



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 14 427 T2** 2007.04.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 458 666 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 14 427.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/22120**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 752 283.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/053902**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **03.07.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **30.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.04.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07C 47/225** (2006.01)

**A61Q 13/00** (2006.01)

**A61Q 15/00** (2006.01)

**C11D 3/50** (2006.01)

**A23L 1/226** (2006.01)

**C07C 47/293** (2006.01)

**C07C 47/395** (2006.01)

**C07D 333/22** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**342150 P**      **19.12.2001**      **US**

**348580 P**      **15.01.2002**      **US**

**377914 P**      **03.05.2002**      **US**

**389298 P**      **17.06.2002**      **US**

**355052 P**      **02.07.2002**      **US**

(74) Vertreter:

**Henkel, Feiler & Hänzel, 80333 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

**Flexitral Inc., Chantilly, Va., US**

(72) Erfinder:

**TURIN, Luca, London NW1 7NB, GB**

(54) Bezeichnung: **VERBESSERTE GERUCHSSTOFFE**

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****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein das Gebiet von Aromastoffen und Duftstoffen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Parfums und andere Duftgegenstände auf der Basis von Aromachemikalien, die die Stabilitätsbeschränkungen und/oder allergische Natur der nativen Verbindungen überwinden.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Viele Aromachemikalien werden in der Aromastoff- und Duftstoffindustrie verwendet. Beispielsweise weist Citral einen Zitronenduft auf und es wird daher als Aromastoff und/oder Duftstoff in vielen Fertigwaren verwendet. Jedoch umfassen viele Aromachemikalien Doppelbindungen, Aldehydgruppen und andere reaktive Gruppen, die potentiell für eine Reaktion empfindlich sind und zu einer beschränkten Nutzungsdauer führen können. Ferner wurde vor kurzem festgestellt, dass viele ätherische Ölduftstoffe allergische Reaktionen verursachen und es wird zunehmend schwierig, derartige Verbindungen auf den Markt zu bringen.

**[0003]** Viele Aromachemikalien, die zur Bildung verschiedener Duftstoffe fundamental sind, wurden auf die Liste der Allergene gesetzt und sind in vielen Handelsbereichen verboten oder beschränkt. Die Verbote oder Beschränkungen besitzen zweifellos eine beträchtliche Wirkung auf die Qualität verschiedener Duftstoffe, in großem Maße deshalb, weil die Verringerung der Palette der Parfümeure die Erzeugung bestimmter Noten tatsächlich unmöglich macht. Beispiele für zur Bildung von Maiglöckchenakkorden verwendeten Aromachemikalien umfassen Hydroxycitronellal, Lylal (IFF) Lilial und Bourgeonal. Die einzigen, für den Parfümeur verbliebenen Lilly-of-the-valley-Materialien sind die größeren Duftstoffe, wie Zyklamenaldehyd, Majantol (Haarman & Reimer), Mayol (Firmenich) und die neueren Dupical (Quest), Elintal (Quest), Florahydral (Givaudan-Roure). Selbst Rosennoten sind schwierig zu erzeugen, da sowohl Geraniol als auch Citronellol auf der Liste stehen, und viele andere klassische und Phantasieduftnoten und -themen sind schwierig zu erreichen, wobei dem Parfümeur wirksam Handschellen angelegt sind.

**[0004]** Linalool und Citronellol sind zwei Verbindungen, die im Parfümeriebereich häufig verwendet werden, siehe K. Bauer und D. Garbe, "Common Fragrance and Flavor Materials", VCH, Weinheim, 1985, Seite 18-20, 22 und 23.

**[0005]** Es wäre günstig, Derivate dieser Verbindungen zu entwickeln, die nicht in ähnlicher Weise zu allergischen Reaktionen führen und/oder die verbesserte Nutzungslebensdauer aufweisen. Zusätzliche vorteilhafte Eigenschaften umfassen eine verbesserte Geruchsintensität und -stabilität. Die vorliegende Erfindung stellt derartige Duftstoffe und Aromastoffe bereit.

**ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

**[0006]** Verbesserte Duftstoffe und Aromastoffe, die eine längere Nutzungslebensdauer als die Stammverbindungen, von denen sie abgeleitet sind, aufweisen, werden offenbart. Insbesondere werden Derivate von Aromachemikalien, die die Aromaeigenschaften der Aromachemikalien beibehalten, während die allergischen Eigenschaften verringert werden, und die eine längere Lagerungshaltbarkeit als die Stammverbindungen, von denen sie abgeleitet sind, besitzen, offenbart. Ferner werden Verfahren zur Herstellung der Derivate und Fertigwaren, die die Derivate umfassen, offenbart.

**[0007]** Die Stammverbindungen umfassen eine oder mehrere Doppelbindungen und die Derivate werden durch Ersetzen von einer oder mehreren Doppelbindungen in dem Stammmolekül durch eine Cyclopropylgruppe oder Thiirangruppe hergestellt, wobei die Cyclopropylgruppe unsubstituiert oder mit einer oder zwei Niederalkylgruppen, vorzugsweise Methylgruppen, substituiert sein kann. Die Alkylgruppen können optional mit beispielsweise Elektronendonorguppen, elektronenziehenden Gruppen, Gruppen, die die Hydrophilie oder Hydrophobie erhöhen, und dgl. substituiert sein.

**[0008]** Beispiele für geeignete Fertigwaren umfassen Kerzen, Luftauffrischungsmittel, Parfums, Desinfektionszusammensetzungen, Hypochlorit(bleich)zusammensetzungen, Getränke, wie Bier und Selterwasser, Gebissreinigertabletten gemäß der Beschreibung beispielsweise in US-Patent 5 571 519 und aromatisierte, oral abgegebene Produkte, wie Pastillen, Bonbons und dgl.

## KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0009]** Die [Fig. 1a](#)–d sind Schwingungsspektren eines Cyclopropylderivats von Rosenoxid ([Fig. 1a](#)), Linalool ([Fig. 1b](#)), Limonen ([Fig. 1c](#)) und Ionon ([Fig. 1d](#)), wobei nur Linalool Teil der Erfindung ist.

**[0010]** [Fig. 2](#) zeigt die Struktur von Linalool und eine repräsentative Liste anderer Aromachemikalien, die unter Verwendung der hierin beschriebenen Chemie modifiziert werden können, die jedoch nicht Teil der Erfindung sind.

## DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0011]** Verbesserte Duftstoffe und Aromastoffe, die eine längere Nutzungshaltbarkeit als die Stammverbindungen, von denen sie abgeleitet sind, aufweisen, werden offenbart. Die Verbesserungen können in der Form einer größeren Intensität und/oder größeren chemischen Stabilität ohne Änderung des Geruchscharakters bestehen. Wenn eine größere Intensität gewünscht wird, wird die Geruchsstruktur, um die Intensität des Geruchs zu erhöhen, beispielsweise durch Erhöhen der Zinkbindungsfähigkeit, ohne eine signifikante Änderung des Geruchscharakters modifiziert. Wenn eine größere Stabilität gewünscht wird, können ein oder mehrere Strukturmerkmale, die für die chemische Instabilität verantwortlich sind, wie hierin beschrieben ohne signifikante Änderung des Geruchscharakters geändert werden.

## 1. Isodonische Moleküle

**[0012]** Die hierin beschriebenen Derivate sind isodonisch gegenüber den Verbindungen, von denen sie abgeleitet werden können. Isodonisch bedeutet "im wesentlichen das gleiche Geruchsprofil aufweisend". Jedoch weisen die Verbindungen, während sie im wesentlichen das gleiche Geruchsprofil aufweisen können, verbesserte Stabilität, Geruchsintensität und/oder verbesserte physikalische und/oder chemische Eigenschaften auf.

**[0013]** Die Verbindungen, von denen die Derivate abgeleitet werden können, sind Aromachemikalien gemäß der Definition in den Ansprüchen. Die Derivate können aus den Aromachemikalien oder individuellen Verbindungen hergestellt werden, müssen dies jedoch nicht tun. Das heißt, die Verbindungen können über Synthesestrategien, die nicht die Verwendung der Aromachemikalien umfassen, abgeleitet werden, sofern die letztendliche Verbindung ein Derivat der hierin beschriebenen speziellen Geruchsverbindungen ist. Erforderlich ist nur, dass die Verbindungen isodonisch zu den "Stammverbindungen" sind. Isodonische Substitutionen (beispielsweise En-Cyclopropansubstitution, En-Thiiransubstitution und Substitution) sind im folgenden detaillierter beschrieben.

**[0014]** Die Geruchsintensität und/oder Stabilität von Aromachemikalien kann durch Substitution bzw. Ersatz eines üblichen chemischen Merkmals durch ein anderes, das so gestaltet ist, dass es die Chemie ändert, während die Grundstruktur und daher der Geruch selbst tatsächlich unberührt bleibt, verbessert werden. Beispiele für geeignete chemische Merkmale, die ersetzt werden können, sind im folgenden detaillierter beschrieben.

## Ersetzen von Doppelbindungen und deren Wirkung auf den Geruch

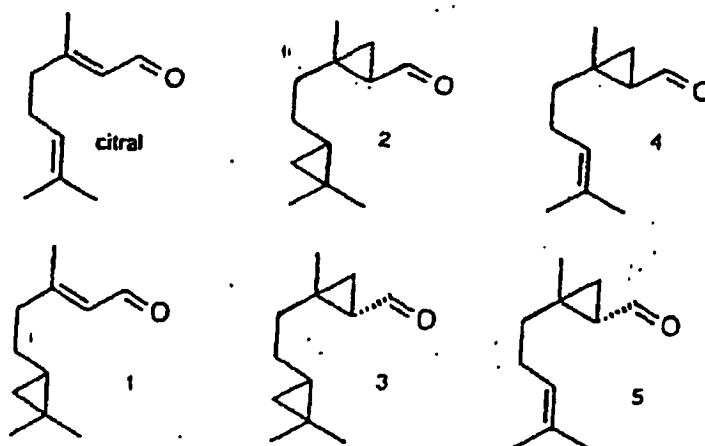
**[0015]** Viele Aromachemikalien umfassen eine Isoprenyleinheit und/oder andere C=C-Doppelbindungen. In einer Ausführungsform wird die Kohlenstoffdoppelbindung durch einen Thiocyclopropanring ersetzt. In dieser Ausführungsform bindet das einsame Elektronenpaar am Schwefel leicht an Zn, was die Geruchsintensität ohne signifikante Änderung des Geruchstyps erhöht.

**[0016]** Eine oder mehrere (falls vorhanden) C=C-Doppelbindungen in einem ätherischen Öl können durch Cyclopropan- oder Thiiran(TH)einheiten ersetzt werden. Der Geruch der Verbindungen bleibt mit dieser Substitution im wesentlichen der gleiche, während die Geruchsintensität drastisch erhöht werden kann. Ein Weg zur Ermittlung der Geruchsintensität verläuft über die Zinkbindungsaffinität. Alle drei oben beschriebenen dreigliedrigen Ringe können an ein Zinkion koordinieren.

**[0017]** Ein weiterer Vorteil des Ersetzens der C=C-Doppelbindung durch Thiiran besteht darin, dass dieses ein Molekül mit einem höheren Molekulargewicht ergibt. Das größere Molekulargewicht kann die Flüchtigkeit des Moleküls verringern, wodurch potentiell eine Kopfnote zu einer Mittelnote oder eine Mittelnote zu einer Basisnote verändert wird.

**[0018]** Das hierin beschriebene Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften eines Geruchsstoffs wird am

besten mit Citral erläutert. Es ist unmittelbar auf beliebige andere Geruchsstoffe, die die gleichen Strukturmerkmale, nämlich eine C=C-Doppelbindung, besitzen, anwendbar. Citral kann in einer oder beiden Positionen, die den zwei Doppelbindungen des Moleküls entsprechen, cyclopropaniert werden. Einschließlich der Stereoisomere gibt es daher fünf CP-Variationen an Citral, die im folgenden angegeben sind.



Cyclopropanierte Isomere von Citral

**[0019]** Diese Citralderivate sind nicht Teil der Erfindung.

**[0020]** Die Cyclopropanringe können eine CH<sub>2</sub>-Einheit umfassen oder mit einer oder zwei Methylgruppen substituiert sein. Die Methyl- oder Dimethylanaloga weisen ein Schwingungsspektrum auf, das mit Citral enger übereinstimmt als die unsubstituierten Cyclopropanderivate und sie weisen einen süßeren Geruch als die unsubstituierten Cyclopropylderivate auf.

**[0021]** Die hierin beschriebene Derivate umfassen Derivate, in denen eine oder beide der Doppelbindungen durch eine (unsubstituierte, Monoalkyl- oder Dialkyl-, wobei das Alkyl substituiert oder unsubstituiert sein kann und vorzugsweise Methyl ist) Cyclopropylgruppe ersetzt ist.

**[0022]** Die Synthese von Methyl-, Dimethyl- oder unsubstituierten Cyclopropanderivaten ist dem Fachmann bekannt und sie umfasst beispielsweise eine Bromoformreaktion unter Bildung des Dibromcyclopropanderivats und eine anschließende stöchiometrische Reaktion mit Methylolithium.

**[0023]** Diese einfachen Verfahren ergeben Derivate mit Geruchsprofilen nahe den Aromachemikalien oder individuellen "Stamm"verbindungen selbst. Ferner weisen die Derivate durch Ersetzen der Doppelbindungen häufig eine größere Wirksamkeit und eine weitaus größere Säure- und Bleichstabilität auf, da das instabile Merkmal, d.h. die Doppelbindung, entfernt wurde.

**[0024]** Das gleiche gilt für Thiiran(TH)ringe. Ohne gemischte C=C-Doppelbindungsersetzungen und Stereoisomere zu zählen, werden dadurch 9 mögliche Moleküle aus Citral allein erzeugt, die alle in ein- oder zweistufigen Synthesen von Citral durch einschlägig bekannte Verfahren zugänglich sind, beispielsweise: Cyclopropanylsubstitution: Simmons-Smith-Cyclopropanierung des Aldehyds oder entsprechenden Alkohols und anschließende Periodinanoxidation des letzteren unter Bildung des Aldehyds (Vogel's textbook of practical organic chemistry „ 5. Auflage (1989), S. 1106-1108).

**[0025]** Aromachemikalien, die eine oder mehrere Doppelbindungen umfassen, können in ein (unsubstituiertes, Methyl- oder Dimethyl-)Cyclopropyl- oder Thiiranderivat umgewandelt werden.

**[0026]** Dieses Verfahren ist unmittelbar für mehrere andere Klassen von Geruchsstoffen, um deren Wirksamkeiten zu erhöhen, anwendbar. Die folgenden Beispiele bezeichnen jeweils eine Geruchsstoffklasse, kein einzelnes Molekül.

**[0027]** In jedem Fall können die C=C-Doppelbindung(en) mit CP, OX oder TH substituiert werden, wobei stärkere Geruchsstoffe mit ähnlichen Geruchsprofilen erhalten werden. Rosenoxid ist ein floraler Geruch, Ionon ein holziger Veilchengeruch, Damascon ein fruchtiger Rosenduft, Sandanol ein Zedernholzgeruch, Limonen ein holziger Citrusgeruch, Velvion ein Moschusgeruch, Linalool ein floraler/holziger Geruch und Ethylcitronel-

lyloxalat ein Moschusgeruch. Die Graphen für vier dieser Verbindungen mit CP-, OX- und TH-Substitutionen sind in den [Fig. 1a–d](#) angegeben, worin [Fig. 1a](#) das Spektrum für Rosenoxid, [Fig. 1b](#) das Spektrum für Linalool, [Fig. 1c](#) das Spektrum für Limonen und [Fig. 1d](#) das Spektrum für Ionon zeigt. In jedem Fall haben die CP-, OX- und TH-Substitution nur eine geringe Wirkung auf das Spektrum und daher den Geruchscharakter.

**[0028]** Nur die Verbindungen gemäß der Definition in den Ansprüchen sind Teil der Erfindung.

II. Aromachemikalien, die unter Verwendung der hierin beschriebenen Chemie modifiziert werden können

**[0029]** Die hierin beschriebene Technologie weist spezielle Verwendbarkeit für Aromachemikalien auf. Beispiele für Aromachemikalien, die unter Verwendung der hierin beschriebenen Chemie modifiziert werden können, sind im folgenden aufgelistet und auch in [Fig. 2](#) angegeben, wobei nur Linalool Teil der Erfindung ist.

**[0030]** Es gibt mehrere Aromachemikalien, die Olefingruppen umfassen, die durch das Durchführen einer En-Cyclopropansubstitution und/oder En-Thiiransubstitution derivatisiert werden können. Diese umfassen Citronellol und Linalool. Citronellol und Linalool können wie hierin beschrieben modifiziert werden, wobei die Doppelbindungen in (unsubstituierte, Methyl- oder Dimethyl-)Cyclopropylderivate ohne signifikante Änderung des Geruchsprofils umgewandelt werden können.

**[0031]** Daher sind Verbindungen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, wie in Anspruch 1 definiert. In einem bevorzugten Aspekt umfassen die in der Erfindung verwendeten Verbindungen mindestens eine  $C(R)_2$ -Gruppe, wobei mindestens ein R in der  $C(R)_2$ -Gruppe Methyl ist.

III. Fertigwaren, die die ätherischen Ölderivate umfassen

**[0032]** Die hierin beschriebenen Derivate können praktisch in jede Fertigware, die die Aromachemikalien oder andere "Stammverbindungen", von denen sie abgeleitet sind, umfassen können, eingearbeitet werden. Beispiele umfassen Bleichmittel, Reinigungsmittel, Aromastoffe und Duftstoffe, Getränke, die alkoholische Getränke umfassen, und dgl. Die Derivate können in Anwendungen, wie Seifen, Shampoos, Körperdeodorants und Antitranspirationsmitteln, festen oder flüssigen Reinigungsmitteln zur Behandlung von Textilien, Gewebeweichmachern, Reinigungsmittelzusammensetzungen und/oder Allzweckreinigern zur Reinigung von Geschirr oder verschiedenen Oberflächen zur sowohl Verwendung im Haushalt als auch in der Industrie verwendet werden. Natürlich ist die Verwendung der Verbindungen nicht auf die oben genannten Produkte beschränkt, da sie bei anderen derzeitigen Verwendungszwecken im Parfümeriebereich, d.h. der Parfümierung von Seifen und Duschgelen, Hygiene- oder Haarpflegeprodukten sowie Körperdeodorantien, Luftauffrischungsmitteln und Kosmetikzubereitungen und auch im Feinparfümeriebereich, d.h. in Parfums und Eau de Colognes, verwendet werden können. Diese Verwendungszwecke sind im folgenden detaillierter beschrieben.

Duftstoffzusammensetzungen

**[0033]** Die Verbindungen können als Duftbestandteile, als Einzelverbindungen oder als Gemisch derselben, vorzugsweise in einem Bereich von mindestens etwa 30 Gew.-% der Duftzusammensetzung, noch besser in einem Bereich von mindestens etwa 60 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet werden. Die Verbindungen können sogar in deren reinem Zustand oder als Gemische ohne zugesetzte Komponenten verwendet werden. Die olfaktorischen Eigenschaften der individuellen Verbindungen sind auch in Gemischen derselben vorhanden und Gemische dieser Verbindungen können als Duftbestandteile verwendet werden. Dies kann besonders vorteilhaft sein, wenn Trennungs- und/oder Reinigungsstufen durch Verwendung von Verbindungsgemischen vermieden werden können.

**[0034]** Bei allen genannten Anwendungen können die Derivate allein oder in einem Gemisch mit anderen Duftbestandteilen, Lösemitteln oder Adjuvantien, die derzeit einschlägig verwendet werden, verwendet werden. Die Natur und die Vielzahl dieser Co-Bestandteile erfordern hier keine detailliertere Beschreibung, die darüber hinaus nicht erschöpfend ist, und ein Fachmann ist zur Auswahl der letzteren aufgrund von dessen Allgemeinwissen und als Funktion der Natur des Produkts, das parfümiert werden soll, und der gewünschten olfaktorischen Wirkung fähig.

**[0035]** Diese Duftbestandteile gehören typischerweise zu chemischen Klassen der Vielfalt von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Estern, Ethern, Acetaten, Nitriten, Terpenkohlenwasserstoffen, schwefel- und stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen sowie Aromachemikalien natürlicher oder synthetischer Herkunft. Eine große Zahl dieser Bestandteile sind in Referenzhandbüchern, beispielsweise dem Buch von S. Arctander, Per-

fume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, N.J., USA, dessen Inhalt hierdurch in seiner Gesamtheit als Bezug aufgenommen ist, oder dessen jüngeren Versionen oder in anderen Arbeiten ähnlicher Natur beschrieben.

**[0036]** Die Anteile, in denen die Derivate in die verschiedenen Produkte eingearbeitet werden können, variieren in einem großen Wertebereich. Diese Werte hängen von der Natur des Gegenstands oder Produkts, das parfümiert werden soll, und der hierfür gesuchten Geruchswirkung sowie der Natur der Co-Bestandteile in einer gegebenen Zusammensetzung, wenn die Verbindungen im Gemisch mit Duftbestandteilen, Lösemitteln oder Ajuvantien, die derzeit einschlägig verwendet werden, verwendet werden, ab.

**[0037]** Als Beispiel sind die Derivate typischerweise mit Konzentrationen zwischen etwa 0,1 und etwa 10 Gew.-% dieser Verbindungen oder noch mehr, bezogen auf das Gewicht der Duftstoffzusammensetzung, in die sie eingearbeitet werden, vorhanden. Weitaus niedrigere Konzentrationen als die oben genannten können verwendet werden, wenn die Verbindungen direkt zur Parfümierung der verschiedenen Verbraucherprodukte, die zuvor angeführt wurden, verwendet werden.

**[0038]** Die Verbindungen sind in typischen aggressiven Medien für Duftstoffe relativ stabil. Entsprechend können sie in Reinigungsmitteln, die Bleichmittel und Aktivatoren, beispielsweise Tetraacetylenhendiämin (TAED), Hypohalogenite, insbesondere Hypochlorit, peroxidierte Bleichmittel, beispielsweise Perborate und dgl., enthalten, verwendet werden. Die Verbindungen können auch in Körperdeodorantien und Antitranspirationsmitteln, die beispielsweise Aluminiumsalze enthalten, verwendet werden. Diese Ausführungsformen werden im folgenden detaillierter beschrieben.

#### Herkömmliche Reinigungsmittelbestandteile

**[0039]** Zusätzlich zu den hierin beschriebenen Derivaten umfassen die Zusammensetzungen hierin ein reinigungswirksames grenzflächenaktives Mittel und optional einen oder mehrere zusätzliche Reinigungsmittelbestandteile, die Mittel zur Unterstützung oder Verstärkung der Reinigungseigenschaft, Behandlung des zu reinigenden Substrats oder Modifizierung der ästhetischen Eigenschaften der Reinigungsmittelzusammensetzung (beispielsweise Duftstoffe, Färbemittel, Farbstoffe und dgl.) umfassen. Das folgende sind Erläuterungsbeispiele für reinigungswirksame grenzflächenaktive Mittel und andere Reinigungsmittelbestandteile.

**[0040]** Reinigungswirksame grenzflächenaktive Mittel. Nichtbeschränkende Beispiele für synthetische reinigungswirksame grenzflächenaktive Mittel, die hierin typischerweise mit Konzentrationen von etwa 0,5 bis etwa 90 Gew.-% verwendbar sind, umfassen die herkömmlichen  $C_{11-18}$ -Alkylbenzolsulfonate ("LAS") und primäre, verzweigt-kettige und willkürliche  $C_{10-20}$ -Alkylsulfate ("AS"), die sekundären (2, 3) - $C_{10-18}$ -Alkyl-sulfate der Formel  $CH_3(CH_2)_x(CH(CH_3)OSO_3^-M^+)$  und  $CH_3(CH_2)_y(CH(CH_2CH_2)OSO_3^-M^+)$ , worin x und y ganze Zahlen sind und worin x und (y + 1) jeweils mindestens etwa 7, vorzugsweise mindestens etwa 9 beträgt und M ein wasserlöslich machendes Kation, insbesondere Natrium, ist, ungesättigte Sulfate, wie Oleylsulfat, die  $C_{10-18}$ -Alkylalkoxysulfate ("AEx S", insbesondere E0-1-7-Ethoxysulfate),  $C_{10-18}$ -Alkylalkoxycarboxylate (insbesondere die E0-1-5-Ethoxycarboxylate), die  $C_{10-18}$ -Glycerinether, die  $C_{10-18}$ -Alkylpolyglykoside und deren entsprechende sulfatierte Polyglykoside und alpha-sulfonierte  $C_{12-18}$ -Fettsäureester. Falls gewünscht, können die herkömmlichen nichtionischen und amphoteren grenzflächenaktiven Mittel, wie die  $C_{12-18}$ -Alkylethoxylate ("AE"), die die sogenannten Alkylethoxylate mit schmalen Peak umfassen, und  $C_{6-12}$ -Alkylphenolalkoxylate (insbesondere Ethoxylate und gemischte Ethoxy/Propoxylate),  $C_{12-18}$ -Betaine und Sulfobetaine ("Sultaine"),  $C_{10-18}$ -Aminoxide und dgl., ebenfalls in die Gesamtzusammensetzungen eingearbeitet werden. Die  $C_{10-18}$ -N-Alkyl-polyhydroxyfettsäureamide können ebenfalls verwendet werden. Typische Beispiele umfassen die  $C_{12-18}$ -N-Methylglucamide. Siehe WO 9 206 154. Andere, von Zucker abgeleitete grenzflächenaktive Mittel umfassen die N-Alkoxy-polyhydroxyfettsäureamide, wie  $C_{10-18}$ -N-(3-Methoxypropyl)glucamid. Die N-Propyl- bis N-Hexyl- $C_{12-18}$ -glucamide können für eine geringe Seifenschäumbildung verwendet werden. Herkömmliche  $C_{10-20}$ -Seifen können ebenfalls verwendet werden, jedoch sind synthetische Reinigungsmittel bevorzugt. Wenn eine hohe Seifenschäumbildung gewünscht wird, können die verzweigt-kettigen  $C_{10-16}$ -Seifen verwendet werden. Gemische von anionischen und nichtionischen grenzflächenaktiven Mitteln sind besonders verwendbar. Weitere herkömmliche verwendbare grenzflächenaktive Mittel sind in Standardtexts aufgelistet. Siehe auch US-Patent 3 664 961, Norris, erteilt am 23. Mai 1972.

**[0041]** Bevorzugte Zusammensetzungen, die nur synthetische Reinigungsmittel enthalten, weisen eine Reinigungsmittelkonzentration von etwa 0,5 bis 50 % auf. Zusammensetzungen, die Seife enthalten, umfassen vorzugsweise etwa 10 bis etwa 90 Seife.

**[0042]** Obwohl die Reinigungsmittelzusammensetzungen hierin aus nur reinigungswirksamem grenzflächen-

aktivem Mittel und Produktstoff bestehen können, enthalten die Zusammensetzungen vorzugsweise andere Bestandteile, die üblicherweise in Reinigungsmittelprodukten verwendet werden.

#### Gerüststoffe

**[0043]** Reinigungsmittelgerüststoffe können optional in die Zusammensetzungen hierin zur Unterstützung der Steuerung der Mineralhärte eingearbeitet werden. Anorganische sowie organische Gerüststoffe können verwendet werden. Gerüststoffe werden typischerweise in Textilienwaschzusammensetzungen zur Unterstützung der Entfernung von teilchenförmigen Verschmutzungen verwendet.

**[0044]** Die Gerüststoffmenge kann in weitem Umfang in Abhängigkeit vom Endverwendungszweck der Zusammensetzung und von deren gewünschter physikalischer Form variieren. Wenn ein Gerüststoff vorhanden ist, umfassen die Zusammensetzungen typischerweise mindestens etwa 1 % Gerüststoff. Flüssige Formulierungen umfassen typischerweise etwa 5 bis etwa 50 Gew.-%, noch typischer etwa 5 bis etwa 30 Gew.-% an Reinigungsmittelgerüststoff. Körnige Formulierungen umfassen typischerweise etwa 10 bis etwa 80 Gew.-%, noch typischer etwa 15 bis etwa 50 Gew.-% an dem Reinigungsmittelgerüststoff. Niedrigere oder höhere Gerüststoffkonzentrationen sollen jedoch nicht ausgeschlossen sein.

**[0045]** Anorganische oder Reinigungsmittelgerüststoffe umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Phosphatgerüststoffe, wie die Alkalimetall-, Ammonium- und Allanolammoniumsalze von Polyphosphaten (beispielsweise die Tripolyphosphate, Pyrophosphate und glasartigen polymeren Metaphosphate), Phosphonate und Phytinsäure und nicht-phosphorhaltige Gerüststoffe, wie Silicate, Carbonate (einschließlich Bicarbonate und Sesquicarbonate), Sulfate und Aluminosilicate. Nichtphosphatgerüststoffe sind in einigen Bereichen erforderlich.

**[0046]** Zur Verwendung hierin geeignete organische Gerüststoffe umfassen Polycarboxylatgerüststoffe, beispielsweise gemäß der Offenbarung in US-Patent 3 308 067, Diehl, erteilt am 7. März 1967; US-Patent 4 144 226, Crutchfield, erteilt am 13. März 1979, und US-Patent 4 246 495, Crutchfield, erteilt am 27. März 1979.

#### Schmutzlösemittel

**[0047]** Schmutzlösemittel werden günstigerweise in Waschreinigungsmitteln der vorliegenden Erfindung verwendet. Geeignete Schmutzlösemittel umfassen die von US-Patent 4 968 451, 6. November 1990, von J. J. Scheibel und E. P. Gosselink: derartige Esteroligomere können durch (a) Ethoxylierung von Allylalkohol, (b) Umsetzung des Produkts von (a) mit Dimethylterephthalat ("DMT") und 1,2-Propylenglykol ("PG") in einem zweistufigen Umesterungs/Oligomerisierungsverfahren und (c) Umsetzung des Produkts von (b) mit Natriummetabisulfit in Wasser; die nichtionischen endüberkappten 1,2-Propylen/Polyoxyethylen-terephthalatpolyester des US-Patents 4 711 730, 8. Dezember 1987, von Gosselink et al., beispielsweise die durch Umesterung/Oligomerisierung von Poly(ethylenglykol)methylether, DMT, PG und Poly(ethylenglykol) ("PEG") hergestellten; die partiell und vollständig anionisch endüberkappten oligomeren Ester des US-Patents 4 721 580, 26. Januar 1988, von Gosselink, beispielsweise Oligomere von Ethylenglykol ("EG"), PG, DMT und Na-3,6-dioxa-8-hydroxyoctansulfonat; die nichtionisch überkappten Blockpolyesteroligomerverbindungen von US-Patent 4 702 857, 27. Oktober 1987, von Gosselink, die beispielsweise aus DMT, Me-überkapptem PEG und EG und/oder PG oder einer Kombination von DMT, EG und/oder PG, Me-überkapptem PEG und Na-Dimethyl-5-sulfoisophthalat hergestellt wurden; und die anionischen, insbesondere mit Sulfoaroyl endüberkappten Terephthalatester des US-Patents 4 877 896, 31. Oktober 1989, von Maldonado, Gosselink et al., wobei die letzteren typisch für SRAs sind, die in sowohl Wasch- als auch Gewebekonditionierungsprodukten verwendbar sind, wobei ein Beispiel eine Esterzusammensetzung ist, die aus m-Sulfbenzoesäure-mononatriumsalz, PG und DMT besteht, die optional, jedoch vorzugsweise ferner addiertes PEG, beispielsweise PEG 3400, umfasst. Ein weiteres bevorzugtes Schmutzlösemittel ist ein sulfonierter endüberkappter Typ gemäß der Beschreibung in US-Patent 5 415 807.

#### Weitere optionale Bestandteile

**[0048]** Die Zusammensetzungen hierin können weitere Bestandteile, wie Enzyme, Bleichmittel, Gewebehweichmacher, Farbstoffübertragungsinhibitoren, Schaumsuppressoren und Chelatbildner, die alle einschlägig bekannt sind, enthalten.

**[0049]** Für Zwecke der Festlegung von Reinigungsmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ist der pH-Wert der Reinigungsmittelzusammensetzung der Wert, der mit einer Konzentration von 1 % der Reini-

gungsmittelzusammensetzung in destilliertem Wasser bei 20 °C gemessen wird. Die Reinigungsmittelzusammensetzungen hierin weisen einen pH-Wert von etwa 7,1 bis etwa 13, typischer etwa 7,5 bis etwa 9,5 für flüssige Reinigungsmittel und etwa 8 bis etwa 12 für körnige Reinigungsmittel auf.

Formulierung mit Reinigungsmitteln mit herkömmlichen Duftstoffmaterialien oder ohne diese

**[0050]** Obwohl die hierin beschriebenen Derivate allein und einfach gemischt mit einem wesentlichen Reinigungsmittelbestandteil, bekanntlich einem grenzflächenaktiven Mittel, verwendet werden können, können sie auch günstigerweise zu dreiteiligen Formulierungen kombiniert werden, die (a) eine nicht-parfümierte Reinigungsmittelgrundlage, die ein oder mehrere synthetische Reinigungsmittel umfasst, und (b) einen oder mehrere der hierin beschriebenen Duftstoffe kombinieren. In einer Ausführungsform sind sowohl Aldehyde als auch Acetale vorhanden, so dass die Aldehyde einen günstigen Duft in der Verpackung und bei der Verwendung (Waschzeit) bereitstellen, während die Acetale einen Langzeitduft den gewaschenen Textilgeweben verleihen.

**[0051]** Bei der Formulierung der vorliegenden Reinigungsmittel kann der vollständig formulierte Duftstoff unter Verwendung zahlreicher bekannter Geruchsbestandteile natürlicher oder synthetischer Herkunft hergestellt werden. Der Bereich der natürlichen Ausgangssubstanzen kann nicht nur leicht flüchtige, sondern auch mäßig flüchtige und kaum flüchtige Komponenten umfassen und der der synthetischen Stoffe kann Repräsentanten von praktisch allen Klassen von Duftsubstanzen umfassen, die aus der folgenden erläuternden Auflistung offensichtlich werden: Naturprodukte, wie Eichenmoosessenz, Basilikumöl, Citrusfruchtöle (wie Bergamottöl, Mandarinöl und dgl.), Mastixessenz, Myrtenöl, Palmarosaöl, Patchouliöl, Bitterorangenöl Paraguay, Wermutöl, Alkohole, wie Farnesol, Geraniol, Linalool, Nerol, Phenylethylalkohol, Rhodinol, Zimtalkohol, Aldehyde, wie Citral, Helonial-TM, alpha-Hexylzimaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial-TM (p-tert-Butyl-alpha-methyldihydrozimtaldehyd), Methylaonylacetaldehyd, Ketone, wie Allylionon, alpha-Ionon, beta-Ionon, Isoraldein (Isomethyl-alpha-ionon), Methyilionon, Ester, wie Allylphenoxyacetat, Benzylsalicylat, Cinnamylpropionat, Citronellylacetat, Citronellylethoxolat, Decylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Dimethylbenzylcarbinylbutyrat, Ethylacetacetat, Ethylacetylacetat, Hexenylisobutyryl, Linalylacetat, Methyldihydrojasmonat, Styrallylacetat, Vetiverylacetat und dgl., Lactone, wie gamma-Undecalacton, verschiedene Komponenten, die häufig in der Parfümerie verwendet werden, wie Moschusketon, Indol, p-Menthan-8-thiol-3-on und Methyleugenol. In ähnlicher Weise kann jedes herkömmliche, einschlägig bekannte Duftstoffacetal oder -ketal zu der vorliegenden Zusammensetzung als optionale Komponente des auf herkömmliche Weise formulierten Duftstoffs (c) zugesetzt werden. Derartige herkömmliche Duftstoffacetale und -ketale umfassen die bekannten Methyl- und Ethylacetale und -ketale sowie Acetale oder Ketale auf der Basis von Benzaldehyd, solche, die Phenylethyleinheiten umfassen, oder noch später entwickelte Spezialitäten, beispielsweise gemäß der Beschreibung in einem US-Patent mit der Bezeichnung "Acetals and Ketals of Oxo-Tetralins and Oxo-Indanes", siehe US-Patent 5 084 440, erteilt am 28. Januar 1992, des Inhabers Givaudan Corp. Natürlich können weitere jüngere synthetische Spezialitäten in die Duftstoffzusammensetzungen für vollständig formulierte Detergentien eingearbeitet werden. Diese umfassen die Enoether von alkylsubstituierten Oxotetralinen und Oxindanen gemäß der Beschreibung in US-Patent 5 332 725, 26. Juli 1994, des Inhabers Givaudan, oder Schiff-Basen gemäß der Beschreibung in US-Patent 5 264 615, 9. Dezember 1999, des Inhabers Givaudan. Vorzugsweise wird das Produktmaterial getrennt von den herkömmlichen Duftstoffen zu den Reinigungsmittelzusammensetzungen der Erfindung gegeben.

Formulierung mit anderen einen Duft für Spezialzwecke liefernden Verbindungen

**[0052]** Reinigungsmittel, die die hierin beschriebenen Derivate umfassen, können ferner optional, falls gewünscht, weitere bekannte Verbindungen mit der Fähigkeit zur Verstärkung des Körpers eines Dufts enthalten. Derartige Verbindungen umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, die Aluminiumoxide, beispielsweise Isobutylaluminiumdiferanylat gemäß der Offenbarung in US-Patent 4 055 634 oder die bekannten Titanat- und Zirconatester von Oligoestern von Duftmaterialien beispielsweise gemäß der Offenbarung in US-Patent 3 947 574 und US-Patent 3 779 932, deren Inhalte hierdurch als Bezug in ihrer Gesamtheit aufgenommen sind. Bei Verwendung derartiger Organoaluminium-, Organotitan- oder Organozinkderivate können sie in die vorliegenden Formulierungen in deren einschlägig bekannten Mengen eingearbeitet werden.

Getränkzusammensetzungen

**[0053]** Die hierin beschriebenen verbesserten Aromastoffe können in Getränke eingearbeitet werden und den Getränken verschiedene Aromen verleihen. Das bevorzugte Aroma ist Zitrone, jedoch umfassen zusätzliche Aromen Rose, Zimt, Limette und dgl. Die Getränkzusammensetzung kann eine Cola-Getränkzusammensetzung sein und auch Kaffee, Tee, ein Milchgetränk, Fruchtsaftdrink, Orangendrink, Zitrone/Limettendrink, Bier,



Malzgetränke oder anderes aromatisiertes Getränk sein. Die Getränke können in flüssiger oder pulverförmiger Form sein.

**[0054]** Die Getränkzusammensetzungen können auch ein oder mehrere Aromatisierungsmittel, künstliche Farbmittel, Vitaminadditive, Konservierungsmittel, Coffeinadditive, Wasser, Säuerungsmittel, Dickungsmittel, Puffermittel, Emulgatoren und/oder Fruchtsaftkonzentrate umfassen.

**[0055]** Künstliche Farbstoffe, die verwendet werden können, umfassen Karamellfarbe, Yellow 6 und Yellow 5. Verwendbare Vitaminadditive umfassen Vitamin B2, Vitamin B6, Vitamin B12, Vitamin C (Ascorbinsäure), Nicotin, Pantothenensäure, Biotin und Folsäure. Geeignete Konservierungsmittel umfassen Natrium- oder Kaliumbenzoat. Salze, die verwendet werden können, umfassen Natrium-, Kalium- und Magnesiumchlorid. Beispiele für Emulgatoren sind Gumiarabicum und Reinheitsgummi und ein verwendbares Dickungsmittel ist Pektin. Geeignete Säuerungsmittel umfassen Citronensäure, Phosphorsäure und Äpfelsäure und potentielle Puffermittel umfassen Natrium- und Kaliumcitrat.

**[0056]** In einer Ausführungsform ist das Getränk ein kohlenensäurehaltiges Colagetränk. Der pH-Wert beträgt allgemein etwa 2,8 und die folgenden Bestandteile können verwendet werden, um den Sirup für diese Zusammensetzungen herzustellen: Aromakonzentrat, das eines oder mehrere der hierin beschriebenen Derivate umfasst (22,22 ml), 80%-ige Phosphorsäure (5,55 g), Citronensäure (0,267 g), Coffein (1,24 g), künstliches Süßungsmittel, Zucker oder Maissirup (zum Abschmecken in Abhängigkeit vom aktuellen Süßungsmittel) und Kaliumcitrat (4,07 g). Die Getränkzusammensetzung kann beispielsweise durch Mischen des im vorhergehenden genannten Sirups mit kohlenensäurehaltigem Wasser in einem Anteil von 50 ml Sirup gegenüber 250 ml kohlenensäurehaltigem Wasser hergestellt werden.

**[0057]** In einer weiteren Ausführungsform ist das Getränk ein Bier- oder Malzgetränk. Bevorzugte Aromastoffe für Bier- und Malzgetränke umfassen Zitrone, Limette und Zitrone/Limette. Vorteilhafterweise umfassen die Aromastoffe Citralderivate, in denen eine oder beide der Doppelbindungen durch eine Cyclopropangruppe ausgetauscht sind, wobei die Cyclopropangruppen unabhängig voneinander unsubstituiert sein können oder eine oder zwei Alkyl- oder substituierte Alkylgruppen, vorzugsweise Methylgruppen, umfassen. Die Aromastoffmenge kann entsprechend dem Geschmack eingestellt werden.

#### Oral zugeführte Produkte

**[0058]** Aromatisierte Nahrungsmittel- und pharmazeutische Zusammensetzungen, die eines oder mehrere der hierin beschriebenen Derivate umfassen, können ebenfalls hergestellt werden. Die Derivate können in herkömmliche Nahrungsmittel unter Verwendung von dem Fachmann bekannten Techniken eingearbeitet werden. Alternativ können die Derivate in Polymerteilchen eingearbeitet werden, die wiederum in ein oral zuführbares Matrixmaterial, das üblicherweise ein festes oder halbfestes Substrat ist, oder auf der Oberfläche dieses Materials dispergiert werden können. Wenn die Verbindungen in kausalen Zusammensetzungen verwendet werden, können die Derivate in das oral zuführbare polymere Matrixmaterial freigesetzt werden, wenn die Zusammensetzung gekaut und im Mund gehalten wird, wodurch das Aroma der Zusammensetzung verlängert wird. Im Falle von getrockneten Pulvern und Gemischen kann das Aroma verfügbar gemacht werden, wenn das Produkt verbraucht wird, oder in das Matrixmaterial freigesetzt werden, wenn die Zusammensetzung weiterverarbeitet wird. Wenn zwei Aromastoffe mit den Polymerteilchen kombiniert werden, können die relativen Mengen der Additive so gewählt werden, dass eine gleichzeitige Freisetzung und ein Verbrauch der Erfindungen erfolgt.

**[0059]** In einer Ausführungsform umfasst die aromatisierte Zusammensetzung ein oral zuführbares Matrixmaterial, eine Mehrzahl wasserunlöslicher Polymerteilchen, die in dem oral zuführbaren Matrixmaterial dispergiert sind, wobei die Polymerteilchen individuell Netzwerke von internen Poren festlegen und im Verdauungstrakt nicht abbaubar sind, und ein oder mehrere Derivate gemäß der Beschreibung hierin, die in den inneren Porennetzwerken eingefangen sind. Die Derivate werden freigesetzt, wenn die Matrix gekaut, im Mund gelöst wird oder eine weitere Behandlung erfährt, die aus der Gruppe einer Flüssigkeitszugabe, von trockenem Mischen, Rühren, Mischen, Erhitzen, Brennen und Kochen ausgewählt ist. Das oral zuführbare Matrixmaterial kann aus der Gruppe von Gummis, Latexmaterialien, Zuckerkristallen, amorphen Zuckerarten, Fondants, Nougats, Marmeladen, Gelees, Pasten, Pulvern, Trockengemischen, dehydratisierten Nahrungsgemischen, gebrannten Waren, Rührteigen, Knetteigen, Tabletten und Pastillen ausgewählt sein.

## Kaugummi

**[0060]** Eine aromalose Gummigrundlage kann mit einem Citral- oder anderen geeigneten Derivat gemäß der Beschreibung hierin für eine gewünschte Aromakonzentration kombiniert werden. Typischerweise wird ein Schaufelmischer auf etwa 110 °F erhitzt, die Gummigrundlage vorerhitzt, so dass sie weich wird, und die Gummigrundlage dann in den Mischer gegeben und etwa 30 s gemischt. Das aromatisierte Derivat wird dann zu dem Mischer gegeben und über einen geeigneten Zeitraum gemischt. Der Gummi kann dann aus dem Mischer entfernt und, während er warm ist, auf Stiftdicke auf Wachspapier gewalzt werden.

## Formulierungen mit Freisetzung über die Zeit

**[0061]** In einer Ausführungsform werden die hierin beschriebenen Derivate in ein System eingearbeitet, das einen Duftstoff in kontrollierter Weise freisetzen kann. Diese umfassen Substrate, wie Luftauffrischungsmittel, Wäschereinigungsmittel, Gewebeweichmacher, Deodorantien, Lotionen und andere Haushaltsartikel. Die Duftstoffe sind generell ein oder mehrere Derivate von hierin beschriebenen Aromachemikalien, die jeweils in verschiedenen Mengen vorhanden sind. Das US-Patent 4 587 129, dessen Inhalte hierin als Bezug in ihrer Gesamtheit aufgenommen sind, beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Gelgegenständen, die bis zu 90 Gew.-% an Duftstoff- oder Parfümölen enthalten. Die Gele werden aus einem Polymer mit einem Hydroxy(niederalkoxy)-2-alkenoat, Hydroxy(niederalkoxy)niederalkyl-2-alkenoat oder Hydroxy-poly(niederalkoxy)niederalkyl-2-alkenoat und einem polyethylenisch ungesättigten Vernetzungsmittel hergestellt. Diese Materialien weisen kontinuierliche langsame Freisetzungseigenschaften auf, d.h. sie setzen die Duftkomponente kontinuierlich über einen langen Zeitraum frei. Vorteilhafterweise können alle oder ein Teil dieser Derivate, die eine Aldehydgruppe umfassen, so modifiziert werden, dass sie eine Acetalgruppe umfassen, die bewirken kann, dass die Formulierungen den Duftstoff über einen Zeitraum freisetzen, wenn das Acetal unter Bildung der Aldehydverbindung hydrolysiert wird.

## Patentansprüche

1. Verwendung einer Verbindung, die durch ein Verfahren erhältlich ist, das das Ersetzen von mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in einem Ausgangsmaterial, das aus Citronellol und Linalool ausgewählt ist, durch einen dreigliedrigen Ring umfasst, wobei der dreigliedrige Ring die zwei Kohlenstoffe der Doppelbindung und ein Schwefelatom oder eine  $C(R)_2$ -Gruppe, worin jedes R unabhängig voneinander für H,  $C_{1-5}$ -Alkyl oder substituiertes  $C_{1-5}$ -Alkyl steht und wobei die Substituenten aus der Gruppe von Halogen, Hydroxy, Thiol, Thioether, Amin, Carbonsäure, Ester, Nitro, Cyano, Sulfonsäure, Harnstoff und Thioharnstoff ausgewählt sind, umfasst, als Aromastoff und/oder Duftstoff.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Verbindung mindestens eine  $C(R)_2$ -Gruppe umfasst, wobei mindestens ein R in der  $C(R)_2$ -Gruppe Methyl ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Verbindung mindestens einen, ein Schwefelatom umfassenden dreigliedrigen Ring umfasst.

4. Verwendung eines unsubstituierten, Methyl- oder Dimethyl-cyclopropylderivats von Citronellol oder Linalool als Aroma- und/oder Duftstoff.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in einer Zusammensetzung, die einen Parfümbestandteil, ein Lösemittel oder ein derzeit auf dem Gebiet der Parfümeriewaren verwendetes Adjuvans umfasst.

6. Verwendung nach Anspruch 5, wobei die in den Ansprüchen 1 bis 4 definierte Verbindung in einer Menge von mindestens 30 Gew.-% vorhanden ist.

7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei die in den Ansprüchen 1 bis 4 definierte Verbindung in einer Menge von mindestens 60 Gew.-% vorhanden ist.

8. Parfümierter Gegenstand, der eine Verbindung umfasst, die durch ein Verfahren erhältlich ist, das das Ersetzen von mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in einem Ausgangsmaterial, das aus Citronellol und Linalool ausgewählt ist, durch einen dreigliedrigen Ring umfasst, wobei der dreigliedrige Ring die zwei Kohlenstoffe der Doppelbindung und ein Schwefelatom oder eine  $C(R)_2$ -Gruppe, worin jedes R unabhängig voneinander für H,  $C_{1-5}$ -Alkyl oder substituiertes  $C_{1-5}$ -Alkyl steht und wobei die Substituenten aus der Gruppe von Halogen, Hydroxy, Thiol, Thioether, Amin, Carbonsäure, Ester, Nitro, Cyano, Sulfonsäure, Harn-

stoff und Thioharnstoff ausgewählt sind, umfasst.

9. Gegenstand nach Anspruch 8, wobei die Verbindung mindestens eine  $C(R)_2$ -Gruppe umfasst, wobei mindestens ein R in der  $C(R)_2$ -Gruppe Methyl ist.

10. Gegenstand nach Anspruch 8, wobei die Verbindung mindestens einen, ein Schwefelatom umfassenden dreigliedrigen Ring umfasst.

11. Parfümierter Gegenstand, der ein unsubstituiertes, Methyl- oder Dimethyl-cyclopropylderivat von Citronellol oder Linalool umfasst.

12. Gegenstand nach einem der Ansprüche 8 bis 11, der einen Parfümbestandteil, ein Lösemittel oder ein derzeit auf dem Gebiet der Parfümeriewaren verwendetes Adjuvans umfasst.

13. Gegenstand nach Anspruch 12, wobei die in den Ansprüchen 8 bis 11 definierte Verbindung in einer Menge von mindestens 30 Gew.-% vorhanden ist.

14. Gegenstand nach Anspruch 13, wobei die in den Ansprüchen 8 bis 11 definierte Verbindung in einer Menge von mindestens 60 Gew.-% vorhanden ist.

15. Parfümierter Gegenstand gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11 in der Form eines Parfüms oder Eau de Cologne, einer Seife, eines Bade- oder Duschgels, eines Shampoos oder anderen Haarpflegeprodukts, einer Kosmetikzubereitung, eines Körperdeodorants oder Antitranspirationsmittels, eines Luftverbesserers, eines Gewebereinigungsmittels oder Weichspülers oder eines Allzweckhaushaltsreinigers.

16. Körperdeodorant oder Antitranspirationsmittel nach Anspruch 15.

17. Reinigungsmittel, das eine Verbindung umfasst, die durch ein Verfahren erhältlich ist, das das Ersetzen von mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in einem Ausgangsmaterial, das aus Citronellol und Linalool ausgewählt ist, durch einen dreigliedrigen Ring umfasst, wobei der dreigliedrige Ring die zwei Kohlenstoffe der Doppelbindung und ein Schwefelatom oder eine  $C(R)_2$ -Gruppe, worin jedes R unabhängig voneinander für H,  $C_{1-5}$ -Alkyl oder substituiertes  $C_{1-5}$ -Alkyl steht und wobei die Substituenten aus der Gruppe von Halogen, Hydroxy, Thiol, Thioether, Amin, Carbonsäure, Ester, Nitro, Cyano, Sulfonsäure, Harnstoff und Thioharnstoff ausgewählt sind, umfasst.

18. Reinigungsmittel nach Anspruch 17, wobei die Verbindung mindestens eine  $C(R)_2$ -Gruppe umfasst, wobei mindestens ein R in der  $C(R)_2$ -Gruppe Methyl ist.

19. Reinigungsmittel nach Anspruch 17, wobei die Verbindung mindestens einen, ein Schwefelatom umfassenden dreigliedrigen Ring umfasst.

20. Reinigungsmittel, das ein unsubstituiertes, Methyl- oder Dimethyl-cyclopropylderivat von Citronellol oder Linalool umfasst.

21. Bleichzusammensetzung, die eine Verbindung umfasst, die durch ein Verfahren erhältlich ist, das das Ersetzen von mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in einem Ausgangsmaterial, das aus Citronellol und Linalool ausgewählt ist, durch einen dreigliedrigen Ring umfasst, wobei der dreigliedrige Ring die zwei Kohlenstoffe der Doppelbindung und ein Schwefelatom oder eine  $C(R)_2$ -Gruppe, worin jedes R unabhängig voneinander für H,  $C_{1-5}$ -Alkyl oder substituiertes  $C_{1-5}$ -Alkyl steht und wobei die Substituenten aus der Gruppe von Halogen, Hydroxy, Thiol, Thioether, Amin, Carbonsäure, Ester, Nitro, Cyano, Sulfonsäure, Harnstoff und Thioharnstoff ausgewählt sind, umfasst.

22. Bleichzusammensetzung nach Anspruch 21, wobei die Verbindung mindestens eine  $C(R)_2$ -Gruppe umfasst, wobei mindestens ein R in der  $C(R)_2$ -Gruppe Methyl ist.

23. Bleichzusammensetzung nach Anspruch 21, wobei die Verbindung mindestens einen, ein Schwefelatom umfassenden dreigliedrigen Ring umfasst.

24. Bleichzusammensetzung, die ein unsubstituiertes, Methyl- oder Dimethyl-cyclopropylderivat von Citronellol oder Linalool umfasst.

25. Getränk, das eine Verbindung umfasst, die durch ein Verfahren erhältlich ist, das das Ersetzen von mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in einem Ausgangsmaterial, das aus Citronellol und Linalool ausgewählt ist, durch einen dreigliedrigen Ring umfasst, wobei der dreigliedrige Ring die zwei Kohlenstoffe der Doppelbindung und ein Schwefelatom oder eine  $C(R)_2$ -Gruppe, worin jedes R unabhängig voneinander für H,  $C_{1-5}$ -Alkyl oder substituiertes  $C_{1-5}$ -Alkyl steht und wobei die Substituenten aus der Gruppe von Halogen, Hydroxy, Thiol, Thioether, Amin, Carbonsäure, Ester, Nitro, Cyano, Sulfonsäure, Harnstoff und Thioharnstoff ausgewählt sind, umfasst.

26. Getränk nach Anspruch 25, wobei die Verbindung mindestens eine  $C(R)_2$ -Gruppe umfasst, wobei mindestens ein R in der  $C(R)_2$ -Gruppe Methyl ist.

27. Getränk nach Anspruch 25, wobei die Verbindung mindestens einen, ein Schwefelatom umfassenden dreigliedrigen Ring umfasst.

28. Getränk, das ein unsubstituiertes, Methyl- oder Dimethyl-cyclopropylderivat von Citronellol oder Linalool umfasst.

29. Getränk nach einem der Ansprüche 25 bis 28, wobei das Getränk aus der Gruppe von Bier, Malzgetränken, Limonade und Cola ausgewählt ist.

30. Aromatisiertes, oral zugeführtes Produkt, das eine Verbindung umfasst, die durch ein Verfahren erhältlich ist, das das Ersetzen von mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in einem Ausgangsmaterial, das aus Citronellol und Linalool ausgewählt ist, durch einen dreigliedrigen Ring umfasst, wobei der dreigliedrige Ring die zwei Kohlenstoffe der Doppelbindung und ein Schwefelatom oder eine  $C(R)_2$ -Gruppe, worin jedes R unabhängig voneinander für H,  $C_{1-5}$ -Alkyl oder substituiertes  $C_{1-5}$ -Alkyl steht und wobei die Substituenten aus der Gruppe von Halogen, Hydroxy, Thiol, Thioether, Amin, Carbonsäure, Ester, Nitro, Cyano, Sulfonsäure, Harnstoff und Thioharnstoff ausgewählt sind, umfasst.

31. Aromatisiertes, oral zugeführtes Produkt nach Anspruch 30, wobei die Verbindung mindestens eine  $C(R)_2$ -Gruppe umfasst, wobei mindestens ein R in der  $C(R)_2$ -Gruppe Methyl ist.

32. Aromatisiertes, oral zugeführtes Produkt nach Anspruch 30, wobei die Verbindung mindestens einen, ein Schwefelatom umfassenden dreigliedrigen Ring umfasst.

33. Aromatisiertes, oral zugeführtes Produkt, das ein unsubstituiertes, Methyl- oder Dimethyl-cyclopropylderivat von Citronellol oder Linalool umfasst.

34. Verfahren zur Verbesserung, Verstärkung oder Modifizierung des Geruchs einer Parfümzusammensetzung oder eines parfümierten Gegenstands, das die Zugabe von mindestens einer Verbindung umfasst, die durch ein Verfahren erhältlich ist, das das Ersetzen von mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in einem Ausgangsmaterial, das aus Citronellol und Linalool ausgewählt ist, durch einen dreigliedrigen Ring umfasst, wobei der dreigliedrige Ring die zwei Kohlenstoffe der Doppelbindung und ein Schwefelatom oder eine  $C(R)_2$ -Gruppe, worin jedes R unabhängig voneinander für H,  $C_{1-5}$ -Alkyl oder substituiertes  $C_{1-5}$ -Alkyl steht und wobei die Substituenten aus der Gruppe von Halogen, Hydroxy, Thiol, Thioether, Amin, Carbonsäure, Ester, Nitro, Cyano, Sulfonsäure, Harnstoff und Thioharnstoff ausgewählt sind, umfasst.

35. Verfahren nach Anspruch 34, wobei die Verbindung mindestens eine  $C(R)_2$ -Gruppe umfasst, wobei mindestens ein R in der  $C(R)_2$ -Gruppe Methyl ist.

36. Verfahren nach Anspruch 34, wobei die Verbindung mindestens einen, ein Schwefelatom umfassenden dreigliedrigen Ring umfasst.

37. Verfahren zur Verbesserung, Verstärkung oder Modifizierung des Geruchs einer Parfümzusammensetzung oder eines parfümierten Gegenstands, das die Zugabe von mindestens einem unsubstituierten, Methyl- oder Dimethyl-cyclopropylderivat von Citronellol oder Linalool zu der Zusammensetzung oder dem Gegenstand umfasst.

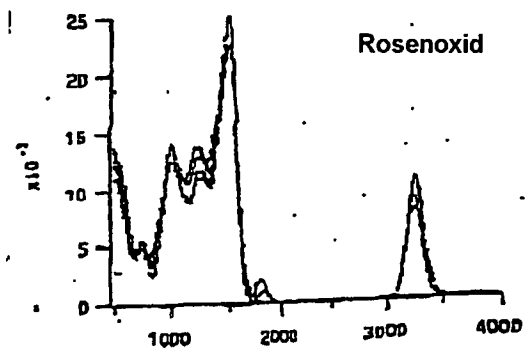
38. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 37, wobei die mindestens eine Verbindung im Gemisch mit einem Parfümbestandteil, einem Lösemittel oder einem derzeit auf dem Gebiet der Parfümeriewaren verwendeten Adjuvans vorhanden ist.

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 37, wobei die mindestens eine Verbindung in einer Menge von mindestens 30 Gew.-% vorhanden ist.

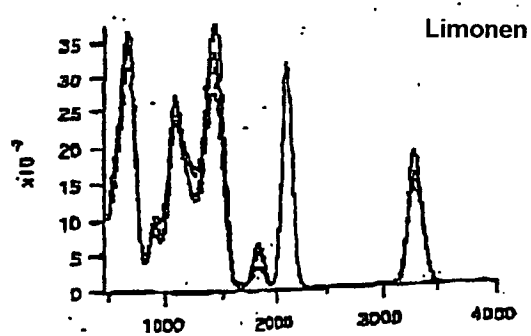
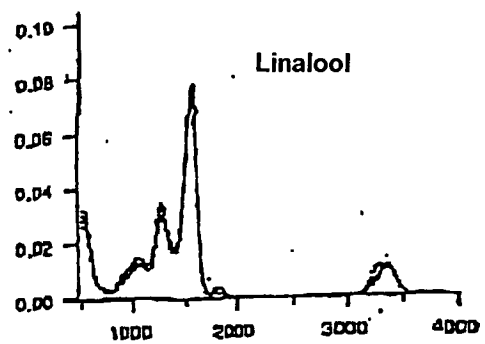
Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

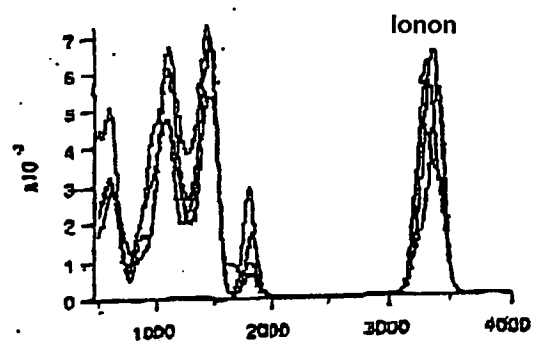
Figur 1a



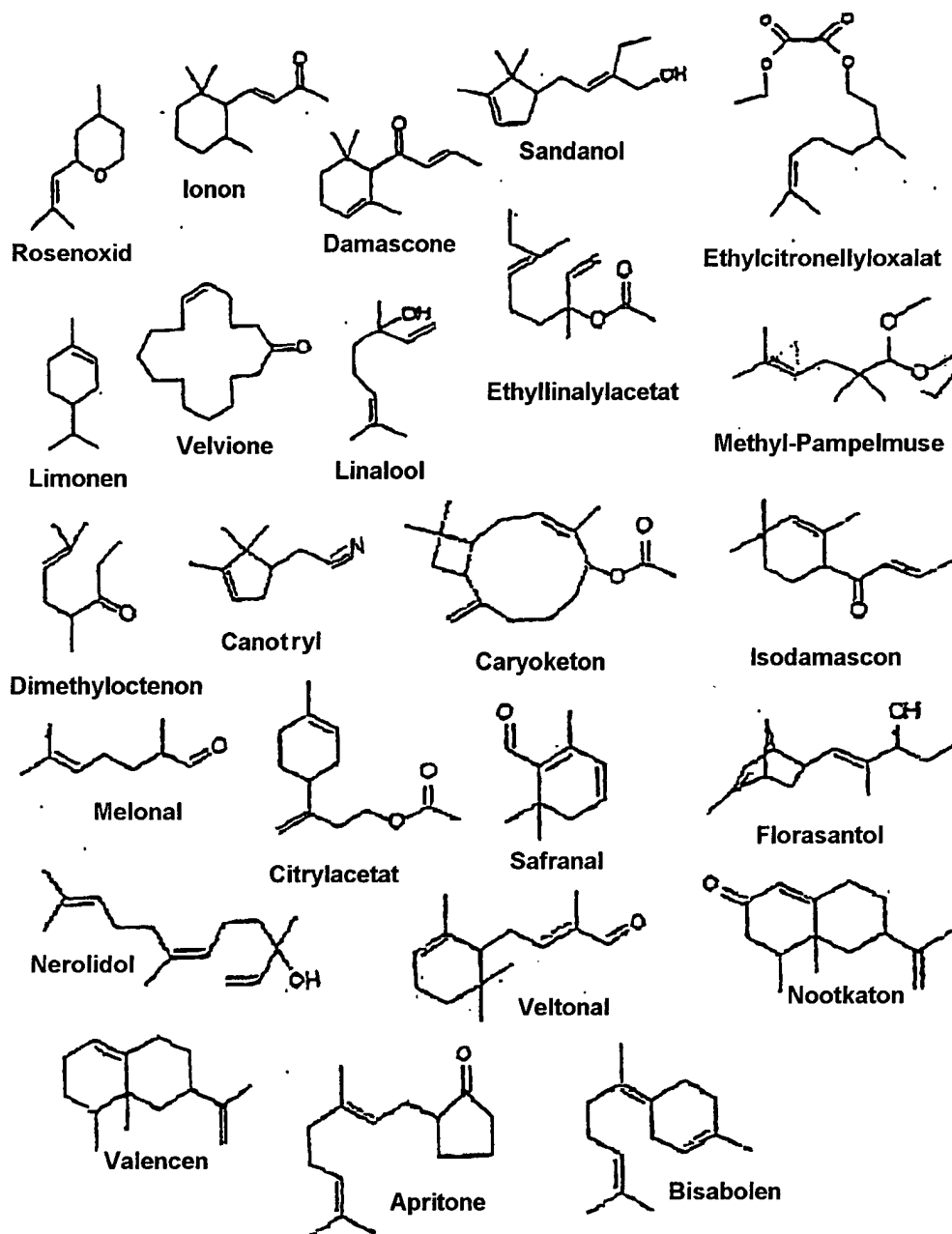
Figur 1b



Figur 1c



Figur 1d



Figur 2