



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 15 069 T2** 2008.04.03

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 572 636 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 15 069.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CH03/00814**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 813 507.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/056765**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.12.2003**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **08.07.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.09.2005**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **18.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.04.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07C 321/28** (2006.01)

**A61K 8/46** (2006.01)

**C11B 9/00** (2006.01)

**A23L 1/226** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**0229453 19.12.2002 GB**

(73) Patentinhaber:

**Givaudan S.A., Vernier-Geneve, CH**

(74) Vertreter:

**Spott, Weinmiller & Böhm, 80336 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**GOEKE, Andreas, Shanghai 201203, CN**

(54) Bezeichnung: **ALKYLSULFANYLBENZOLE ALS DUFTSTOFFE**

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]** Diese Erfindung betrifft Alkylsulfanylbenzole und insbesondere solche, die würzige Duftnoten und Duftnoten nach Anis aufweisen, ein Verfahren zur Herstellung derselben und Aroma- und Duftzusammensetzungen, die eine oder mehrerer dieser Verbindungen enthalten.

**[0002]** Verbindungen, die würzige Duftnoten und Duftnoten nach Anis aufweisen, sind in der Aroma- und Duftindustrie reizvoll oder interessant.

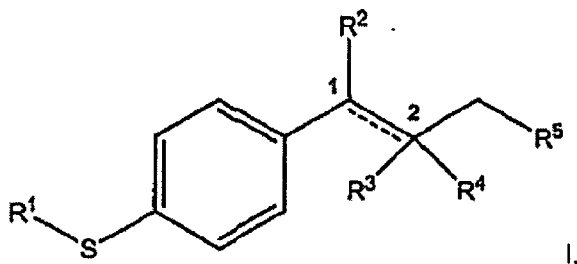
**[0003]** Bestimmte Moleküle jedoch, z.B. Eugenol und Anethol, weisen den Nachteil auf, dass sie bei der Lagerung verfärben, und daher ihre Verwendung in der Regel beschränkt ist auf bestimmte Anwendungen, bei denen eine Verfärbung kein Problem ist oder maskiert werden kann, obwohl sie diese interessanten Duftnoten aufweisen.

**[0004]** Eine strukturelle Modifikation dieser Moleküle führt jedoch entweder zu einem Misserfolg, die würzigen Dufteigenschaften und Dufteigenschaften nach Anis beizubehalten, oder die Dufteigenschaften werden beibehalten, aber sie sind viel weniger intensiv und reichhaltig oder ergiebig.

**[0005]** Demzufolge bleibt ein Bedarf bestehen, Moleküle bereit zu stellen, welche die Nachteile der Moleküle aus dem Stand der Technik nicht aufweisen, sondern die ihre würzigen Duftnoten und Duftnoten nach Anis beibehalten und diffusiv oder sich verbreitend und substantiell sind.

**[0006]** Es wurde nun gefunden, dass bestimmte Verbindungen entwickelt werden können, die stabil gegenüber einer Verfärbung sind und dennoch substantiell, diffusiv oder sich verbreitend sind und die wünschenswerten würzigen Duftnoten und Duftnoten nach Anis besitzen.

**[0007]** Demzufolge stellt die Erfindung unter einem ihrer Gesichtspunkte die Verwendung einer Verbindung der Formel I als Aroma oder Duft bereit



wobei

- i) die Bindung zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> für eine Einfachbindung steht;  
R<sup>1</sup> steht für Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl;  
R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig stehen für Wasserstoff oder Methyl; oder  
R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammengekommen für einen zweiwertigen Rest (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder CH(CH<sub>3</sub>) steht, der einen Cycloalkanring bildet zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die er gebunden ist;  
R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig stehen für Wasserstoff oder Methyl; oder  
R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammengekommen für einen zweiwertigen Rest (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder (CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>CH(CH<sub>3</sub>) steht, der einen Cycloalkanring bildet zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die er gebunden ist;  
n für eine ganze Zahl von 1, 2, 3 oder 4 steht; und  
wobei mindestens ein Cycloalkanring vorliegt; oder
- (ii) die Bindung zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> zusammen mit der gepunkteten Linie für eine Doppelbindung steht;  
R<sup>1</sup> steht für Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl;  
R<sup>2</sup> steht für Wasserstoff oder Methyl;  
R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen steht für Wasserstoff oder Methyl; und  
R<sup>5</sup> steht für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl oder sek.-Butyl.

**[0008]** Die Verbindungen der Formel I können ein chirales Zentrum oder mehrere chirale Zentren umfassen und als solches als ein Gemisch von Stereoisomeren existieren, oder sie können in isomerenreine Formen aufgetrennt werden. Ein Trennen der Stereoisomere fügt jedoch eine Komplexität zur Herstellung und Reinigung dieser Verbindungen hinzu, und so ist es bevorzugt, die Verbindungen als Gemische ihrer Stereoisomere zu verwenden einfach aus ökonomischen Gründen. Wenn es jedoch gewünscht wird einzelne Stereoisomere her-

zustellen, kann dies erreicht werden gemäß der Methodologie, die der Technik bekannt ist, z.B. präparative HPLC und GC oder durch stereoselektive Synthesen.

**[0009]** Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I, bei denen die Bindung zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> für eine Einfachbindung steht, sind 1-Cyclopropylmethyl-4-methylsulfanylbenzol, 1-Cyclobutylmethyl-4-methylsulfanylbenzol, 1-Cyclopentylmethyl-4-methylsulfanylbenzol und 1-Cyclohexylmethyl-4-methylsulfanylbenzol.

**[0010]** Eine besonders bevorzugte Verbindung der Formel I, bei der die Bindung zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> zusammen mit der gepunkteten Linie für eine Doppelbindung steht, ist 1-Hex-1-enyl-4-methylsulfanylbenzol.

**[0011]** Die Verbindungen der Formel I können alleine oder als ein Gemisch verwendet werden, um eine Duftzusammensetzung zu bilden, wobei die Zusammensetzung einen weiteren Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung bildet. Zusätzlich können die Verbindungen zusammen oder in Kombination mit anderen bekannten Aroma- oder Duftmolekülen verwendet werden, die ausgewählt sind aus dem umfangreichen Bereich von natürlichen und synthetischen Molekülen, die derzeit verfügbar sind, und/oder in Mischung mit einem oder mehreren Inhaltsstoff(en) oder Hilfsstoff(en), der/die in herkömmlicher Weise verwendet wird/werden in Verbindung mit Düften oder Aromen in Duft- oder Aromazusammensetzungen.

**[0012]** Die Verbindungen der Formel I können kombiniert werden mit einem großen Bereich von bekannten Duftstoffen, um interessante Duftnoten zu bilden. Die folgende nicht beschränkende Liste umfasst Beispiele von bekannten Duftmolekülen, die mit den Verbindungen der vorliegenden Erfindung kombiniert werden können:

- Natürliche Produkte: Baummoos absolut, Basilikumöl, tropische Fruchttöle (wie Bergamottöl, Mandarinenöl, etc.), Mastix absolut, Myrthenöl, Palmarosaöl, Patchouliöl, Petitgrainöl, Wermutöl, Lavendelöl, Rosenöl, Jasminöl, Ylang-Ylang-Öl.
- Alkohole: Farnesol, Geraniol, Linalool, Nerol, Phenylethylalkohol, Rhodinol, Zimtalkohol, (Z)-Hex-3-en-1-ol, Menthol,  $\alpha$ -Terpineol.
- Aldehyde: Citral,  $\alpha$ -Hexylzimtaldehyd, Lilial, Methyljonon, Verbenon, Nootkaton, Geranylaceton.
- Ester: Allylphenoxyacetat, Benzylsalicylat, Cinnamylpropionat, Citronellylacetat, Decylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Dimethylbenzylcarbinylbutyrat, Ethylacetoacetat, cis-3-Hexenylisobutyrate, cis-3-Hexenylsalicylat, Linalylacetat, Methylhydrojasmonat, Styrallylpropionat, Vetinerylacetat, Benzylacetat, Geranylacetat.
- Lactone:  $\gamma$ -Undecalacton,  $\delta$ -Decalacton, Pentadecanolid, 12-Oxahexadecanolid.
- Acetale: Viridine (Phenylacetaldehyddimethylacetal).
- Andere Komponenten, die oft in der Parfümerie verwendet werden: Indol, p-Mentha-8-thiol-3-on, Methyl Eugenol, Eugenol, Anethol.

**[0013]** Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können pur verwendet werden oder einfach gemischt werden, um Zusammensetzungen zu bilden. Alternativ oder zusätzlich können sie jedoch eingeschlossen oder verkapselt werden mit Einschluss- oder Verkapselungsmaterialien, z.B. Polymeren, Kapseln, Mikrokapseln und Nanokapseln, Liposomen, Filmbildnern, Absorbieren oder Absorptionmitteln, wie Kohlenstoff oder Zeolithen, cyclischen Oligosacchariden und Gemischen davon, oder sie können chemisch gebunden werden an Substrate, die angepasst sind, die Verbindung der Formel I freizusetzen, bei Anwendung einer exogenen Anregung oder eines exogenen Auslöseimpulses, wie Licht, ein Enzym oder dergleichen, und diese eingeschlossenen oder verkapselten Formen können verwendet werden in Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung.

**[0014]** Die Zusammensetzungen können gegebenenfalls andere Hilfsstoffe umfassen, die in der Technik gut bekannt sind, wie Antischaummittel, Antioxidationsmittel, Bindemittel oder Binder, Farbmittel, Verdünnungsmittel, Disintegratoren oder Zerfallhilfsmittel, Emulgatoren, Enzyme, Fette, Aromaverstärker, Aromamittel, Gummis, Schmiermittel, Polysaccharide, Konservierungsmittel, Proteine, Solubilisatoren, Lösemittel, Stabilisiermittel, Zuckerderivate, oberflächenaktive Mittel, süßende Mittel, Vitamine, Wachse und dergleichen. Lösemittel, die verwendet werden können, sind den Leuten vom Fach bekannt und schließen zum Beispiel Ethanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Triacetin, Diethylphthalat und Dimethylphthalat ein.

**[0015]** Beispiele von Absorbieren, Einschlussmaterialien, Hilfsstoffen, Verdünnungsmitteln oder Lösemitteln für Aroma- oder Duftanwendungen können gefunden werden zum Beispiel in „Perfume and Flavor Materials of Natural Origin“, S. Arctander, Hrsg., Elizabeth, N.J., 1960; in „Perfume and Flavor Chemicals“, S. Arctander, Herausgeber, Band I & II, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, U.S.A., 1994; in „Flavou-

rings", E. Ziegler und H. Ziegler (Hrsg.), Wiley-VCH Weinheim, 1998 und „CTFA Cosmetic Ingredient Handbook", J.M. Nikitakis (Hrsg.), 1. Ausgabe, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Inc., Washington, 1988.

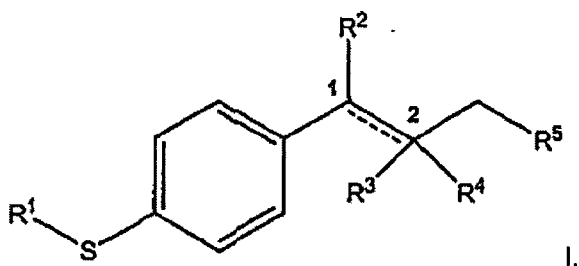
**[0016]** Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können verwendet werden in Duftanwendungen, zum Beispiel in einem beliebigen Feld von Feinparfümerie und funktioneller Parfümerie, wie Parfüme, Haushaltsprodukten, Wäscheprodukten, Körperpflegeprodukten und Kosmetika. Die hohe Diffusion oder Zerstreuung und Substantivität von Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung werden gut wahrgenommen auf Stoffen, die gewaschen sind mit einem Detergens oder behandelt sind mit einem Weichspüler, der sie umfasst. Der typische würzige Anisduft wird bereits wahrgenommen auf nassem oder feuchtem Stoff und dauert lange Zeiträume an, z.B. 2 bis 4 Tage auf trockenem Stoff oder Gewebe.

**[0017]** Die Verbindungen der Formel I können verwendet werden in Aromaanwendungen und sie sind nützlich bei der Modifizierung zum Beispiel von würzigen Aromen und Würzmitteln für Gewürze und Fleisch. Sie können verwendet werden in aromatischen, pflanzlichen oder Kräuter- und würzigen Aromen, in schweren Fruchtaromen (z.B. Rosine, Backpflaume) und in Aromen für Root Bier. Die Verbindungen sind auch gut geeignet für Mundwaschanwendungen.

**[0018]** In Aromaanwendungen können die Verbindungen der Formel I vorliegen in Zusammensetzungen in Mengen, die in einem Bereich liegen von 0,001 bis 1000 mg/kg, besonders bevorzugt von 0,05 bis 500 mg/kg.

**[0019]** Wenn die Verbindungen der Formel I in Duftanwendungen verwendet werden, können sie eingesetzt werden in weit reichenden Mengen, in Abhängigkeit von der speziellen Anwendung, zum Beispiel von 0,001 bis 10 Gew.%. Eine Anwendung kann ein Weichspüler sein, der 0,001 bis 0,05 Gew.-% umfasst. Eine andere Anwendung kann eine alkoholische Lösung sein, die 0,1 bis 10 Gew.-% umfasst. Die bevorzugten Konzentrationen sind verschieden oder variieren zwischen 0,1 und 5 Gew.-%. Die Werte beschränken die vorliegende Erfindung jedoch nicht, da der erfahrene Parfümeur auch Wirkungen erreichen kann mit sogar niedrigeren Konzentrationen oder neue Akkorde kreieren kann mit sogar größeren Mengen.

**[0020]** Während einige Verbindungen in der Literatur beschrieben wurden, wurden andere nicht beschrieben, und sind neu. Daher wird unter einem weiteren Gesichtspunkt der Erfindung eine Verbindung der Formel I bereitgestellt



wobei R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die gleichen Bedeutungen aufweisen, wie sie oben angegeben sind, mit der Maßgabe, dass wenn die Bindung zwischen C₁ und C₂ zusammen mit der gepunkteten Linie für eine Doppelbindung steht, R¹ für Ethyl steht, R² für Wasserstoff steht, und R³ und R⁴ zusammen für Wasserstoff steht, dann R⁵ nicht für Wasserstoff steht; oder wenn die Bindung zwischen C₁ und C₂ zusammen mit der gepunkteten Linie für eine Doppelbindung steht, R¹ für Methyl steht, R² für Wasserstoff steht, und R³ und R⁴ zusammen für Wasserstoff steht, dann R⁵ nicht für Wasserstoff oder Methyl steht.

**[0021]** Die Verbindungen der Formel I können synthetisiert werden aus allgemein verfügbaren oder erhältlichen Ausgangsmaterialien und Reagenzien gemäß synthetischen Protokollen, die in der Technik bekannt sind. Benzol-(4-alkylsulfanyl-cycloalkyl)verbindungen der Formel I (d.h. R² und R³ bilden einen Cycloalkanring zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind) können synthetisiert werden aus der entsprechenden 4-Alkylsulfanyl-phenylcarbonylverbindung, z.B. 4-Methylsulfanylbenzaldehyd, unter Wittig-Reaktionsbedingungen, gefolgt von einer Cycloalkylierung des Alkylsulfanyllalkenylbenzol-Zwischenprodukts, z.B. 1-Methylsulfanyl-4-propenylbenzol, unter Simmons-Smith-Reaktionsbedingungen, die in der Technik gut bekannt sind.

**[0022]** Benzol-(4-alkylsulfanyl-cycloalkyl-methyl)verbindungen der Formel I (d.h. R⁴ und R⁵ bilden einen Cycloalkanring zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind) können synthetisiert werden aus dem entsprechenden 4-Alkylsulfanylbenzol, z.B. Thioanisol (C₆H₅SCH₃), und dem entsprechenden Carbon-

säurechlorid, z.B. Cyclopropan-carbonsäurechlorid, gefolgt von einer Reduktion des Keton-Zwischenprodukts, z.B. Cyclopropyl-(4-methylsulfanyl-phenyl)-methanon, unter Wolff-Kishner-Reaktionsbedingungen, die in der Technik gut bekannt sind.

**[0023]** Weitere Einzelheiten in Bezug auf die Reaktionsbedingungen sind in den Beispielen bereit gestellt.

#### Beispiel 1: 1-Prop-1-enyl-4-methylsulfanylbenzol

**[0024]** Zu einer gekühlten Suspension ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) von Ethyltriphenylphosphoniumbromid (14,63 g, 39,4 mmol) in THF wurde BuLi (1,6 M Lösung in Hexan, 24,6 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde 10 min lang gerührt und wurde dann auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. 4-(Methylthio)-benzaldehyd (5,00 g, 32,3 mmol) wurde tropfenweise zugegeben, das Gemisch wurde weitere 10 min lang gerührt und wurde dann in eine gesättigte Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gegossen. Das Gemisch wurde mit Pentan verdünnt, und die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser und Salzlösung gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Der Rückstand wurde von Kolben zu Kolben destilliert, um 1-Prop-1-enyl-4-methylsulfanylbenzol (3,22 g, 60%, Gemisch von E/Z-Isomeren als farbloses Öl zu erhalten).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7,24-7,15 (m, 4H), 6,36-6,14/5,79-5,71 (2m, 2H), 2,46/2,44 (2s, 3H), 1,89-1,84 (m, 3H) ppm. MS (EI): 164 ( $\text{M}^+$ , 100), 149 (14), 117 (69), 115 (58), 91 (12), 77 (8), 63 (9), 51 (5). IR (atr): 3019w, 2919w, 1592w, 1492s, 1435m, 1092m, 964s, 836s, 780s  $\text{cm}^{-1}$ .

Duftbeschreibung: nach Anis, minzig (minty), Anethol

#### Beispiel 2: 1-Hex-1-enyl-4-methylsulfanylbenzol

Synthetisiert analog zu dem Verfahren von Beispiel 1.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7,24-7,14 (m, 4H), 6,35-6,12/5,66-5,59 (2m, 2H), 2,44/2,43 (2s, 3H), 2,35-2,16 (m, 2H), 1,47-1,29 (m, 4H), 0,91/0,89 (2t,  $J = 7,2$  Hz, 3H) ppm. GC/MS (EI, Hauptisomer): 206 ( $\text{M}^+$ , 80), 163 (100), 150 (21), 135 (14), 116 (92), 91 (9), 77 (5), 63 (4). IR (atr): 2956m, 2922m, 2857m, 1493s, 1436m, 1094m, 965s, 838m, 801m  $\text{cm}^{-1}$ .

Duftbeschreibung: Sassafras, fruchtig, Birne, agrestisch

#### Beispiel 3: 1-Cyclobutylmethyl-4-methylsulfanylbenzol

##### a) Cyclobutyl-(4-methylsulfanyl-phenyl)-methanon

**[0025]** Cyclobutancarbonsäurechlorid (4,50 g, 38 mmol) gelöst in Dichlorethan (10 ml) wurde tropfenweise zu einer kalten Suspension ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) von  $\text{AlCl}_3$  (4,81 g, 38 mmol) in Dichlorethan (20 ml) gegeben. Zu dieser Lösung wurde Methylsulfanylbenzol (4,49 g, 36 mmol) in einer solchen Geschwindigkeit gegeben, dass die Temperatur  $10^{\circ}\text{C}$  nicht überschritt. Nachdem das Gemisch 45 min lang in einem Eisbad gerührt wurde, wurde es auf Wasser gegossen und mit Dichlorethan extrahiert. Die organische Phase wurde getrennt, mit Wasser und Salzlösung gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und im Vakuum konzentriert, um einen kristallinen Feststoff (6,78 g, 91%) zu ergeben.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7,81-7,79 (m,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 7,27-7,24 (m,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 3,95 (quint.,  $J = 8,5$  Hz, 1H), 2,51 (s, 3H), 2,47-2,23 (m, 4H), 2,13-2,03 (m, 1H), 1,95-1,86 (m, 1H) ppm. GC/MS (EI): 206 ( $\text{M}^+$ , 18), 178 (2), 151 (100), 123 (7), 108 (8), 79 (5), 45 (6).

##### b) 1-Cyclobutylmethyl-4-methylsulfanylbenzol

**[0026]** Eine Suspension von rohem Cyclobutylmethyl-(4-methylsulfanylphenyl)-methanon (6,78 g, 33 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1,82 g, 13 mmol) und Diethylenglycol wurde auf  $90^{\circ}\text{C}$  erwärmt, und Hydrazinhydrat (3,96 g, 66 mmol) wurde während 10 min zugegeben. Das Gemisch wurde weiter erwärmt auf  $210^{\circ}\text{C}$  über einen Zeitraum von 20 min. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur gekühlt wurde, wurde mit Hexan verdünnt, und die organische Phase wurde mit Wasser und Salzlösung gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und im Vakuum konzentriert. Der Rückstand wurde von Kolben zu Kolben destilliert, um 2,72 g (43%) eines farblosen Öls zu ergeben.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7,17-7,15 (m,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 7,05-7,03 (m,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 2,63 (d,  $J = 7,6$  Hz, 2H), 2,56-2,46 (m, 1H), 2,42 (s, 3H), 2,05-1,97 (m, 2H), 1,87-1,78 (m, 2H), 1,73-1,64 (m, 2H) ppm. CC/MS (EI): 192 ( $\text{M}^+$ , 59), 164 (33), 137 (100), 122 (18), 117 (38), 115 (24), 91 (15), 78 (6), 55 (8). IR (atr): 2969m, 2921m, 2858w, 1493s, 1438m, 1097m, 832m, 802m,  $\text{cm}^{-1}$ .

Duftbeschreibung: nach Blumen, Sassafras, Zimt, süß.

## Beispiel 4: 1-Cyclopropylmethyl-4-methylsulfanylbenzol

Synthetisiert analog zu dem Verfahren von Beispiel 3.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7,21-7,15 (m, 4H), 2,48 (d, J = 6,8 Hz, 2H), 2,44, (s, 3H), 0,99-0,89 (m, 1H), 0,56-0,44 (m, 2H), 0,23-0,12 (m, 2H) ppm. CC/MS (EI): 178 (M<sup>+</sup>, 57), 150 (28), 137 (100), 122 (21), 91 (21), 78 (10), 63 (6). IR (atr): 3075w, 3000w, 2919w, 1493m, 1016m, 814s, 651w cm<sup>-1</sup>.  
Duftbeschreibung: frisch, Sassafras, Estragon, agrestisch.

## Beispiel 5: 1-Cyclopentylmethyl-4-methylsulfanylbenzol

Synthetisiert analog zu dem Verfahren von Beispiel 3.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7,19-7,17 (m, J = 6,5 Hz, 2H), 7,10-7,08 (m, J = 6,5 Hz, 2H), 2,56 (d, J = 7,6 Hz, 2H), 2,46 (s, 3H), 2,11-1,99 (m, 1H), 1,73-1,47 (m, 6H), 1,22-1,13 (m, 2H) ppm. CC/MS (EI): 206 (M<sup>+</sup>, 25), 137 (100), 122 (11), 91 (6), 78 (3), 41 (7). IR (atr): 2948s, 2919m, 2865m, 1493s, 1438m, 1097m, 967m, 829m, 794m cm<sup>-1</sup>.  
Duftbeschreibung: nach Blumen, Sassafras, Zimt, süß.

## Beispiel 6:

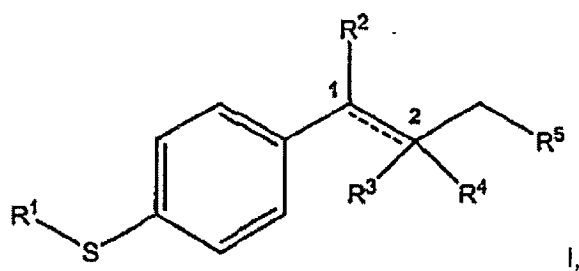
[0027] Ein holziger, würziger Duft wurde hergestellt aus den folgenden Inhaltsstoffen:

	Gewichtsteile
Linalylacetat	20,0
Ambrettolide <sup>TM</sup>	6,0
Bois de Gaïac ess. Paraguay	8,0
Ethylenbrassylat	200,0
Calone <sup>TM</sup> 10% in DPG	3,0
Kardamomkörner ess.	3,0
Cashmeran <sup>TM</sup>	1,0
Cassis base 345 FH	8,0
Zitrone ess.	35,0
Cyclohexal	50,0
Dihydromyrcenol	70,0
Dipropylenglykol	167,0
Fixoboï 66606 B	25,0
Galaxolide <sup>TM</sup> 50 PHT	150,0
ISO E Super <sup>TM</sup>	95,0
Lavendel ess. Barreme Typ	7,0
Linalool synth.	10,0
Mandarine Italie Orpure	5,0
Nirvanolide <sup>TM</sup>	13,0
Muskat ess. Indonesien	7,0
Pyralon 10% in DPG	2,0
Thibetolide <sup>TM</sup>	75,0
Velvione <sup>TM</sup>	40,0
1-Cyclopropylmethyl-4-methylsulfanylbenzol	3,0
	1000

[0028] In diesem holzigen, würzigen Duft mischt sich 1-Cyclopropylmethyl-4-methylsulfanylbenzol hervorragend mit den frischen würzigen und holzigen Noten des Parfüms. Die Verbindung verleiht eine würzige Ganzkörper-Impression zu der Topnote, gibt aber auch den würzigen holzigen Noten des trockenen Untertons Frische.

## Patentansprüche

1. Verwendung einer Verbindung der Formel I als Aroma oder Duft



wobei

i) die Bindung zwischen  $C_1$  und  $C_2$  für eine Einfachbindung steht;

$R^1$  steht für Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl;

$R^2$  und  $R^3$  unabhängig stehen für Wasserstoff oder Methyl; oder

$R^2$  und  $R^3$  zusammengekommen für einen zweiwertigen Rest  $(CH_2)_n$ ,  $C(CH_3)_2$  oder  $CH(CH_3)$  steht, der einen Cycloalkanring bildet zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die er gebunden ist;

$R^4$  und  $R^5$  unabhängig stehen für Wasserstoff oder Methyl; oder

$R^4$  und  $R^5$  zusammengekommen für einen zweiwertigen Rest  $(CH_2)_n$ ,  $(CH_2)_{n-1}CH(CH_3)_2$  oder  $(CH_2)_{n-1}CH(CH_3)$  steht, der einen Cycloalkanring bildet zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die er gebunden ist;

$n$  für eine ganze Zahl von 1, 2, 3 oder 4 steht; und

wobei mindestens ein Cycloalkanring vorliegt; oder

(ii) die Bindung zwischen  $C_1$  und  $C_2$  zusammen mit der gepunkteten Linie für eine Doppelbindung steht;

$R^1$  steht für Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl;

$R^2$  steht für Wasserstoff oder Methyl;

$R^3$  und  $R^4$  zusammen steht für Wasserstoff oder Methyl; und

$R^5$  steht für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl oder sek.-Butyl.

2. Verwendung einer Verbindung nach Anspruch 1, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 1-Cyclopropylmethyl-4-methylsulfanylbenzol, 1-Cyclobutylmethyl-4-methylsulfanylbenzol, 1-Cyclopentylmethyl-4-methylsulfanylbenzol, 1-Cyclohexylmethyl-4-methylsulfanylbenzol, 1-Prop-1-enyl-4-methylsulfanylbenzol und 1-Hex-1-enyl-4-methylsulfanylbenzol.

3. Verwendung einer Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 in einer Duft- oder Aromazusammensetzung.

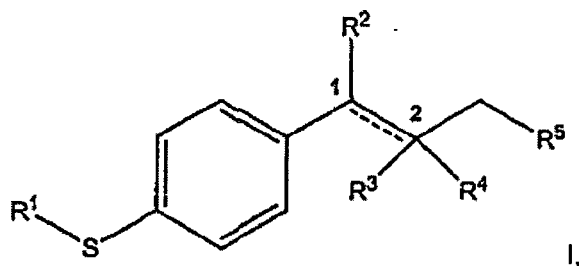
4. Duftanwendung, umfassend eine Verbindung, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 2 definiert ist, oder ein Gemisch davon.

5. Duftanwendung nach Anspruch 4, wobei die Duftanwendung für ein Parfüm, Haushaltsprodukt, Wäscheprodukt, Körperpflegeprodukt oder Kosmetikprodukt steht.

6. Aromaanwendung, umfassend eine Verbindung, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 2 definiert ist, oder ein Gemisch davon.

7. Verfahren eines Aromatisierens eines Produkts oder eines Versehens eines Produkts mit einem Duft durch Zugabe einer oder mehrerer Verbindung(en) nach einem der Ansprüche 1 bis 2 zu dem Produkt.

Verbindung der Formel I



wobei

i) die Bindung zwischen  $C_1$  und  $C_2$  für eine Einfachbindung steht;

$R^1$  steht für Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl;

$R^2$  und  $R^3$  unabhängig stehen für Wasserstoff oder Methyl; oder  
 $R^2$  und  $R^3$  zusammengekommen für einen zweiwertigen Rest  $(CH_2)_n$ ,  $C(CH_3)_2$  oder  $CH(CH_3)$  steht, der einen Cycloalkanring bildet zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die er gebunden ist;  
 $R^4$  und  $R^5$  unabhängig stehen für Wasserstoff oder Methyl; oder  
 $R^4$  und  $R^5$  zusammengekommen für einen zweiwertigen Rest  $(CH_2)_n$ ,  $(CH_2)_{n-1}CH(CH_3)_2$  oder  $(CH_2)_{n-1}CH(CH_3)$  steht, der einen Cycloalkanring bildet zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die er gebunden ist;  
 $n$  für eine ganze Zahl von 1, 2, 3 oder 4 steht; und  
wobei mindestens ein Cycloalkanring vorliegt; oder  
(ii) die Bindung zwischen  $C_1$  und  $C_2$  zusammen mit der gepunkteten Linie für eine Doppelbindung steht;  
 $R^1$  steht für Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl;  
 $R^2$  steht für Wasserstoff oder Methyl;  
 $R^3$  und  $R^4$  zusammen steht für Wasserstoff oder Methyl; und  
 $R^5$  steht für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl oder sek.-Butyl, mit der Maßgabe, dass  
wenn  $R^1$  für Ethyl steht;  $R^2$  für Wasserstoff steht; und  $R^3$  und  $R^4$  zusammen für Wasserstoff steht; dann  $R^5$  nicht für Wasserstoff steht; oder  
wenn  $R^1$  für Methyl steht;  $R^2$  für Wasserstoff steht; und  $R^3$  und  $R^4$  zusammen für Wasserstoff steht; dann  $R^5$  nicht für Wasserstoff oder Methyl steht.

9. Verbindung nach Anspruch 8, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1-Cyclopropylmethyl-4-methylsulfanylbenzol, 1-Cyclobutylmethyl-4-methylsulfanylbenzol, 1-Cyclopentylmethyl-4-methylsulfanylbenzol, 1-Cyclohexylmethyl-4-methylsulfanylbenzol und 1-Hex-1-enyl-4-methylsulfanylbenzol.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen