



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 09 394 T2 2005.02.24

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 067 118 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 09 394.8

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 110 015.5

(96) Europäischer Anmeldetag: 12.05.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.01.2001

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 31.03.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24.02.2005

(51) Int Cl.⁷: C07C 255/31
C11B 9/00, A61K 7/46

(30) Unionspriorität:
99810585 05.07.1999 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Givaudan S.A., Vernier-Genève, CH

(72) Erfinder:
**Bajgrowicz, Jerzy A., 8053 Zürich, CH; Bourdin
Trunz, Bernadette, 1205 Genève, CH; Gygax,
Peter, 8117 Fällanden, CH**

(74) Vertreter:
Spott & Weinmiller, 80336 München

(54) Bezeichnung: Cyclopentylalkylnitrile und die Verwendung von Cyclopentylalkyl-Derivaten als Duftstoffe

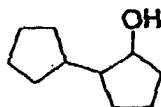
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, 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.

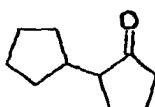
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Cyclopentylalkylnitrile und die Verwendung von Riech- oder Duftstoff bildenden Cyclopentylalkylderivaten als Düfte oder Duftstoffe.

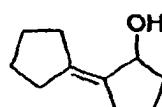
[0002] Trotz des üblichen Auftretens von fünfgliedrigen Kohlenstoffringen bei Inhaltsstoffen oder Bestandteilen bei der Parfümherstellung oder in der Parfümerie, hauptsächlich abgeleitet oder aus einem Ursprung von Terpenen (z.B. Campholenaldehydderivate vom Sandelholztyp oder von der Sandelholznote) oder als Ergebnis einer Diels-Alder-Kondensation mit preiswertem Cyclopentadien, enthalten sehr wenige von ihnen einen unsubstituierten, isolierten (d.h. einen nicht an einem polycyclisch anellierten oder Spiro system teilnehmenden) Cyclopentyl-, Cyclopentenyl- oder Cyclopentylidenrest. Die folgenden Produkte stellen diejenigen Beispiele von solchen Rohmaterialien bei der Parfümherstellung dar:



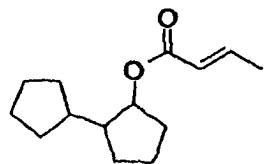
CAS 4884-25-7



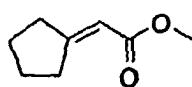
CAS 4884-24-6



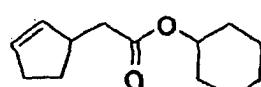
CAS 6261-30-9



CAS 68039-73-6



CAS 40203-73-4



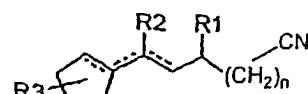
CAS 65405-69-8

[0003] Diese Verbindungen werden auch beschrieben in EP 0 016 650 A, EP 0 770 671 A und DE 27 29 121 A.

[0004] Die EP 0 694 520 A offenbart Campholenaldehydderivate und deren Verwendung als Parfüm- oder Riechstoffchemikalien. Die GB 2 053 199 A beschreibt Nitrile basierend auf dem Grundgerüst von 1,1,2-Trime-thylcyclopentan und deren Verwendung bei der Herstellung von Parfüm- oder Riechstoffzusammensetzungen. Außerdem sind die Synthese und die Duft- oder Wohlgeruchseigenschaften von einigen Cyclopentanderivaten beschrieben (Perfumer and Flavorist, Band 16, Nr. 4, 1991, Seiten 21 bis 23) sowie die Schwellenwerte und Duftqualitäten einer Anzahl von alicyclischen und aromatischen Aldehyden (Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, Band 195, Nr. 6, 1992, Seiten 523 bis 526).

[0005] Es gibt ein erneutes Interesse an Blumendüften oder -duftstoffen. Daher ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung Zutaten oder Inhaltsstoffe für die Parfümherstellung oder Parfümerie bereitzustellen, die originäre oder originale, intensive, sich ausbreitende oder verteilende und dauerhafte oder haltbare (d.h. lang anhaltende) Duft- oder Riechstoffe bereitzustellen, die zur Blumenfamilie oder Familie der Blumenduftstoffe gehören.

[0006] Es wurde gefunden, dass neue Verbindungen der Formel I,



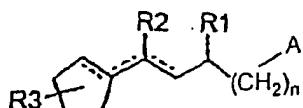
I,

in der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander H, C₁₋₃ Alkyl sind, aber R¹ und R² nicht gleichzeitig H sind; R² ebenfalls Methylen oder Ethylen sein kann;

n = 0 oder 1 ist und

— für eine Einfach- oder eine Doppelbindung steht, wobei maximal 2 Doppelbindungen anwesend sind, sehr intensive, hauptsächlich Rosen oder rosige und Iris-Noten besitzen.

[0007] Es wurde ferner gefunden, dass Verbindungen der Formel II,



II,

in der A ausgewählt ist aus der Gruppe von CR⁴R⁵OH, CR⁴R⁵OC(O)R⁶, CO₂R⁶ und CN;
R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander H oder C₁₋₃ Alkyl sind;

R² ebenfalls Methylen oder Ethylen sein kann;

R⁶ auch ein C₂₋₄ Alkenyl oder Alkinyl sein kann

n = 0 oder 1 ist und

— für eine Einfach- oder eine Doppelbindung steht, wobei maximal 2 Doppelbindungen anwesend sind, interessante olfaktorische Eigenschaften besitzen. Die Düfte sind hauptsächlich blumig oder solche nach Blumen, z.B. Maiglöckchen, Iris oder Ylang-Ylang und fruchtig, z.B. Citrus. Sie sind intensiv, verteilen sich und halten lange an. Alle Verbindungen der allgemeinen Formel II weisen dauerhafte Düfte auf, eine Qualität, die entscheidend ist für die funktionelle Parfümerie oder Parfümherstellung.

[0008] Die Heteroatome in allen Verbindungen der Formel I und II befinden sich in einer entfernteren Position in Bezug auf den lipophilen Cyclopentanring, als die Sauerstoffatome in den entsprechenden bekannten Inhaltsstoffen bei der Parfümherstellung.

[0009] Die Verbindungen der Formel II können verwendet werden, um einen Duft irgendeiner Parfümzusammensetzung zu verleihen, wie bei der Feinparfümerie und funktionellen Parfümerie oder Parfümherstellung, z.B. einem Parfüm, einem feinen Duftakkord oder Detergens oder Waschmittel, einem weich machenden Mittel oder Weichmacher für Stoffe, ein Duschgel, eine Seife, Kosmetika oder eine Duftkerze.

[0010] Die Verbindungen der Formel I sind neu. Die folgenden Verbindungen der Formel II sind ebenfalls neu:

5-Cyclopentyl-3-methylpent-4-en-1-ol

5-Cyclopentyl-3-methylpent-4-enal

5-Cyclopentyl-3-methylpent-4-en-1-ylacetat

5-Cyclopentyl-3-methylpentan-1-ol

4-Cyclopentylpentan-1-ol

4-Cyclopentylpent-1-ylpropanoat

4-Cyclopentylpentanal

Ethyl-4-cyclopentylpentanoat

5-Cyclopentylhexan-2-on

5-Cyclopentylhexanal

5-Cyclopentylhexan-1-ol

5-(2-Methylcyclopent-1-enyl)pentan-1-ol

5-(5-Methylcyclopent-1-enyl)pentan-1-ol

4-Cyclopentylidenbutan-1-ol

6-Cyclopentyl-3-methylhexan-3-ol

5-(Cyclopent-1-enyl)-2-methylpentan-2-ol

5-Cyclopentylpentan-2-ol

5-Cyclopentyliden-2-methylpentan-2-ol

5-Cyclopentylidenpent-2-ylpropanoat

[0011] Die folgenden Verbindungen der Formel I sind bevorzugt:

5-Cyclopentyl-3-methylpentannitril

4-Cyclopentylpentannitril

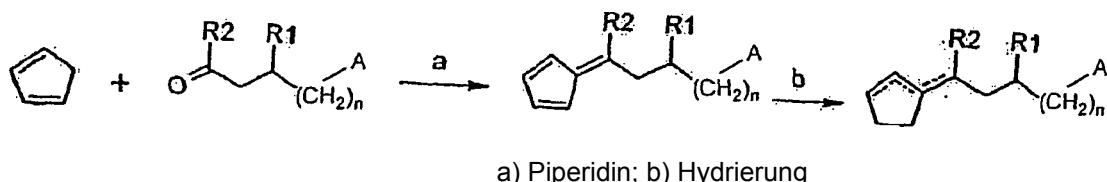
5-Cyclopentylhexannitril

5-Cyclopentylidenhexannitril

5-(Cyclopent-1-enyl)hexannitril

[0012] Die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II können vorteilhaft hergestellt werden nach verschiedenen Synthesewegen. Dadurch wird der fünfgliedrige Ring mit kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien (Cyclopentanon, Cyclopentadien, Cyclopentylhalogenid und Derivaten) eingeführt oder aufgebaut, z.B. über eine von 1,4-Dihalogenbutan abgeleiteten Grignard-Reagenzaddition an Lactone. Unter den besten Verfahren zur Synthese von funktionalisierten Cyclopentyl-, Cyclopentenyl- oder Cyclopentylidenalkanen stellt sich die Cyclopentadienyliionaddition an eine Carbonylgruppe heraus, gefolgt von einer vollständigen oder

teilweisen Hydrierung der auf diese Weise gebildeten Fulvenstruktur, wie gezeigt in Schema I (z.B. J. Coe, M.G. Vetelino; D.S Kemp. Tetrahedron Lett. 1994, 35, 6627).



Schema 1

[0013] Die Odorisierungsmittel oder Duftstoffe der Formel II können kombiniert werden mit einer großen Anzahl von Odorisierungsmittelinhaltsstoffen von natürlicher und/oder synthetischer Herkunft, wobei der Bereich der natürlichen Odorisierungsmittel nicht nur leicht flüchtige, sondern auch mittel und nur schwach flüchtige Bestandteile einschließen kann, und die synthetischen Vertreter praktisch alle Klassen von Substanzen einschließen können. Die folgende Liste umfasst Beispiele von bekannten Odorisierungsmitteln, die kombiniert werden können mit den Verbindungen der vorliegenden Erfindung:

[0014] Natürliche Produkte: z.B. reines Baummoos, Basilikumöl, tropische Fruchtole (wie z.B. Bergamottöl, Mandarinenöl), absolutes Mastix, Myrtenöl, Palmarosaöl, Galbanumöl, Patschuliöl, Petitgrainöl, Wermutöl, Lavendelöl, Rosenöl, Jasminöl, Ylang-Ylang-Öl;
 Alkohole: z.B. Farnesol, Geraniol, Linalool, Nerol, Phenylethylalkohol, Rhodinol, Zimtalkohol, (Z)-Hex-3-en-1-ol, Menthol, α -Terpineol;
 Aldehyde: z.B. Citral, α -Hexylzimtaldehyd, Lilial® (Givaudan Roure), Hydroxycitronellal, Methylnonylacetaldehyd, Phenylacetaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin;
 Ketone: z.B. Allylionone, α -Ionon, β -Ionon, Isoraldeine® (Givaudan Roure), Methylionon, Verbenon, Nootkaton, Geranylacetone;
 Ester: z.B. Allylphenoxyacetat, Benzylsalicylat, Cinnamylpropionat, Citronellyacetat, Decylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Dimethylbenzylcarbonylbutyrat, Ethylacetooacetat, cis-3-Hexenylisobutyrat, cis-3-Hexenylsalicylat, Linalylacetat, Methyldihydrojasmonat, Styrylpropionat, Vetiverylacetat, Benzylacetat, Geranylacetate;
 Lactone: z.B. γ -Undecalacton, δ -Decalacton, Pentadecanolid, 12-Oxahexadecanolid;
 Acetate: z.B. Viridin (Phenylacetaldehyddimethylacetate);
 Verschiedene Bestandteile: häufig bei der Parfümherstellung verwendete Bestandteile, wie z.B. Indol, p-Menth-8-thiol-3-on, Methyleugenol, Eugenol, Anethol.

[0015] Die neuen Odorisierungsmittel harmonieren besonders gut mit all den anderen Blumennoten (Mai-glöckchen-, Rosen-, Iris-, Jasmin-, Ylang-Ylang-, Narzissennoten), sowie mit Holz-, Chypre- und tierischen Noten, tabakartige und Patschulikompositionen oder -zusammensetzungen.

[0016] Der prozentuale Anteil, in dem sie verwendet werden in einer Zusammensetzung oder Komposition, kann verschieden sein innerhalb weiter Grenzen, die in einem Bereich liegen von ein paar wenigen Anteilen pro Tausend in Massenartikeln (z.B. Reinigung, Deodorantien) bis zu ein paar wenigen Prozent in alkoholischen Extrakten für die (Fein-) Parfümerie oder Parfümherstellung. In allen Fällen, selbst bei geringen Mengen stellen sie Odorisierungszusammensetzungen bereit mit intensiven Blumennoten und erhöhen das Volumen (Stärke, Verteilungsvermögen) und die Dauerhaftigkeit des Geruchs oder Dufts. Insbesondere die Art und Weise, in der sie die Verteilungsfähigkeit erweitern und die olfaktorische Dauer oder Wirkungsdauer ist beachtlich.

[0017] Es gibt tatsächlich keine Beschränkung hinsichtlich des Typs der Formulierung und der Bestimmung der tatsächlich fertigen oder vollendeten Zeugnisse. Daher kommen Kölnisch Wasser oder Eau de Cologne, Eau de Toilette, Duftwasser oder duftendes Wasser, Parfüm, Creme, Shampoo, Deodorant, Seife, Waschpulver, Haushaltsreiniger, Weichspüler oder Stofferweichungsmittel in Betracht. Die Erfindung wird zur weiteren Veranschaulichung durch die folgenden Beispiele weiter beschrieben.

[0018] Herkömmliche Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind in den Beispielen dargestellt, ohne die Erfindung darauf zu beschränken.

[0019] Alle Verbindungen wurden eindeutig identifiziert durch deren $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und MS-Spektren, die gemessen wurden unter den folgenden Bedingungen:

– IR: Nicolet 510 FT-IR; rein oder unverdünnt; ν in cm^{-1} ,

- $^1\text{H-NMR}$: Bruker DPX-400; bei 250 und 400 MHz; in CDCl_3 , wenn es nicht anderweitig angegeben ist; chemische Verschiebungen (d) in ppm, Tieffeld-bezogen auf TMS; Kupplungskonstanten J in Hz,
- MS und GC/MS: Finnigan MAT 212 (EI, 70eV); Intensitäten (in Klammern) in %, bezogen auf den Basispeak.

[0020] Sie wurden nach einer Blitz- oder Flashchromatographie (Merck Kieselgel 60; 230 bis 400 Mesh) immer gereinigt durch fraktionierende Destillation oder Kolben-zu-Kolben-Destillation, und sie waren olfaktorisch reine, farblose Öle.

Beispiel 1

5-Cyclopentyl-3-methylpent-4-en-1-ol

[0021] Eine Lösung von Ethyl-5-cyclopentyl-3-methylpent-4-enoat (16,8 g; 80 mmol; erhalten gemäß L. Streinz; M. Romanuk; F. Sorm; F. Sehnal, DE 24 44 837 A, Priorität 20.09.1973) in Diethylether (30 ml) wurde tropfenweise zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (3,0 g; 80 mmol) in dem gleichen Lösungsmittel (110 ml) gegeben, und die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss 1 h lang gerührt. Wasser (3,5 ml), dann 15% NaOH-Lösung und wieder Wasser (3,5 ml) wurden zugegeben, das Kristallisat oder Präzipitat abfiltriert und mit MTBE (30 ml) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden gewaschen mit 1 N HCl (200 ml) und Salzlösung (3×100 ml), getrocknet (MgSO_4), im Vakuum konzentriert und destilliert (79 bis 82°C/9,33 Pa (0,07 Torr)), um 7,8 g (59% Ausbeute) an 5-Cyclopentyl-3-methylpent-4-en-1-ol zu ergeben.

IR: 3329, 2953, 2869, 1453, 1373, 1052, 999, 969.

$^1\text{H-NMR}$: 0,98 (d, J = 6,7, 3H), 1,16 bis 1,40 (m, 2H), 1,46 bis 1,82 (m, 9H), 2,12 bis 2,28 (m, 1H), 2,26 bis 2,47 (m, 1H), 3,64 (t, J = 6,6, 2H), 5,25 (dd, J = 15,3, 7,3, 1H), 5,41 (dd, J = 15,3, 7,0, 1H).

MS: 168 (1,3, M^+), 150 (3), 135 (8), 121 (9), 108 (8), 107 (9), 95 (64), 93 (31), 82 (63), 81 (93), 79 (40), 69 (35), 67 (100), 55 (59), 41 (57).

Duft: Blumig, fruchtig, Limone/Citrus, sehr stark und dauerhaft.

Beispiel 2

5-Cyclopentyl-3-methylpent-4-enal

[0022] Diisobutylaluminiumhydrid (95 ml einer 1,0 M Lösung in Hexan) wurde in eine Hexan (200 ml) Lösung von Ethyl-5-cyclopentyl-3-methylpent-4-enoat (verwendet in Beispiel 1; 20,0 g; 95 mmol) bei –65°C gegeben. Nach 3 h Rühren bei der gleichen Temperatur, wurde Ethanol (3 ml) zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde in eine eiskalte NH_4Cl -Lösung (200 ml) gegossen und mit 2 N HCl (100 ml) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Salzlösung (3×200 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO_4), im Vakuum konzentriert und durch Flash-Chromatographie (Hexan/MTBE 15:1) gereinigt, um 10,9 g (69% Ausbeute) an 5-Cyclopentyl-3-methylpent-4-enal zu ergeben.

IR: 2954, 2870, 2716, 1727, 1453, 1375, 970.

$^1\text{H-NMR}$: 1,06 (d, J = 7,0, 3H), 1,12 bis 1,36 (m, 2H), 1,44 bis 1,83 (m, 6H), 2,25 bis 2,49 (m, 3H), 2,61 bis 2,81 (m, J = 6,7, 1H), 5,32 (dd, J = 15,4, 6,1, 1H), 5,44 (dd, J = 15,4, 6,4, 1H), 9,71 (t, J = 2,3, 1H).

MS: 166 (1,5, M^+), 151 (3), 148 (3), 122 (61), 107 (15), 98 (43), 97 (57), 95 (44), 93 (64), 81 (63), 80 (36), 79 (47), 69 (47), 67 (100), 55 (71), 41 (88), 39 (41).

Duft: Aldehydisch, Citrus, Geranium.

Beispiel 3

5-Cyclopentyl-3-methylpent-4-en-1-ylacetat

[0023] Acetylchlorid (1,7 g; 22 mmol) wurde zu einer gekühlten Lösung von 5-Cyclopentyl-3-methylpent-4-en-1-ol (erhalten in Beispiel 1; 2,6 g; 15 mmol), Pyridin (2,4 g; 30 mmol) und DMAP (0,13 g; 0,1 mmol) in Cyclohexan (65 ml) gegeben. Nach einem Rühren von 3 h bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung in 1N HCl (130 ml) und MTBE (65 ml) gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, nacheinander gewaschen mit 1N HCl (130 ml), Natriumbicarbonatlösung (100 ml) und Salzlösung (2×100 ml) und wie in Beispiel 1 behandelt (Destillation bei 120°C/106,66 Pa (0,8 Torr)), um 3,05 g (94% Ausbeute) an 5-Cyclopentyl-3-methylpent-4-en-1-ylacetat zu ergeben.

IR: 2954, 2869, 1743, 1454, 1366, 1238, 1048, 970.

$^1\text{H-NMR}$: 0,99 (d, J = 6,7, 3H), 1,13 bis 1,34 (m, 2H), 1,44 bis 1,83 (m, 8H), 2,04 (s, 3H), 2,08 bis 2,30 (m, J = 7,0, 1H), 2,26 bis 2,47 (m, 1H), 4,05 (t, J = 6,8, 2H), 5,20 (dd, J = 15,4, 7,3, 1H), 5,37 (dd, J = 15,4, 7,0, 1H).

MS: 195 (0,1, M⁺ – CH₃), 150 (10), 135 (13), 121 (18), 108 (13), 107 (11), 95 (18), 93 (29), 82 (22), 81 (100), 80 (23), 79 (25), 67 (43), 55 (28), 41 (27).

Duft: Fruchtig, Birne, Ananas, blumig.

Beispiel 4

5-Cyclopentyl-3-methylpentan-1-ol

[0024] Ethyl-5-cyclopentyl-3-methylpent-4-enoat von Beispiel 1 (22,4 g; 0,11 mol) wurde über 5% Pd/C in Ethanol (220 ml) bei Raumtemperatur und unter atmosphärischem Druck hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft, und der Rückstand destilliert (59°C/10,67 Pa (0,08 Torr)), um 19,5 g (92% Ausbeute) an 5-Cyclopentyl-3-methylpentanoat zu ergeben, das reduziert wurde mit Lithiumaluminimumhydrid, wie in Beispiel 1, um 5-Cyclopentyl-3-methylpentan-1-ol in 76,5% Ausbeute zu ergeben.

IR: 3331, 2949, 2867, 1454, 1377, 1059, 1010.

¹H-NMR: 0,89 (d, J = 6,4, 3H), 0,97 bis 1,84 (m, 17H), 3,68 (m, 2H).

MS: 152 (0,4, M⁺ – H₂O), 137 (11), 124 (21), 123 (16), 110 (12), 109 (14), 95 (85), 82 (100), 71 (28), 69 (72), 67 (77), 55 (77), 41 (51).

Duft: Sehr stark, rosig, Geranium, holzig.

Beispiel 5

5-Cyclopentyl-3-methylpentannitril

a) 5-Cyclopentyl-3-methylpentanaloxim

[0025] Eine wässrige (7 ml) Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (3,9 g; 56 mmol) wurde zu einer ethanischen Lösung (20 ml) von 5-Cyclopentyl-3-methylpentanal (8,0 g; 47 mmol), erhalten aus Ethyl-5-cyclopentyl-3-methylpentanoat aus Beispiel 4 durch eine Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid gemäß Beispiel 2 (73% Ausbeute), gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 50°C erwärmt und mit einer Lösung von Natriumhydroxid (2,7 g; 67 mmol) in Wasser (5 ml) gegeben. Nach 2 h Röhren bei Raumtemperatur, wurde Eis (25 g) zugegeben, und die Mischung wurde mit Kohlendioxid (fest) gesättigt. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet (MgSO₄), im Vakuum konzentriert und durch Flash-Chromatographie (MTBE/Hexan 1:4) gereinigt, um 5,8 g (67% Ausbeute) an 5-Cyclopentyl-3-methylpentanaloxim zu ergeben.

b) 5-Cyclopentyl-3-methylpentannitril

[0026] 5-Cyclopentyl-3-methylpentanaloxim (3,7 g; 20 mmol) und Essigsäureanhydrid (4,5 g; 40 mmol) wurden während 1,5 h bei 110°C erwärmt, in Eisswasser (100 ml) gegossen und mit MTBE (150 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Salzlösung (4 × 150 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO₄), im Vakuum konzentriert und durch Flash-Chromatographie (MTBE/Hexan 1:15) gereinigt, um 1,9 g (57% Ausbeute) an 5-Cyclopentyl-3-methylpentannitril zu ergeben.

IR: 2950, 2866, 2246, 1457, 1425, 1384.

¹H-NMR: 1,06 (d, J = 6,7, 3H), 1,25 bis 1,91 (m, 14H), 2,22 (dd, J = 16,7, 6,3, 1H), 2,33 (dd, J = 16,7, 6,0, 1H).

MS: 165 (0,5, M⁺), 164 (5), 150 (12), 136 (23), 124 (100), 122 (26), 109 (14), 97 (27), 94 (19), 83 (14), 82 (15), 69 (48), 68 (45), 55 (66), 41 (88).

Duft: Citrus, Geranitriol, Pfirsich, rosig.

Beispiel 6

4-Cyclopentylpentan-1-ol

a) 4-Cyclopentylpentansäure

[0027] 4-Cyclopenta-2,4-dienylidenpentansäure (25 g; 0,15 mol; erhalten gemäß J.W. Coe, M.G. Vetelino, D.S. Kemp, Tetrahedron Lett., 1994, 35, 6627.) in Ethylacetat (270 ml) wurde wie in Beispiel 4 hydriert, um 23,6 g (92% Ausbeute) an roher 4-Cyclopentylpentansäure, die im nächsten Schritt ohne weitere Reinigung verwendet wurde, zu ergeben.

b) 4-Cyclopentylpentan-1-ol

[0028] Eine Lösung von 4-Cyclopentylpentansäure (16 g; 94 mmol) in Diethylether (30 ml) und THF (30 ml) wurde innerhalb von 20 min zu Lithiumaluminiumhydrid (3,6 g; 94 mmol), das in dem gleichen Lösungsmittel (100 ml) suspendiert war, gegeben. Nach 2 h unter Rückfluss wurde die Reaktionsmischung mit einem Eisbad gekühlt und schrittweise gequencht oder gelöscht mit Wasser (4 ml), 15% Natriumhydroxid (12 ml) und wieder Wasser (4 ml). Der weiße Feststoff wurde abfiltriert, und die Mischung mit MTBE (300 ml) verdünnt, mit 1N HCl (300 ml), Natriumbicarbonatlösung (300 ml) und Salzlösung (2 × 300 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO_4), im Vakuum konzentriert und destilliert ($59^\circ\text{C}/10 \text{ Pa}$ (0,075 Torr)), um 8,7 g (59% Ausbeute) an 4-Cyclopentylpentan-1-ol zu ergeben.

IR: 3329, 2950, 2867, 1451, 1377, 1056, 894.

$^1\text{H-NMR}$: 0,88 (d, $J = 6,4$, 3H), 1,0 bis 1,81 (m, 15H), 3,62 (m, 2H).

MS: 138 (3, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 123 (3), 110 (42), 109 (14), 97 (58), 96 (40), 95 (35), 87 (24), 81 (27), 68 (38), 67 (51), 55 (60), 41 (43).

Duft: Blumig, holzig, Citrus, metallisch.

Beispiel 7

4-Cyclopentylpent-1-ylpropanoat

[0029] 4-Cyclopentylpentan-1-ol (4,0 g; 23 mmol) wurde mit Propionylchlorid (3,1 g, 34 mmol) gemäß Beispiel 3 verestert, um 4,4 g (84,5% Ausbeute) an 4-Cyclopentylpent-1-ylpropanoat zu ergeben.

IR: 2951, 2868, 1743, 1456, 1366, 1239, 1048.

$^1\text{H-NMR}$: 0,87 (d, $J = 6,4$, 3H), 1,00 bis 1,87 (m, 14H), 1,14 (t, $J = 7,5$, 3H), 2,32 (q, $J = 7,6$, 2H), 4,05 (t, $J = 6,6$, 2H).

MS: 226 (0,01, M^+), 197 (4), 152 (10), 137 (12), 124 (17), 123 (18), 110 (22), 96 (32), 95 (88), 83 (50), 82 (100), 81 (42), 75 (40), 69 (44), 67 (59), 57 (67), 55 (53), 41 (32).

Duft: Orange, fruchtig, nach Ozon, blumig.

Beispiel 8

Ethyl-4-cyclopentylpentanoat

[0030] 1,1'-Carbonyldiimidazol (101 g; 0,62 mmol) wurde portionsweise zu 4-Cyclopentylpentansäure (100 g; 0,58 mol) in THF (500 ml) gegeben. Nachdem die Gasbildung beendet war, wurde die Reaktionsmischung mit Natriumethylatlösung hergestellt aus Natrium (0,3 g; 13 mmol) und Ethanol (500 ml) umgesetzt, 2,5 h lang bei Raumtemperatur gerührt, und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde in Ether (300 ml) gelöst, nacheinander gewaschen mit Wasser (300 ml), 1N NaOH (300 ml) und 1N HCl (300 ml), getrocknet (MgSO_4), im Vakuum konzentriert und über einer 10 cm Vigreux-Säule destilliert ($66^\circ\text{C}/10,67 \text{ Pa}$ (0,08 Torr)), um 59,4 g (52% Ausbeute) an Ethyl-4-cyclopentylpentanoat zu ergeben.

IR: 2953, 2869, 1738, 1451, 1376, 1253, 1181, 1104, 1037, 939.

$^1\text{H-NMR}$: 0,87 (d, $J = 6,4$, 3H), 1,26 (t, $J = 7,2$, 3H), 1,01 bis 1,91 (m, 12H), 2,23 (ddd, $J = 15,3$, 8,8, 6,4, 1H), 2,37 (ddd, $J = 15,3$, 9,8, 5,5, 1H), 4,12 (q, $J = 7,1$, 2H).

MS: 183 (0,1, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 153 (3), 141 (16), 135 (32), 129 (23), 111 (65), 110 (31), 101 (98), 88 (85), 69 (49), 67 (36), 55 (100), 41 (67).

Duft: Grün, fruchtig (Ananas), blumig (rosig).

Beispiel 9

4-Cyclopentylpentanal

[0031] Ethyl-4-cyclopentylpentanoat wurde reduziert zu 4-Cyclopentylpentanal mit Diisobutylaluminiumhydrid wie in Beispiel 2 (68% Ausbeute).

IR: 2952, 2868, 2714, 1727, 1450, 1411, 1379, 1012.

$^1\text{H-NMR}$: 0,88 (d, $J = 6,4$, 3H), 1,01 bis 1,91 (m, 12H), 2,29 bis 2,57 (m, 2H), 9,77 (t, $J = 2,0$, 1H).

MS: 154 (4, M^+), 139 (10), 136 (18), 121 (19), 110 (77), 97 (44), 95 (53), 85 (36), 81 (35), 69 (62), 68 (76), 67 (100), 55 (76), 41 (60).

Duft: Aldehydisch, Melone, Mandarine, grüner Efeu, blumig.

Beispiel 10

4-Cyclopentylpentannitril

[0032] 4-Cyclopentylpentanal wurde in 4-Cyclopentylpentannitril wie in Beispiel 5 (56% Ausbeute) überführt.
IR: 2953, 2869, 2246, 1450, 1428, 1381.

$^1\text{H-NMR}$: 0,91 (d, J = 6,1, 3H), 1,04 bis 1,26 (m, 2H), 1,36 bis 1,93 (m, 10H), 2,21 bis 2,49 (m, 2H).

MS: 151 (0,1, M $^+$), 150 (0,5), 136 (4), 123 (3), 110 (45), 109 (43), 97 (11), 83 (18), 69 (63), 68 (19), 67 (21), 55 (83), 41 (100).

Duft: Nach Limonen, blumig, grün, Kümmel.

Beispiel 11

5-Cyclopentylhexannitril

a) 5-(Cyclopenta-2,4-dienyliden)hexannitril

[0033] Pyrrolidin (18,5 g; 0,26 mol) wurde zu einer Lösung von Cyclopentadien (10,8 g; 0,16 mol; frisch zubereitet durch Spaltung von Dicyclopentadien) und 5-Oxohexannitril (15,4 g; 0,13 mol) in Methanol (175 ml) bei 0°C gegeben. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wurde die Reaktionsmischung in eiskaltes 2N HCl (500 ml) gegossen, mit Natriumchlorid gesättigt und mit MTBE (400 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Salzlösung (3 × 300 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO_4) im Vakuum konzentriert und im nächsten Schritt ohne weitere Reinigung verwendet.

b) 5-Cyclopentylhexannitril

[0034] Eine Hydrierung wie in Beispiel 4 ergab 5-Cyclopentylhexannitril.

IR: 2952, 2868, 2245, 1458, 1427, 1378.

$^1\text{H-NMR}$: 0,88 (d, J = 6,1, 3H), 1,01 bis 1,86 (m, 14H), 2,28 bis 2,37 (m, 2H).

MS: 165 (2, M $^+$), 164 (12), 150 (25), 136 (17), 124 (67), 122 (39), 98 (61), 97 (100), 96 (47), 82 (34), 69 (80), 68 (38), 67 (25), 55 (71), 41 (49).

Duft: Blumig, Iris, würzig, pulverig, Kümmel.

Beispiel 12

5-Cyclopentylhexan-2-on

[0035] 4-Cyclopentylpentansäure (3,4 g, 20 mmol), hergestellt in Beispiel 6) in Diethylether (90 ml) wurde bei 0°C zu 1,6 M Diethyletherlösung von Methylolithium (25 ml; 40 mmol) gegeben und mit dem gleichen Lösungsmittel (75 ml) verdünnt. Nach 3,5 h Rühren bei 5°C wurde Wasser (100 ml) zugegeben, und die abgetrennte organische Phase wurde mit Salzlösung (3 × 400 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO_4), im Vakuum konzentriert und von Kolben zu Kolben destilliert (125°C/26,66 Pa (0,2 Torr)), um 1,8 g (53,5 % Ausbeute) an 5-Cyclopentylhexan-2-on zu ergeben.

IR: 2952, 2868, 1718, 1450, 1412, 1357, 1162.

$^1\text{H-NMR}$: 0,86 (d, J = 6,1, 3H), 1,02 bis 1,85 (m, 12H), 2,15 (s, 3H), 2,28 bis 2,57 (m, 2H).

MS: 168 (5, M $^+$), 150 (12), 135 (21), 121 (96), 111 (79), 110 (70), 108 (46), 81 (27), 71 (46), 69 (58), 67 (58), 58 (55), 55 (57), 43 (100), 41 (35).

Duft: Fruchtig, Lavendel, Iris, lactonisch, Ananas.

Beispiel 13

5-Cyclopentylidenhexannitril und 5-(Cyclopent-1-enyl)hexannitril

a) 5-,Cyclopentyl-5-hydroxyhexannitril

[0036] 5-Oxohexannitril (11,1 g; 0,10 mmol) wurde bei 20°C zu einer Suspension von wasserfreiem Cer(III)-chlorid (30 g; 0,12 mol) in THF (250 ml) gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde Cyclopentylmagnesiumchlorid (60 ml einer 2,0 M Lösung in Diethylether; 0,12 mol) tropfenweise bei 5°C zugegeben, und Rühren wurde für mehr als 0,5 h bei der gleichen Temperatur fortgesetzt. 2N HCl (60 ml) wurde zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde mit MTBE (2 × 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen wurden gewaschen mit 2N HCl (100 ml) und Salzlösung (2×100 ml), getrocknet (MgSO_4) und im Vakuum konzentriert, um 13 g des rohen (83% GC rein; 60% Ausbeute) 5-Cyclopentyl-5-hydroxyhexannitril zu erhalten, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe oder in dem nächsten Schritt verwendet wurde.

b) 5-Cyclopentylidenhexannitril und 5-(Cyclopent-1-enyl)hexannitril

[0037] Rohes 5-Cyclopentyl-5-hydroxyhexannitril (18 g; 0,1 mol) wurde in eine Lösung von Schwefelsäure (15 ml) in Essigsäure (150 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 5°C 1 h lang gerührt, dann in Eis (100 g) gegossen, mit MTBE (100 ml) verdünnt, mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung (5×300 ml) und Salzlösung (2×300 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO_4), im Vakuum konzentriert und von Kolben zu Kolben destilliert, um 2,1 g (13% Ausbeute) an 5-Cyclopentylidenhexannitril und 5-(Cyclopent-1-enyl)hexannitrilmischung (GC: 43 + 57%) zu erhalten.

IR: 2953, 2867, 2245, 1457, 1433, 1377.

$^1\text{H-NMR}$: 1,03 (d, $J = 6,7, 1,5\text{H}$), 1,41 bis 1,66 (m, 4H), 1,60 (s, 1,5H), 1,75 (m, $J = 7,3, 1\text{H}$), 1,84 (m, $J = 7,4, 1\text{H}$), 2,11 bis 2,38 (m, 7,5H), 5,36 (m, 0,5H).

MS (Hauptprodukt): 163 (26, M^+), 148 (62), 135 (20), 134 (23), 120 (32), 107 (66), 95 (77), 91 (24), 79 (32), 77 (25), 67 (100), 55 (29), 41 (42);

MS (Nebenprodukt): 163 (13, M^+), 163 (6), 148 (28), 135 (18), 134 (12), 120 (38), 107 (31), 95 (100), 91 (18), 79 (24), 77 (20), 67 (93), 55 (20), 41 (33).

Duft: Kümmel, Iris, würzig, blumig, stärker als 5-Cyclopentylhexannitril.

Beispiel 14

5-Cyclopentylhexanal

[0038] Diisobutylaluminiumhydrid (60 ml einer 1,0 M Lösung in Hexan) wurde bei -65°C zu einer Hexan (50 ml) Lösung von 5-Cyclopentylhexannitril (5,0 g; 30 mmol; aus Beispiel 11) gegeben. Nach einem Röhren während 0,5 h bei -70°C und 3 h bei Raumtemperatur wurde Methanol (1,8 ml) zugegeben, und das Röhren wurde 20 min lang fortgesetzt. 10% N_2SO_4 (48 ml) wurde zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde mit MTBE (150 ml) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung (300 ml) und Salzlösung (3×300 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO_4), im Vakuum konzentriert und von Kolben zu Kolben destilliert ($100^\circ\text{C}/26,66$ Pa (0,2 Torr)), um 2,6 g (51,5% Ausbeute) an 5-Cyclopentylhexanal zu ergeben.

IR: 2950, 2867, 2715, 1727, 1452, 1410, 1377.

$^1\text{H-NMR}$: 0,90 (d, $J = 6,4, 3\text{H}$), 1,01 bis 1,91 (m, 14H), 2,35 bis 2,46 (m, 2H), 9,77 (t, $J = 1,8, 1\text{H}$).

MS: 168 (19, M^+), 150 (1), 135 (27), 121 (19), 109 (29), 97 (57), 96 (100), 95 (34), 81 (65), 69 (50), 68 (43), 67 (56), 55 (98), 41 (48).

Duft: Aldehydisch, grün, frisch, nach Limonen, linear.

Beispiel 15

5-Cyclopentylhexan-1-ol

[0039] 5-Cyclopentylhexanal (4,2 g; 25 mmol) in Ethanol (40 ml) wurde zu Natriumborhydrid (1,2 g; 32 mmol) suspendiert in dem gleichen Lösungsmittel (50 ml) bei 10°C gegeben, und die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 2 h lang gerührt. 1N HCl (50 ml) wurde tropfenweise bei 0°C zugegeben. Die Mischung wurde mit MTBE (150 ml) verdünnt, die organische Phase abgetrennt, mit Salzlösung (3×250 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO_4), im Vakuum konzentriert und von Kolben zu Kolben destilliert ($125^\circ\text{C}/26,66$ Pa (0,2 Torr)), um 3,4 g (80% Ausbeute) an 5-Cyclopentylhexan-1-ol zu ergeben.

IR: 3326, 2949, 2865, 1452, 1376, 1059. $^1\text{H-NMR}$: 0,86 (d, $J = 6,4, 3\text{H}$), 1,01 bis 1,82 (m, 17H), 3,63 (t, $J = 6,5, 2\text{H}$).

MS: 152 (0,7, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 137 (3), 123 (4), 110 (14), 109 (18), 101 (14), 97 (72), 96 (49), 95 (28), 83 (80), 82 (53), 69 (33), 68 (33), 67 (47), 55 (100), 41 (35).

Duft: Blumig, süß, fruchtig, Himbeere, pulverig, rosig.

Beispiel 16

5-(2-Methylcyclopent-1-enyl)pentan-1-ol und 5-(5-Methylcyclopent-1-enyl)pentan-1-ol

[0040] 1,4-Dibrompentan (76 g; 0,33 mol) gelöst in THF (450 ml) wurden unter Rückfluss innerhalb von 70 min zugegeben zu Magnesiumspänen (15, 8 g; 0,66 mol) in THF (50 ml). Die Mischung wurde 90 min lang

refluxiert, auf Raumtemperatur gekühlt und mit THF (250 ml) verdünnt. Diese Lösung wurde innerhalb von 160 min zu Caprolacton (37,6 g; 0,33 mol) gelöst in THF (400 ml) gegeben, wobei die Temperatur bei 5°C gehalten wurde. Nach weiterem Rühren über einen Zeitraum von 90 min ohne Kühlung wurde die Mischung in Eiswasser (1,2 l) gegossen, auf pH 2 (HCl) angesäuert und mit MTBE (2 × 600 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser (4 × 800 ml) gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4), im Vakuum konzentriert und über KHSO_4 (1,3 g) destilliert (2,67 Pa (0,02 Torr)), um 23 g eines Öls zu ergeben, das weiter gereinigt wurde durch Flash-Chromatographie (MTBE/Hexan 1:5), um 4,8 g (9% Ausbeute) einer Mischung der zwei Isomeren zu ergeben.

IR: 3334, 2930, 2856, 1456, 1379, 1072, 1052.

$^1\text{H-NMR}$: 0,99 (d, $J = 8$, ca. 0,85H), 1,23 bis 1,50 (m, ca. 5H), 1,52 bis 1,69 (m, ca. 5H), 1,72 bis 1,79 (m, 1H), 1,91 bis 2,32 (m, 5H), 3,58 bis 3,66 (m, 2H), 5,29 (bs, ca. 0,3H).

MS: 168 (18, M^+), 81 (1), 95 (2), 67 (3), 55 (4), 41 (5), 107 (6), 135 (7), 121 (8).

Duft: Blumig, rosig, fruchtig (Melone), marin.

Beispiel 17

4-(Cyclopent-1-enyl)butan-1-ol und 4-Cyclopentylidenbutan-1-ol

[0041] 1,4-Dibrombutan (64,8 g; 0,3 mol), gelöst in THF (300 ml), wurde innerhalb von 45 min zu Magnesium (14,6 g; 0,6 mol) in das gleiche Lösungsmittel (35 ml) gegeben. Nach 3 h Röhren unter Rückfluss wurde die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt, mit THF (30 ml) verdünnt und innerhalb von 30 min zu δ -Valerolacton (30 g; 0,3 mol), gelöst in THF (450 ml), gegeben, wobei die Temperatur bei 10°C gehalten wurde. Nach 2 h Röhren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser (500 ml) gegossen, auf pH 2 (10% HCl) angesäuert und mit MTBE (3 × 200 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser (3 × 500 ml) gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4), im Vakuum konzentriert und über KHSO_4 (0,5 g) destilliert (13,33 Pa (0,1 Torr)), um 10,5 g eines Öls zu erhalten, das nach Flash-Chromatographie (MTBE/Hexan 1:5) 3,4 g (8% Ausbeute) der zwei Isomeren ergab.

IR: 3334, 2934, 2844, 1652, 1436, 1056, 1032.

$^1\text{H-NMR}$: 1,46 bis 1,69 (m ca. 4,5H), 1,8 bis 1,89 (m, ca. 1,5H), 2,0 bis 2,12 (m, 2H), 2,14 bis 2,32 (m, 4H), 2,78 (bm, 1H), 3,61 (t, $J = 7,2\text{Hz}$), 5,24 (m, ca. 0,25H), 5,33 (t, $J = 1$, ca. 0,75H).

MS: 140 (19, M^+), 79 (1), 67 (2), 93 (3), 41 (4), 53 (5), 31 (6), 107 (7), 122 (8).

Duft: Rosig, aldehydisch, grün.

Beispiel 18

6-Cyclopentyl-3-methylhexan-3-ol

a) 1-Ethenylcyclopentanol

[0042] Eine Lösung von Vinylbromid (146,6 g; 1,37 mol) in 250 ml THF wurde während 4 h zu einer Mischung von feinen Magnesiumspänen (33,3 g; 1,37 mol) sowie einem Kristall Iod in 150 ml THF bei $t < 50^\circ\text{C}$ gegeben. Die erhaltene dunkelgraue Mischung wurde 1 h lang gerührt, mit einer Lösung von Cyclopentanon (104,8 g; 1,25 mol) in 100 ml THF bei 35°C bis 45°C behandelt, und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine gesättigte NH_4Cl -Lösung (1 l) wurde bei $\sim 0^\circ\text{C}$ zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde auf pH –6 bis 7 angesäuert mit 2N HCl. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Salzlösung (3 × 100 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum konzentriert. Destillation unter Verwendung einer Widmer-Säule ($32^\circ\text{C}/8\text{ Pa}$ (0,06 Torr)) ergab als Ausbeute 67,6 g (48% Ausbeute) an 1-Ethenylcyclopentanol.

b) 5-Cyclopentylidenpentan-2-on

[0043] Ein 600 ml Autoklav, der 1-Ethenylcyclopentanol (172,0 g; 1,54 mol), Isopropenylmethylether (218,8 g; 3,04 mol), Triethylamin (1,65 ml) und 85% H_3PO_4 (0,72 ml) enthielt, wurde mit N_2 bei 2 bar unter Druck gesetzt und bis zu 125°C erwärmt. Eine Zunahme des Drucks auf 7 bar wurde beobachtet. Nach 14 h Röhren, wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt. Die Mischung wurde aufgenommen in MTBE (1,5 l), mit H_2O (4 × 25 ml) gewaschen, bis zu einem neutralen pH, getrocknet (MgSO_4) und konzentriert. Eine Destillation ($61^\circ\text{C}/13,33\text{ Pa}$ (0,1 Torr)) ergab als Ausbeute 161,3 g (69% Ausbeute) an 5-Cyclopentylidenpentan-2-on.

c) 6-Cyclopentyliden-3-methylhex-1-in-3-ol

[0044] Acetylen wurde 50 min lang durch eine Lösung von tBuOK (33,8 g; 0,30 mol) in THF (240 ml) gepert oder gesprudelt, abgekühlt auf 0°C. Die erhaltene beige Suspension wurde behandelt mit 5-Cyclopentyliden-pentan-2-on (41,7 g; 0,27 mol), das tropfenweise 15 min lang bei 0°C zugegeben wurde. Die erhaltene Mischung wurde vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt und mit gesättigter NH₄Cl (180 ml) gequenstet oder gelöscht. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und extrahiert mit MTBE (2 × 120 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden gewaschen mit H₂O (240 ml), Salzlösung (100 ml), getrocknet über MgSO₄ und im Vakuum konzentriert. Destillation (69°C bis 71 °C/12 Pa (0,09 Torr)) ergaben 38,95 g (81 % Ausbeute) an 6-Cyclopentyliden-3-methylhex-1-in-3-ol.

d) 6-Cyclopentyl-3-methylhexan-3-ol

[0045] Hydrierung von 6-Cyclopentyliden-3-methylhex-1-in-3-ol (5,0 g, 28 mmol) unter Standardbedingungen: H₂ 1 atm, Raumtemperatur, über 5% Pd/C (0,57 g) in EtOH (30 ml) ergaben nach Destillation (56°C/8 Pa (0,06 Torr)) 4,57 g (89% Ausbeute) an 6-Cyclopentyl-3-methylhexan-3-ol.

IR (rein/unverdünnt): 3378, 2942, 2866.

¹H-NMR: 0,89 (t, J = 7,5 Hz, 3H), 1,00 bis 1,13 (m, 2H), 1,14 (s, 3H), 1,48 (q, J = 7,5 Hz, 2H), 1,24 bis 1,65 (m, 11H), 1,69 bis 1,84 (m, 3H).

MS: 169 (2, M⁺ – CH₃), 155 (6), 137 (8), 95 (32), 81 (23), 73 (100), 67 (14), 55 (32), 43 (18), 41 (18).

Duft: Blumig (Rosenholz), fruchtig (Aprikose), nach Limonen, Neroli oder Orangenblüten oder Pomeranzenblüten.

Beispiel 19

5-(Cyclopent-1-enyl)-2-methylpentan-2-ol

a) 5-(Cyclopent-1-enyl)-2-pentanon

[0046] Eine Mischung von 5-Cyclopentyliden-2-pentanon (9,92 g; 65 mmol) und p-TsOH (100 mg; 0,53 mmol) in Toluol (150 ml) wurde 8 h lang bei 90°C erwärmt, dann abgekühlt auf Raumtemperatur, verdünnt mit MTBE (100 ml), gewaschen mit gesättigter NaHCO₃ (50 ml), H₂O (50 ml), Salzlösung (50 ml), getrocknet über MgSO₄ und im Vakuum konzentriert. Eine Destillation bei vermindertem Druck (48°C/8,67 Pa (0,065 Torr)) ergaben als Ausbeute 7,13 g an 5-(Cyclopent-1-enyl)-2-pentanon (Reinheit ~80%), weiter gereinigt durch Flash-Chromatographie, um 6,1 g (61% Ausbeute) an 89% reinem Produkt, das 11 % an 5-Cyclopentyliden-2-pentanon enthielt, zu ergeben.

b) 5-(Cyclopent-1-enyl)-2-methylpentan-2-ol

[0047] 5-(Cyclopent-1-enyl)-2-pentanon (5,95 g; 39 mmol) in Ethylether (6 ml) wurde tropfenweise zu einer 3 M Lösung von Methylmagnesiumbromid in dem gleichen Lösungsmittel (17 ml; 51 mmol) während 15 min gegeben. Nach 2 h unter Rückfluss wurde die Mischung auf Raumtemperatur gekühlt, in Eis (20 g) gegossen, mit 5N HCl (20 ml) angesäuert und mit MTBE (60 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und wieder mit MTBE (2 × 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden gewaschen mit gesättigter NaHCO₃ (80 ml), H₂O (80 ml), Salzlösung (80 ml), über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum konzentriert. Eine Kolben zu Kolben Destillation (80°C/8 Pa (0,06 Torr)) ergab als quantitative Ausbeute 5,84 g an 5-(Cyclopent-1-enyl)-2-methylpentan-2-ol, das 11% an 5-Cyclopentyliden-2-methylpentan-2-ol enthielt.

IR: 3364, 2967, 2939, 2867, 2844, 1468, 1377, 1296, 1195, 1149, 1047, 910, 772.

¹H-NMR: 1,21 (s, 6H), 1,41 bis 1,56 (m, 4H), 1,80 bis 1,90 (m, 2H), 2,02 bis 2,11 (m, 2H), 2,18 bis 2,26 (m, 2H), 2,26 bis 2,33 (m, 2H), 5,31 bis 5,35 (m, 1 H).

MS: 168 (0,5, M⁺), 150 (28), 135 (50), 95 (25), 94 (100), 93 (16), 81 (12), 80 (14), 79 (91), 69 (22), 67 (22), 59 (34), 43 (10), 41 (12).

Duft: Blumig (rosig, Geranium), fruchtig (Pflaume), grob.

Beispiel 20

5-Cyclopentylpentan-2-ol

a) 5-Cyclopentylpentan-2-on

[0048] Die Hydrierung von 5-Cyclopentylidenpentan-2-on, hergestellt in Beispiel 18b (30,4 g; 0,2 mol) unter Standardbedingungen (siehe Beispiel 19d) ergab nach Destillation (61°C bis 67°C/13,33 Pa (0,1 Torr)) 25,8 g (84% Ausbeute) an 5-Cyclopentylpentan-2-on.

b) 5-Cyclopentylpentan-2-ol

[0049] NaBH_4 (3,15 g; 83 mmol) wurde portionsweise zu einer Lösung von 5-Cyclopentylpentan-2-on (16,0 g; 104 mmol) in MeOH (125 ml) bei 0°C gegeben. Die Mischung wurde bei 0°C 1 h lang, dann 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Wasser (100 ml) wurde vorsichtig zugegeben, und die Mischung mit MTBE (3×250 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, gewaschen mit Salzlösung (3×50 ml), über MgSO_4 getrocknet, im Vakuum konzentriert und destilliert (52°C bis 56°C/6 Pa (0,045 Torr)), um 14,5 g (90% Ausbeute) an 5-Cyclopentylpentan-2-ol zu ergeben.

IR: 3347, 2947, 2861, 1453, 1374, 1308, 1116, 1077, 942.

$^1\text{H-NMR}$: 1,00 bis 1,12 (m, 2H), 1,18 (d, $J = 6,0$, 3H), 1,23 bis 1,38 (m, 3H), 1,38 bis 1,64 (m, 7H), 1,67 (bs, 1H), 1,70 bis 1,80 (m, 3H), 3,73 bis 3,85 (m, 1H).

MS: 141 (6, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 123 (18), 111 (16), 110 (22), 96 (52), 95 (48), 83 (28), 82 (70), 81 (60), 69 (42), 68 (36), 67 (84), 58 (12), 55 (34), 45 (100), 43 (16), 41 (35), 39 (12).

Duft: Blumig (Tuberose), Maiglöckchen, Kokosnuss, Sellerie.

Beispiel 21

5-Cyclopentyliden-2-methylpentan-2-ol

[0050] 5-Cyclopentyliden-2-pantanone (13,4 g; 88 mmol) in Ether (13 ml) wurde tropfenweise während 30 min zu einer 3 M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Ether (38 ml; 114 mmol) gegeben. Nach Zugabe von mehr Ether (25 ml) wurde die Mischung unter Rückfluss 2 h lang erwärmt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt, in Eis (40 g) gegossen, mit 5N HCl (50 ml) angesäuert und mit MTBE (130 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit MTBE (2×130 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHCO_3 (2×130 ml), Wasser (130 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum konzentriert. Eine Destillation (52°C bis 55°C/8 Pa (0,06 Torr)) ergab als Ausbeute 11,24 g (76% Ausbeute) an 5-Cyclopentyliden-2-methylpentan-2-ol.

IR: 3366, 2959, 2867, 1451, 1377, 1218, 1147, 910.

$^1\text{H-NMR}$: 1,21 (s, 6H), 1,48 bis 1,70 (m, 6H), 2,00 bis 2,09 (m, 2H), 2,15 bis 2,24 (m, 4H), 5,20 bis 5,28 (m, 1H).

MS: 168 (0,5, M^+), 150 (65), 135 (100), 121 (12), 107 (26), 95 (46), 94 (68), 93 (32), 82 (30), 81 (13), 80 (10), 79 (63), 67 (40), 59 (42), 55 (10), 43 (12), 41 (16).

Duft: Blumiges Ionon, Linalool, Himbeere, grob, Tee.

Beispiel 22

5-Cyclopentylidenpent-2-ylpropanoat

a) 5-Cyclopentylidenpentan-2-ol

[0051] 5-Cyclopentylidenpentan-2-on (22,7 g; 149 mmol) wurde wie in Beispiel 20b reduziert, um 24,5 g an rohem 5-Cyclopentylidenpentan-2-ol, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe verwendet wurde, zu ergeben.

b) 5-Cyclopentylidenpent-2-ylpropanoat

[0052] DMAP (0,03 g; 0,24 mmol, 0,8) wurde zu einer Mischung aus 5-Cyclopentylidenpentan-2-ol (5,0 g; 32 mmol), Propionsäureanhydrid (6,7 ml, 52 mmol) und Et_3N (7,2 ml, 52 mmol) gegeben. Nach 1,5 h Röhren bei Raumtemperatur, wurde die Reaktionsmischung mit MTBE (140 ml) verdünnt, mit 2N HCl (60 ml), Wasser (60 ml), gesättigter NaHCO_3 (60 ml), wieder mit Wasser (60 ml) und Salzlösung (60 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum konzentriert. Destillation unter verminderter Druck 87°C bis 92°C/5,33 Pa (0,04

Torr)) ergab 5,38 g (80% Ausbeute) an 5-Cyclopentylidenpent-2-ylpropanoat.

IR: 2943, 2868, 1736, 1462, 1370, 1192, 1129, 1082.

¹H-NMR: 1,14 (t, J = 7,6, 3H), 1,21 (d, J = 6,0, 3H), 1,46 bis 1,70 (m, 6H), 1,91 bis 2,07 (m, 2H), 2,10 bis 2,18 (m, 2H), 2,18 bis 2,25 (m, 2H), 2,30 (q, J = 7,6, 2H), 4,85 bis 4,95 (m, 1H), 5,17 bis 5,25 (m, 1H).

MS: 195 (0,5, M⁺ – CH₃), 136 (100), 121 (57), 107 (60), 95 (54), 94 (72), 93 (66), 91 (14), 81 (18), 80 (28), 79 (73), 77 (11), 68 (31), 67 (35), 57 (34), 41 (15).

Duft: Blumig, fruchtig, Birne, Ionon, Apfel.

Beispiel 23

Duschgelparfüm

5-Cyclopentylhexannitril 10% DPG	7,5
C12 Laurinaldehyd 10% DPG	10
Ambrettolide	10
Benzylacetat	30
Bergamottabergaptöl	115
Berryflor	3
Ceton alpha	40
Citronellol E	20
Cintronellylacetat	10
Cumarin pur krist.	20
Dipropylenglycol	117
Ethyllinalool	35
Ethylvanillin	5
Ethylenbrassylat	130
Eucalyptol	4
 Eugenol pur	5
Givescone	3
Hexylzimtaldehyd	200
Ionon beta	10
Lemonile	3
Lilial	30
Myraldene	3
Orangen-Florida-Öl (Orange Floride oil)	30
Prunolid	10
Radjanol	40
Rhodinol 70	10
Tricyclal	3
Tuberosegrundstoff (wiederaufgebaut)	7,5
Verdantiol	4
Verfofix coeur	50
Ylang-Ylang-Öl	35
	1000

[0053] 5-Cyclopentylhexannitril gibt dem Duft viel von einer Verteilung oder Diffusion, verleiht der Komposition oder Zusammensetzung einen sehr reichen Iris-, Iononeffekt; der blumige Rosen-/ Maiglöckchenteil des Duftes oder Duftstoffs ist ebenso beträchtlich verstärkt; diese Verbindung gibt diesem Duschgelparfüm sowohl Stärke als auch Eleganz.

Beispiel 24

Feiner Duft oder Duftstoff für Männer

5-Cyclopentylhexan-1-ol 10% DPG	30
Amyrisöl	50
Benzoinränen Siam 50% DEP	50
Italienisches Bergamottöl	175
Cepionate	60
Citronellylacetat	25
Damascenon 10% DPG	10
Dihydrolinalool	50
Dimethylbenzylcarbinolisobutyrat	6
Dimetol	40
Fennaldehyd	15
Fixambren	4
Florhydral	5
Florol	50
Gardenol	5
Laurin	80
Italienisches Limonenöl (Lemon Italy Oil)	40
 Magnolian	80
Grünes Italienisches Mandarinenöl	10
Olibanum res. 50% DEP	45
Orangen-Florida-Öl	60
Thibetolid	10
Tricyclal 10% DPG	25
Tropional	40
Undecavertol	15
Velvion	20
	<hr/>
	1000

[0054] 5-Cyclopentylhexan-1-ol gibt der Mischung im Ganzen eine höhere Diffusion. Es verstärkt Limonen-Noten, insbesondere den Mandarineneffekt. Der aldehydische rosige Effekt, den es verleiht, trägt zu der Transparenz des Dufts oder Duftstoffs bei und zu seiner Modernität durch marine Untertöne.

Beispiel 25

Deodorantduft oder -duftstoff

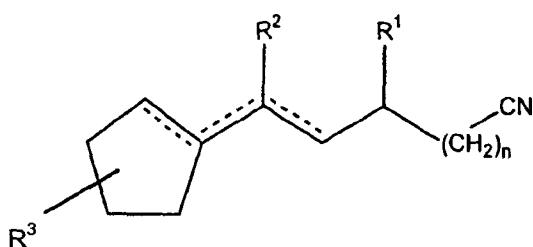
5-Cyclopentylhexanal 10% DPG	30
Bergamottgrundstoff	50
Cedryacetat	25
Cepionate	50
Coumarin	5
Cyclohexylsalicylat	12
Dipropylenglycol	105
Dynascon 10	15
Elemiöl	5
Fixambren	5
Folrosia	6
Hydro Rose C (Rosenöl wiederaufgebaut)	300
Iso E Super	85
Wacholderbeerenöl	20
Kephalis	30
Italienisches Limonenöl	50
Mate absolut 10% DPG	35
Metambrat	45
Methylpampelmuse	8
Muskatöl	8
Okoumal	10
Patschuliöl SF	8
Sandalore	35
Spearmint USA 10% DPG	20
Thibetolid	30
	<hr/>
	1000

[0055] 5-Cyclopentylhexanal gibt der Mischung größere Harmonie; verleiht Anis-, Estragontypen an Nuancen zusammen mit seinem natürlichen Rosen-/Geranienefekt; durch Verdampfung der Anis-Untertöne entwickelt sich ein blumiger, mariner, Anis-Cocktail, der den modernen transparenten und reinen Effekt des Dufts oder Duftstoffs in der Deodorantanwendung unterstreicht.

[0056] Für die genaue Definition der trivialen Namen, die oben genannt sind, siehe Flavor and Fragrance Materials 1998, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, Illinois, USA, oder Arctander, Perfume and Flavor Chemicals -1969, herausgegeben von dem Autor, Montclair, New Jersey, USA.

Patentansprüche

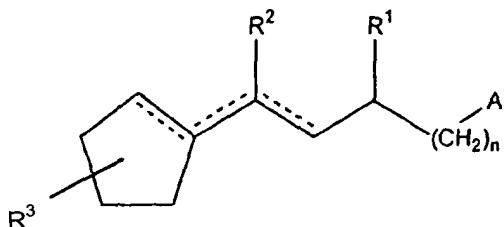
1. Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander H, C_{1-3} Alkyl sind, aber R^1 und R^2 nicht gleichzeitig H sind;
 R^2 ebenfalls Methylen oder Ethylen sein kann;
 $n = 0$ oder 1 ist und $---$ für eine Einfach- oder eine Doppelbindung steht, wobei maximal 2 Doppelbindungen anwesend sind.

2. 5-Cyclopentyl-3-methylpentannitril nach Anspruch 1.

3. 4-Cyclopentylpentannitril nach Anspruch 1.
4. 5-Cyclopentylhexannitril nach Anspruch 1.
5. 5-Cyclopentylidenhexannitril nach Anspruch 1.
6. 5-(Cyclopent-1-enyl)hexannitril nach Anspruch 1.
7. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel II



als Duftstoff, in der A ausgewählt ist aus der Gruppe von CR^4R^5OH , $CR^4R^5OC(O)R^6$, CO_2R^6 und CN ;
 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander H oder C_{1-3} -Alkyl sind,
 R^2 ebenfalls Methylen oder Ethylen sein kann;
 R^6 auch ein C_{2-4} Alkenyl oder Alkinyl sein kann
 $n = 0$ oder 1 ist und --- für eine Einfach- oder eine Doppelbindung steht, wobei maximal 2 Doppelbindungen anwesend sind.

8. Verwendung von 5-Cyclopentyl-3-methylpent-4-enal, 4-Cyclopentylpentanal oder 5-Cyclopentylhexanal als Duftstoff.

9. Verwendung nach Anspruch 7 und 8 in der Feinparfümerie und der funktionellen Parfümerie.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen