parfümerie wie der Parfümierung von Seifen, Dusch- oder Badegels, Hygieneprodukten, Haarpflegeprodukten wie Shampoos, sowie Körperdeodorants und Raumluftfrischern oder auch Kosmetikpräparaten.

[0010] Die Verbindungen (I) können auch bei Anwendungen wie flüssigen oder festen Waschmitteln zur Textilbehandlung, Gewebeweichspülern oder auch Waschmittelzusammensetzungen oder Reinigungsmitteln für Geschirr oder bunte Oberflächen und sowohl für den Haushalt als auch für industrielle Zwecke verwendet werden.

[0011] Bei diesen Anwendungen können die Verbindungen der Erfindung sowohl allein als auch in Mischung mit anderen Duftbestandteilen, Lösungsmitteln oder Zusätzen verwendet werden, wie sie üblicherweise in der Parfümerie verwendet werden. Die Natur und Vielfalt dieser Co-Ingredienzien erfordert hier keine ausführlichere Beschreibung, die ohnehin nicht erschöpfend wäre. Tatsächlich ist ein Durchschnittsfachmann in der Lage, diese entsprechend der Natur des zu parfümierenden Produkts und der gewünschten olfaktorischen Wirkung auszuwählen.

[0012] Diese Duft-Co-Ingredienzien gehören zu verschiedenen chemischen Gruppen wie Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Estern, Ethern, Acetaten, Nitrilen, Terpenkohlenwasserstoffen, heterocyclischen stickstoff- oder schwefelhaltigen Verbindungen sowie essentiellen Ölen natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Viele dieser Bestandteile sind in Nachschlagewerken wie S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USA oder jüngeren Versionen davon oder in anderen ähnlichen Büchern aufgeführt.

[0013] Die Anteile, in denen die erfindungsgemäßen Verbindungen in die verschiedenen oben genannten Produkte eingearbeitet werden können, variieren über einen breiten Wertebereich. Diese Werte hängen von der Natur des zu parfümierenden Artikels oder Produkts und der gewünschten olfaktorischen Wirkung ab, sowie von der Natur der Co-Ingredienzien einer gegebenen Zusammensetzung, wenn die Verbindungen der Erfindung in Mischung mit auf diesem Gebiet gängigen Duft-Co-Ingredienzien, Lösungsmitteln oder Zusätzen verwendet werden.

[0014] Beispielsweise können übliche Konzentrationen von etwa 4 bis 10 Gew.-% oder sogar 20 oder mehr Gew.-% der Verbindung (I) der Erfindung verwendet werden, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, in die sie eingebracht wird. Es können auch deutlich niedrigere Konzentrationen als diese verwendet werden, wenn diese Verbindungen direkt zur Parfümierung der oben genannten Verbrauchsgüter angewandt werden.

[0015] Die Verbindungen der Formel (I), worin die gepunktete Linie die Lage einer Doppelbindung kennzeichnet, n 1 ist und R ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt, kann nach einem drei- bzw. fünfstufigen Verfahren ausgehend von 4-tert-Butylcyclohexanon hergestellt werden. In Gegenwart des klassischen Reaktanten 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxalan macht es letzteres möglich, nach einer Grignard-Reaktion mit anschließender Dehydratationsreaktion und einer Hydrolyse unter üblichen Reaktionsbedingungen 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal zu erhalten. Die Zwischenprodukte dieser Synthese, nämlich 4-tert-Butyl-1-[2-(1,3-dioxalan-2-yl)ethyl]-1-cyclohexanol am Ende der ersten Stufe und eine Mischung aus 2-[2-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)ethyl]-1,3-dioxalan und 2-[2-(4-tert-1-Butyl-1-cyclohexyliden)ethyl] am Ende der zweiten Stufe, sind neue Verbindungen. Das Endprodukt der Synthese, nämlich 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal, führt nach einer Mannich-Reaktion und anschließender selektiver Hydrierung zu 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-methylpropanal, einer weiteren Verbindung der Erfindung. Schließlich wird die Verbindung der Formel (I), worin die gepunktete Linie die Lage einer Einfachbindung kennzeichnet, n 0 ist und R ein Wasserstoffatom darstellt, nämlich (4-tert-Butyl-1-cyclohexyl)acetaldehyd, in einer einstufigen Reaktion durch Reduktion von Methyl-4-tert-butyl-1-cyclohexylidenacetat mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt. Die verschiedenen Stufen dieser Synthesen werden in den nachfolgenden Beispielen ausführlicher beschrieben.

[0016] Die Erfindung wird nun in den folgenden Beispielen ausführlicher beschrieben, wobei die Temperaturen in Grad Celsius angegeben sind und die Abkürzungen die auf diesem Gebiet übliche Bedeutung haben.

Beispiel 1

Herstellung von 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal

i) 4-tert-Butyl-1-[2-(1,3-dioxalan-2-yl)ethyl]-1-cyclohexanol

[0017] Eine Lösung von 58 ml (0,47 mol) 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxalan (Herkunft: Fluka) in 350 ml Tetrahydrofuran (THF) wurde unter Rühren bei Raumtemperatur zu 12,6 g (0,52 mol) einer Suspension von Magnesiumspänen in 20 ml THF getropft. Die Reaktion wurde durch Zugabe von etwas Iod und Methyljodid gestartet. Mit Hilfe eines Wasserbads wurde die Temperatur während der Zugabe auf 30° gehalten. Dann wurde die Reaktionsmischung 2 h lang unter Rühren bei Raumtemperatur gehalten. Dann wurde bei einer Temperatur unter 30° eine Lösung von 50 g (0,31 mol) 4-tert-Butylcyclohexanon (Herkunft: Fluka) in 125 ml THF zugetropft. Die Mischung wurde 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt und dann auf eine Mischung aus Ether, Eis und Ammoniumchlorid gegossen. Die organische Phase wurde dreimal mit Kochsalzlösung gewaschen, dann über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt, wobei 85,4 g 4-tert-Butyl-1-[2-(1,3-dioxalan-2-yl)ethyl]-1-cyclohexanol in Form eines Öls mit einer Reinheit von 90 % erhalten wurden (trans/cis = 1:2, Ausbeute: 95 %). Diese Verbindung wurde als solche für die nächsten Schritte verwendet.

[0018] Analysendaten: (Hauptisomer)

IR (rein): 3440, 2960, 2930, 2860, 1470, 1440, 1400, 1385, 1360, 1260, 1140, 1035, 940 cm⁻¹.

NMR (¹H, 360 MHz, CDCl₃): 4,88 (t, J=4, 1H); 3,98 (m, 2H); 3,85 (m, 1H); 1,87–1,00 (m, 13H); 1,71 (OH); 0,86 (s, 9H).

NMR (¹³C, 90,5 MHz, CDCl₃): 104,8 (d); 69,8 (s); 64,9 (2t); 48,0 (d); 38,7 (t); 37,5 (t); 27,5 (t); 24,4 (t); 22,5 (2t).

MS: 256(M⁺, 0,5), 194(1), 185(1), 157(48), 139(6), 113(7), 102 (21), 95 (23), 86 (24), 73 (100), 57 (35), 41 (24), 29 (15).

ii) 2-[2-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)ethyl]-1,3-dioxalan

[0019] Zu einer Lösung von 17,8 g (62 mmol) des unter i) erhaltenen Hydroxyacetals in 75 ml Pyridin wurden bei einer Temperatur zwischen 0 und 4° (Eis-Wasser-Bad) unter Rühren 8,6 ml (93,0 mmol), 1,5 Äq.) Phosphoroxchlorid (POCl₃) (Herkunft: Aldrich) getropft. Nach 15 min wurde das Kühlbad entfernt und die Mischung auf Raumtemperatur kommen gelassen. Bei dieser Temperatur erfolgte eine leichte exotherme Reaktion, während der die Temperatur innerhalb 1 h auf 38° anstieg. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gehalten und dann wiederum auf 0–4° gekühlt. Es wurden vorsichtig (exotherme Reaktion) Eis und Wasser und anschließend Ether zugegeben und die Mischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde sie mit Ether und Wasser verdünnt. Die organische Phase wurde mit wässrigem gesättigtem NaHCO₃ und Kochsalzlösung gewaschen (2 ×), getrocknet (K₂CO₃) und eingengt, was 15,8 g eines Öls lieferte. Durch Kugelrohrdestillation (10 Pa, Ofentemperatur 130°) konnten 12,2 g einer Mischung aus 2-[2-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)ethyl]-1,3-dioxalan und seinem Isomer 2-[2-(4-tert-Butyl-1-cyclohexylden)ethyl]-1,3-dioxalan in einem Verhältnis von 9:1 mit einer Reinheit von 94 % erhalten werden (Ausbeute: 78 %).

[0020] Analysendaten:

IR (rein): 2960, 2870, 1660, 1640, 1460, 1435, 1400, 1380, 1355, 1135, 1030, 935 cm⁻¹.

NMR (¹H, 360 MHz, CDCl₃): 5,43 (m, 1H); 4,86 (t, J=5, 1H); 3,96 (m, 2H); 3,85 (m, 2H); 2,1–1,95 (m, 5H); 1,85–1,70 (m, 4H); 1,28–1,10 (m, 2H); 0,86 (s, 9H).

NMR (¹³C, 90,5 MHz, CDCl₃): 136,7 (s); 121,2 (d); 104,4 (d); 64,8 (2t); 44,2 (d); 32,2 (s + t); 31,7 (t); 29,9 (t); 27,2 (q); 26,8 (t); 24,3 (t).

MS: 238(M⁺, 1), 223(1), 209(6), 176(9), 161(4), 119(13), 99(39), 86(100), 73(37), 57(22), 45(16), 41(18), 29(9).

iii) 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal

[0021] Zu einer Lösung von 25,6 g (0,10 mol) des unter ii) erhaltenen Dioxalans in 390 ml Aceton und 130 ml Wasser wurden 2,2 ml konz. HCl gegeben. Die Mischung wurde 22 h unter Rückfluß erhitzt (Innentemperatur 71°). Sobald sie abgekühlt war, wurde die Mischung mit Ether und gesättigtem wässrigem NaHCO₃ verdünnt. Die organische Phase wurde 2 × mit Kochsalzlösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt, was 21,3 g einer gelben Flüssigkeit lieferte. Nach einer Vakuumdestillation (15 cm, "Widmer"-Kolonnen, 10 Pa) wur-

den 16,2 g 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal in Form eines farblosen Öls mit einer Reinheit von 95 % erhalten (Ausbeute: 75 %).

[0022] Analysendaten:

Sdp.: 52–64° (10 Pa)

IR (rein): 2960, 2820, 2700, 1720, 1460, 1430, 1385, 1355, 1240, 1225, 910 cm^{-1} .

NMR (^1H , 360 MHz, CDCl_3): 9,76 (t, J=2, 1H); 5,42 (m, 1H); 2,52 (m, 2H); 2,28 (t, J=8, 2H); 2,05–1,90 (m, 3H); 1,85–1,70 (m, 2H); 1,25–1,10 (m, 2H); 0,86 (s, 9H).

NMR (^{13}C , 90,5 MHz, CDCl_3): 202,8 (d); 135,5 (s); 122,1 (d); 44,0 (d); 41,9 (t); 32,2 (s); 29,9 (t); 29,7 (t); 27,2 (q); 26,7 (t); 24,1 (t).

MS: 194 (M^+ , 7), 179 (1), 176 (2), 161 (4), 150 (9), 137 (9), 120 (22), 109 (12), 94 (41), 91 (45), 79 (34), 67 (31), 57 (100), 41(71), 29(38).

Beispiel 2

Herstellung von 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-methylpropanal

[0023] Diese Verbindung wurde ausgehend von 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal, das wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten wurde, hergestellt.

i) 2-[(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)methyl]-2-propenal

[0024] 3,6 ml (21 mmol) Dibutylamin wurden unter Rühren zu einer Mischung aus 3,67 g (17,3 mmol) 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal und 2,94 ml (39 mmol) 36%igem wässrigem Formaldehyd, die unter Rückfluß erhitzt wurde (110°), getropft. Es wurde die Bildung einer gelben Emulsion beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Sobald sie abgekühlt war, wurde die Mischung mit Ether und gesättigtem wässrigem NH_4Cl verdünnt. Die organische Phase wurde mit Kochsalzlösung gewaschen (2 ×), über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt, wobei 5,38 g einer gelbbraunen Flüssigkeit erhalten wurden. Nach Kugelrohrdestillation (Wasserstrahlpumpe (ca. 13×102 Pa), Ofentemperatur 200°) wurden 2,6 g eines gelben Öls mit einer Reinheit von 80 % erhalten. Eine Chromatographie an einer SiO_2 -Säule (150 g) mit einer 9:1-Mischung aus Cyclohexan-Ether als Elutionsmittel lieferte 1,72 g einer gelben Flüssigkeit, 96 % rein. Nach Kugelrohrdestillation (18 Pa, Ofentemperatur 100°) wurden schließlich 1,50 g 2-[(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)methyl]-2-propenal mit einer Reinheit von 99 % erhalten (Ausbeute: 42 %).

[0025] Analysendaten:

IR (rein): 2960, 2910, 2830, 2680, 1685, 1615, 1460, 1425, 1355, 1240, 950, 940 cm^{-1} .

NMR (^1H , 360 MHz, CDCl_3): 9,58 (s, 1H); 6,23 (d, J=0,5, 1H); 6,05 (d, J=0,5, 1H); 5,45 (m, 1H); 2,88 (s, 2H); 2,10–1,90 (m, 3H); 1,85–1,70 (m, 2H); 1,28–1,08 (m, 2H); 0,86 (s, 9H).

NMR (^{13}C , 90,5 MHz, CDCl_3): 194,4 (d); 148,4 (s); 134,8 (t); 134,0 (s); 124,3 (d); 44,0 (d); 35,2 (t); 32,2 (s); 29,6 (t); 27,2 (q); 26,9 (t); 24, 2(t).

MS: 206(M^+ , 26), 191(3), 177(4), 149(19), 131(22), 122(29), 108(26), 91(50), 79(72), 57(96), 41(100), 29(50).

ii) 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-methylpropanal

[0026] 50 mg 5% Pd-C und 50 mg (0,6 mmol) Natriumacetat wurden zu einer Lösung von 1,13 g (5,4 mmol) des unter i) erhaltenen 2-[(tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)methyl]-2-propenals gegeben. Die Mischung wurde unter einer H_2 -Atmosphäre (1 atm) 1 h kräftig bei Raumtemperatur gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und die Lösung wurde gespült und eingeeengt, was 1,08 g einer farblosen Flüssigkeit ergab. Durch Kugelrohrdestillation (15 Pa, Ofentemperatur 110°) konnten 1,03 g 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-methylpropanal in Form eines farblosen Öls mit einer Reinheit von 99 % erhalten werden (Ausbeute: 92 %).

[0027] Analysendaten:

IR (rein): 2960, 2860, 2820, 2700, 1720, 1460, 1445, 1385, 1360, 1240, 1225, 910 cm^{-1} .

NMR (^1H , 360 MHz, CDCl_3): 9,62 und 9,61 (2d, J=2, 1H); 5,45 (m, 1H); 2,51 (m, 1H); 2,48 (m, 1H); 2,06–1,90 (m, 4H); 1,86–1,70 (m, 2H); 1,27–1,10 (m, 2H); 1,04 und 1,03 (2d, J=7, 3H); 0,86 (2s, 9H).

NMR (^{13}C , 90,5 MHz, CDCl_3): 205,3 (d); 134,0 (s); 124,2 (d); 44,4 (d); 44,0 (d); 38,8 (t); 32,2 (s); 29,7 (t); 27,2 (q); 26,9 (t); 24,2 (t); 13,5 und 13,2 (q).

MS: 208(M^+ , 7), 193(1), 190(4), 179(6), 166(17), 151(11), 133(12), 123(14), 109(16), 94(36), 91(36), 81(51), 79(40), 67(30), 57(100), 41(78), 29(43).

Beispiel 3

Herstellung von (4-tert-Butyl-1-cyclohexyl)acetaldehyd

[0028] Diese Verbindung wurde ausgehend von Methyl-4-tert-butyl-1-cyclohexylidenacetat hergestellt: Die Synthese des letzteren wird in der Literatur von H. House et al. in J. Org. Chem., 1966, 31, 3128 beschrieben. Dieser Artikel bildet vollinhaltlich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung.

[0029] Ein 6000 ml-Vierhalsrundkolben wurde mit Stickstoff gespült. Unter langsamem Rühren wurden 30,0 g (0,783 mol) LiAlH_4 eingebracht. Über 30 min wurden 400 ml wasserfreies THF zugetropft. Es erfolgte eine exotherme Reaktion und die graue Suspension wurde auf 0° abgekühlt (Isopropanol/ CO_2 -Bad). Es wurde eine 15%ige Lösung von LiAlH_4 in Toluol/THF (37,7 g, 0,149 mol) in einer Portion zugegeben und anschließend wurde eine Lösung von Methyl-4-tert-butyl-1-cyclohexylidenacetat (378,5 g, 94,1 % rein, 1,694 mol) in 700 ml trockenem THF zugetropft. Die Zugabe dauerte 5 h 40 min, wobei die Innentemperatur unter 10° gehalten wurde. Eine Gaschromatographie zeigte, daß kein Ausgangsester mehr übrig war. Dann wurde die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

[0030] Die Hydrolyse erfolgte bei 2° durch vorsichtige und sehr langsame Zugabe von 68,0 g Wasser, gefolgt von 68,0 g 15%iger wäßriger NaOH und schließlich unter kräftigem Rühren einer zweiten Portion von 210,0 g Wasser. Die Reaktion war sehr exotherm. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende weiße Suspension wurde durch eine Nutsche und Filtrierhilfe (Solkaflor) filtriert und gründlich mit THF gespült. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck eingeeengt, was 334,5 g (102 %) Rohprodukt lieferte.

[0031] Das Rohprodukt wurde durch eine 20 cm-Vigreux-Kolonnen destilliert, was 14 Fraktionen lieferte. Die Destillationsfraktionen wurden gepoolt und nochmals durch eine 35 cm-Fischer-Spaltrohr-Kolonnen destilliert, was 29 Fraktionen lieferte. Es wurde eine Mischung aus Isomeren von (4-tert-Butyl-1-cyclohexyl)acetaldehyd isoliert (35,8 % trans-Isomer und 61,3 % cis-Isomer).

[0032] Analysendaten:

NMR (^1H , 360 MHz, CDCl_3): 9,75 (m, 1H); 2,48–2,25 (m, 2H); 1,80 (m, 2H); 1,55 (m, 4H); 1,18–0,90 (m, 4H); 0,85 (s, 9H).

NMR (^{13}C , 90,5 MHz, CDCl_3):

trans-Isomer: 203,0 (d); 51,3 (t); 47,7 (d); 32,9 (d); 33,7 (2t); 32,4 (s); 27,5 (3q); 27,1 (2t).

cis-Isomer: 203,2 (d); 48,2 (d); 45,7 (t); 32,6 (s); 30,6 (2t); 27,4 (3q); 27, 2(d); 21,6 (2t).

MS: trans-Isomer: 182(M^+ , <1), 149(6), 138(14), 125(24), 108(14), 81(36), 80(28), 67(26), 57(100), 56(38), 55(26), 41(62), 39(22), 29(38).

MS: cis-Isomer: (kein M^+), 149(6), 138(28), 125(14), 108(16), 81(38), 80(40), 67(24), 57(100), 56(26), 55(20), 41(36), 29(17).

Beispiel 4

Herstellung einer Duftstoffzusammensetzung für einen Gewebeweichspüler

[0033] Eine Basisduftstoffzusammensetzung für einen Gewebeweichspüler wurde hergestellt, indem die folgenden Bestandteile vermischt wurden:

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
Benzylacetat	300
10%* cis-3-Hexenolacetat	50
50%* Zimtalkohol	100
10%* Anisaldehyd	150
10%* C12-Aldehyd	50
Hexylzimaldehyd	550
Amylallylglycolat	20
Methylantranilat	10
Bacdanol® ¹⁾	60
10%* α-Damascon	50
Dihydromyrcenol ²⁾	200
Diphenyloxid	50
Eugenol	50
10%* Geranylitril ³⁾	150
Habanolide® ⁴⁾	360
Phenethylol	500
10%* dest. cis-3-Hexenol	10
Verdylpropionat ⁵⁾	50
Rosinol krist. ⁶⁾	20
Amylsalicylat	600
Terpineol	500
Tuberose abs.	40
γ-Undecalacton	40
Verdox® ⁷⁾	90
Gesamt	4000

* in Dipropylenglycol

¹⁾2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-2-buten-1-ol; Herkunft: International Flavors and Fragrances, USA

²⁾Herkunft: International Flavors and Fragrances, USA

³⁾3,7-Dimethyl-2,6-octatriennitril; Herkunft: Firmenich SA, Genf, Schweiz

⁴⁾Pentadecenolid; Herkunft: Firmenich SA, Genf, Schweiz

⁵⁾Herkunft: Givaudan-Roure SA, Vernier, Schweiz

⁶⁾2,2,2-Trichlor-1-phenylethylacetat; Herkunft: Firmenich SA, Genf, Schweiz

⁷⁾2-tert-Butyl-1-cyclohexylacetat; Herkunft: International Flavors and Fragrances, USA

[0034] Wenn 400 Gewichtsteile 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal zu dieser Zusammensetzung gegeben wurden, nahm letztere eine ausgeprägt elegante und prickelnde Beinote von weißen Blüten von Maiglöckchen an. Außerdem vermittelte 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal der Basiszusammensetzung in ihrer Kopf- und Basisnote mehr Kraft.

Beispiel 5

Herstellung einer Duftstoffzusammensetzung für ein Eau de Cologne für Damen

[0035] Eine Basisduftstoffzusammensetzung wurde hergestellt, indem die folgenden Bestandteile vermischt wurden:

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
10%* Phenylacetaldehyd	20
Ambrettolid	40
Dihydro-β-ionon ¹⁾	350
3-(4-Methoxyphenyl)-2-methylpropanal ²⁾	60
7-Methyl-(2H,4H)-1,5-benzodioxepin-2-on ³⁾	80
Citronellol	300
10%* Cyclogalbanat ⁴⁾	200
γ-Decalacton	20
Dimetol® ⁵⁾	20

10% [*] Ethylvanillin	100
Eugenol	80
Exaltolid ^{® 6)}	300
Galaxolid ^{® 7)}	2300
Hedion ^{® HC 8)}	700
Heliopropanal ⁹⁾	270
10% [*] Indol	150
Iso E super ¹⁰⁾	1300
Linalol	270
10% [*] 2,6-Dimethyl-5-heptanal	50
Muscenon δ ¹¹⁾	250
Phenethylol	70
β -Ionon	20
10% [*] Zestover ¹²⁾	<u>50</u>
Gesamt	<u>7000</u>

^{*} in Dipropylenglycol

¹⁾ 4-(2,2,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-butanon; Herkunft: Firmenich SA, Genf, Schweiz

²⁾ Herkunft: Firmenich SA, Genf, Schweiz

³⁾ Herkunft: Firmenich SA, Genf, Schweiz

⁴⁾ Allyl(1-cyclohexyloxy)acetat; Herkunft: Dragoco, Holzminden, Deutschland

⁵⁾ 2,6-Dimethyl-2-heptanol; Herkunft: Givaudan-Roure, Vernier, Schweiz

⁶⁾ Pentadecenolid; Herkunft: Firmenich SA, Genf, Schweiz

⁷⁾ 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-g-2-benzopyran; Herkunft: International Flavors and Fragrances, USA

⁸⁾ Methylidihydrojasmonat mit einem hohen Gehalt an cis-Isomer; Herkunft: Firmenich SA, Genf, Schweiz

⁹⁾ 3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-2-methylpropanal; Herkunft: Firmenich SA, Genf, Schweiz

¹⁰⁾ 1-(Octahydro-2,3,8,8-tetramethyl-2-naphthalenyl)-1-ethanon; Herkunft: International Flavors and Fragrances, USA

¹¹⁾ 3-Methylcyclopentadecenon; Herkunft: Firmenich SA, Genf, Schweiz

¹²⁾ 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carbaldehyd; Herkunft: Firmenich SA, Genf, Schweiz

[0036] Die Zugabe von 300 Gewichtsteilen 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal verlieh dieser Basisduftstoffzusammensetzung eine fast wässrige, sehr schöne blumigtransparente Note und begleitete in wunderbarer Weise die grünen Noten der Basiszusammensetzung, indem sie sie noch verfeinerte. Die neue Zusammensetzung besaß in der Kopfnote viel mehr Spritzigkeit und die Substantivität der blumigen Note wurde bei der Verflüchtigung erhöht.

[0037] Die Zugabe von 300 Gewichtsteilen 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-methylpropanal verlieh dem Basisparfum eine metallischere Maiglöckchen-Flieder-Beinote als im vorherig Fall.

Beispiel 6

Vergleichsbeispiel für die Substantivität auf Wäsche

[0038] Es wurde ein Substantivitätstest auf Wäsche durchgeführt, indem das Verhalten von 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal mit dem seines bekannten Analogens, nämlich 3-(4-tert-Butyl-1-phenyl)-2-methylpropanal, oder Lilial[®], auf verschiedenen Gewebetypen (Baumwolle, Nylon[®], Acryl oder Mischungen davon) verglichen wurde.

[0039] Hierzu wurden zu einem üblichen, nichtparfümierten Gewebeweichspüler 0,1 % 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal (Probe A) bzw. 0,1 % 3-(4-tert-Butyl-1-phenyl)-2-methylpropanal (Probe B) gegeben, um zwei Proben eines parfümierten Gewebeweichspülers herzustellen.

[0040] Vier Füllungen mit üblichen Textilien, die Baumwolle, Nylon[®], Acrylfasern bzw. zuletzt eine Mischung der drei Textilien enthielten, wurden getrennt in vier Waschmaschinen behandelt. Die Füllungen mit den so behandelten Textilien wurden im Blindversuch durch ein Gremium mit 5 erfahrenen Parfümeuren sowohl im feuchten Zustand als auch nach dem Trocknen bewertet.

[0041] Das Gremium gab auf einer Werteskala von 1 bis 10 für jede Probe die Intensität des wahrgenommenen Dufts an, wobei 10 dem intensivsten Duft entsprach.

[0042] Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben

Tabelle 1

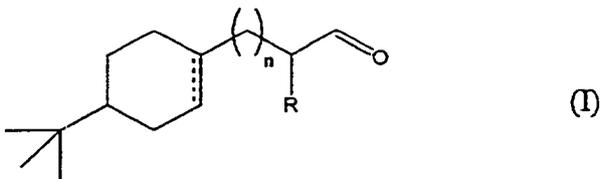
Duftintensität der Proben A und B für verschiedene Textilien auf feuchter und getrockneter Wäsche

	Baumwolle		Nylon®		Acryl		Mischung	
	<i>feucht</i>	<i>trocken</i>	<i>feucht</i>	<i>trocken</i>	<i>feucht</i>	<i>trocken</i>	<i>feucht</i>	<i>trocken</i>
Probe A	9,5	10	10	9	10	9	10	8
Probe B	8	7,5	8	7	8	6,5	7,5	7,5

[0043] Aus dieser Untersuchung ergibt sich eindeutig, daß Probe A und folglich 3-(4-tert-Butyl-1-cyclohexen-1-yl)propanal weitaus festhaftender und substantiver als Lilial® ist. In ähnlicher Weise wurde die Verbindung der Erfindung auf feuchter Wäsche einstimmig als kräftiger beurteilt.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Verbindung der Formel



worin die gepunktete Linie entweder die Lage einer Doppelbindung kennzeichnet, $n = 1$ ist und R ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt oder die gepunktete Linie die Lage einer Einfachbindung kennzeichnet, $n = 0$ ist und R ein Wasserstoffatom darstellt, als Duftbestandteil.

2. Duftstoffzusammensetzung oder parfümiertes Produkt, enthaltend als Wirkstoff eine Verbindung der Formel (I), wie sie in Anspruch 1 definiert ist.

3. Parfümiertes Produkt nach Anspruch 2 in Form eines Parfums oder eines Eau de Cologne, einer Seife, eines Dusch- oder Badegels, eines Shampoos oder eines anderen Haarpflegeprodukts, eines Kosmetikpräparats, eines Körperdeodorants oder eines Raumlüfterfrischers, eines Waschmittels oder Gewebeweichspülers oder eines Reinigungsmittels.

4. Verbindung der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert, worin die gepunktete Linie die Lage einer Doppelbindung kennzeichnet, $n = 1$ ist und R ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen