



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 651 543 A5

⑤ Int. Cl.4: C 07 C 121/46  
C 07 C 121/48  
A 61 K 7/46

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

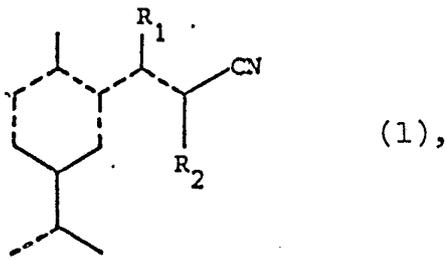
|  |  |
|--|--|
| <p>⑲ Gesuchsnummer: 2611/79</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 20.03.1979</p> <p>⑳ Priorität(en): 20.03.1978 GB 10938/78</p> <p>㉔ Patent erteilt: 30.09.1985</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1985</p> | <p>⑦③ Inhaber:<br/>Polak's Frutal Works B.V., Amersfoort (NL)</p> <p>⑦② Erfinder:<br/>Lenselink, Willem, Voorthuizen (NL)</p> <p>⑦④ Vertreter:<br/>Patentanwälte, Schaad, Balass, Sandmeier, Alder, Zürich</p> |
|--|--|

⑤④ Nitrile mit einem 1-Methyl-4-isopropylcyclohexangerüst.

⑤⑦ Neue Nitrile auf Basis des Kohlenstoffgerüsts von Menthan der auf dem Formelblatt wiedergegebenen Strukturformel 1, welche Nitrile zur Anwendung in der Parfümindustrie geeignet sind.

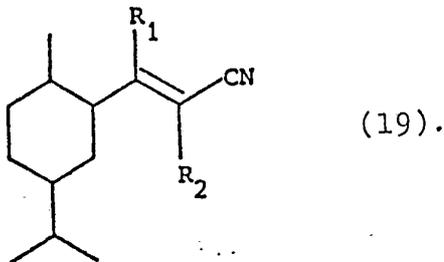
## PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindung der Formel 1

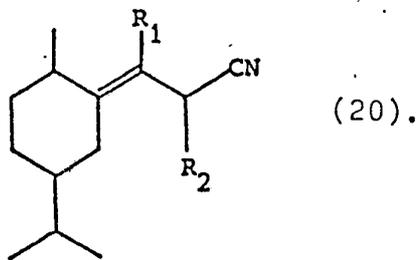


worin  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Gesamtzahl Kohlenstoffatome von  $R_1$  und  $R_2$  zusammen höchstens 6 beträgt, und in der die Strichlinien doppelte oder einfache C-C-Bindungen bedeuten, in dem Sinne, dass, wenn Doppelbindungen vorhanden sind, nicht mehr als eine einzige Doppelbindung in dem 6-Ring und nicht mehr als eine einzige Doppelbindung in der die Nitrilgruppe enthaltenden Seitenkette vorhanden ist.

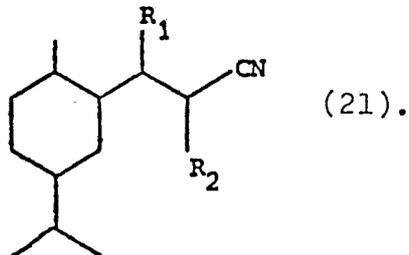
2. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 19



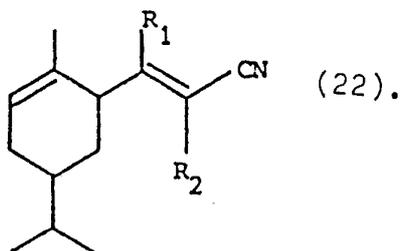
3. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 20



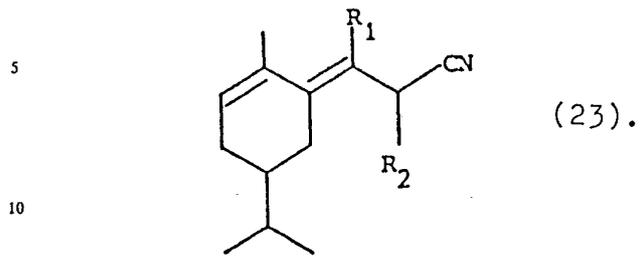
4. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 21



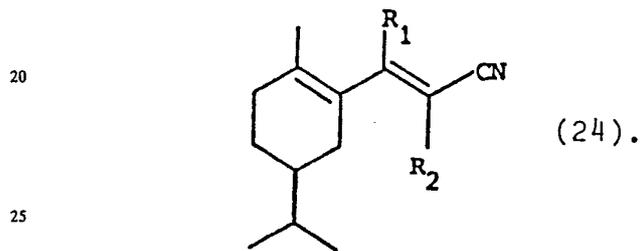
5. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 22



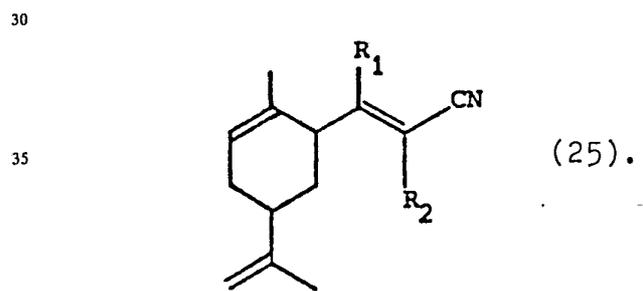
6. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 23



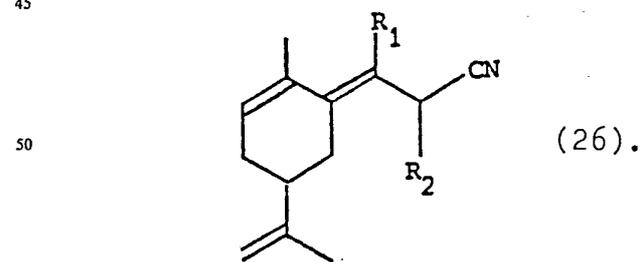
7. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 24



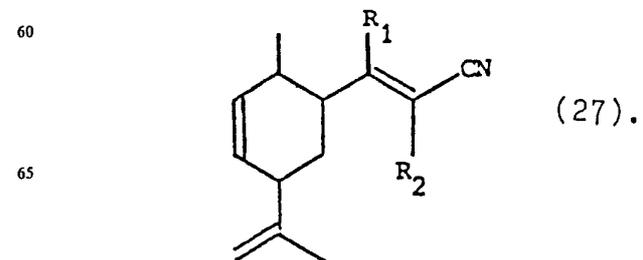
8. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 25



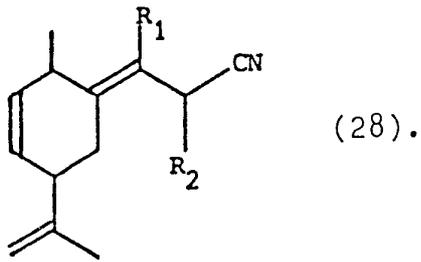
9. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 26



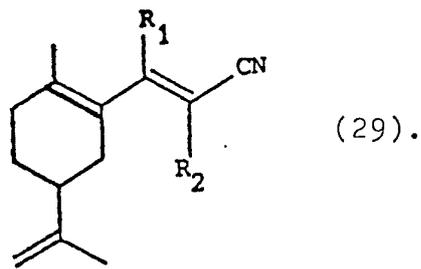
10. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 27



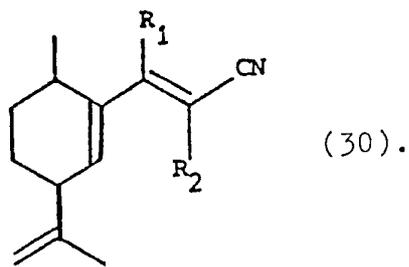
11. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 28



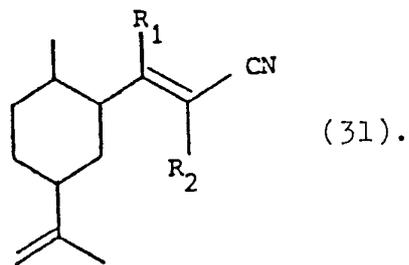
12. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 29



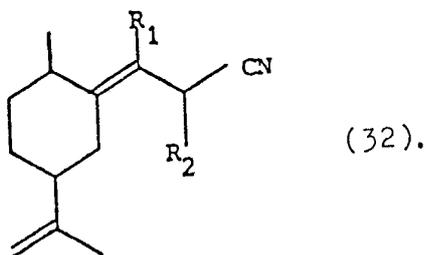
13. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 30



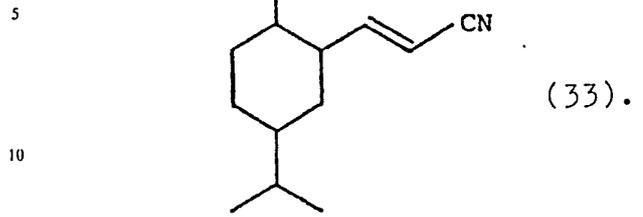
14. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 31



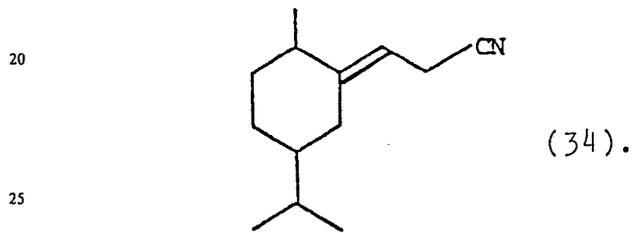
15. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 32



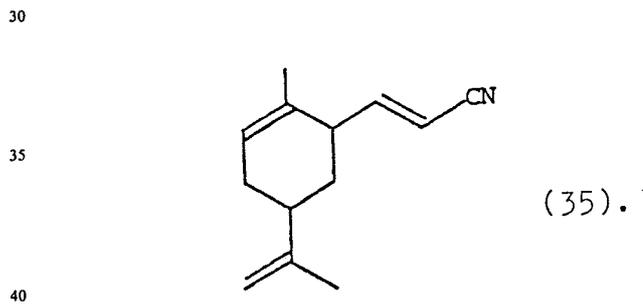
16. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 33



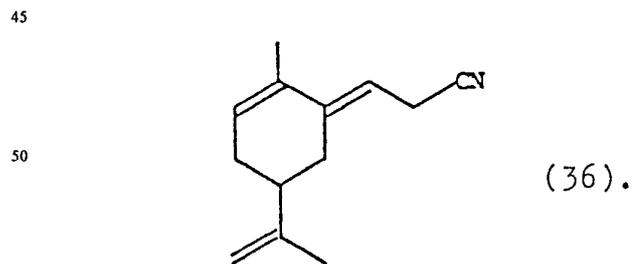
17. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 34



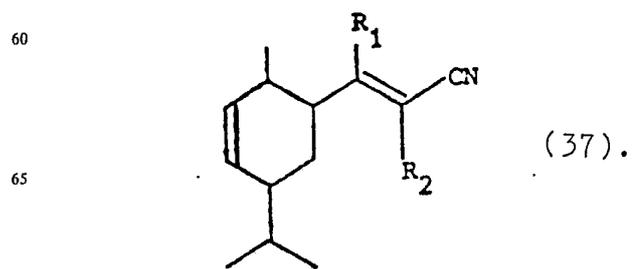
18. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 35



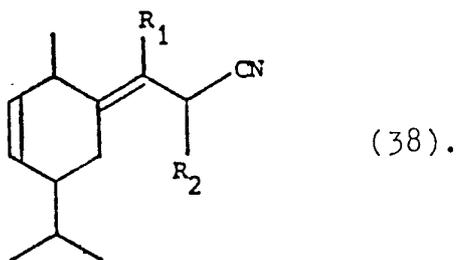
19. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 36



20. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 37



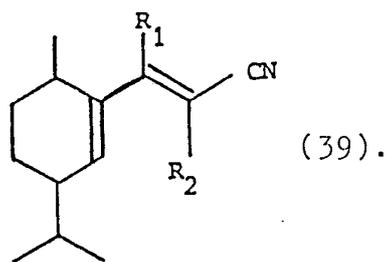
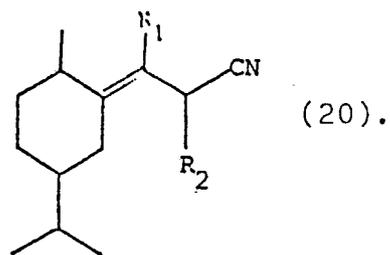
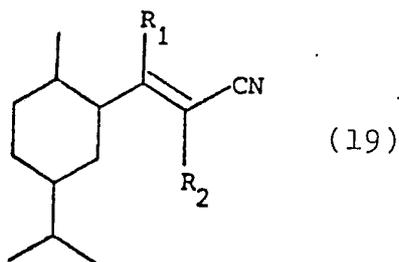
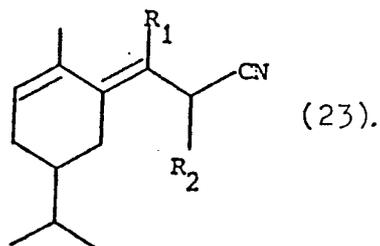
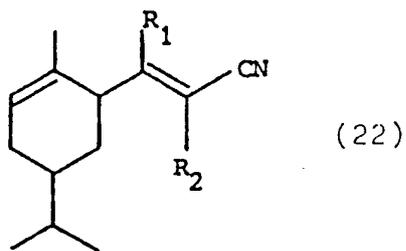
21. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 38



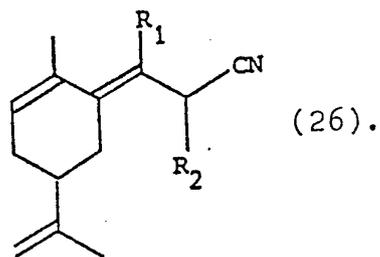
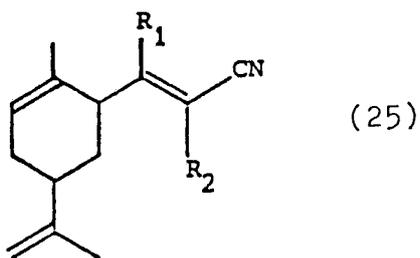
22. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel 39

5

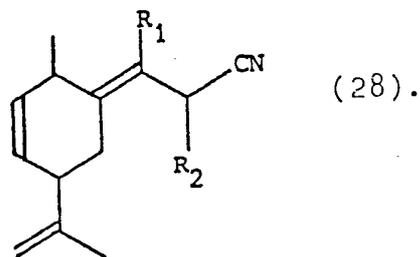
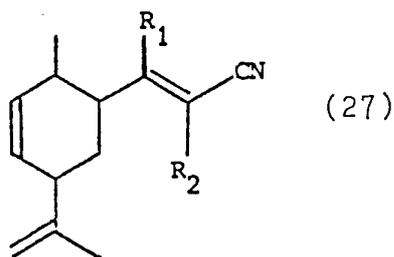
10

23. Mischung von Verbindungen der Formeln 19 und 20  
gemäss Anspruch 1.24. Mischung von Verbindungen der Formeln 22 und 23  
gemäss Anspruch 125. Mischung von Verbindungen der Formeln 25 und 26  
gemäss Anspruch 1

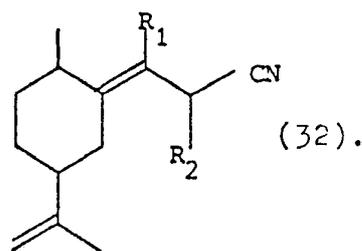
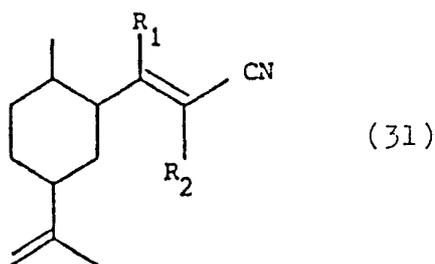
40

26. Mischung von Verbindungen der Formeln 27 und 28  
gemäss Anspruch 1

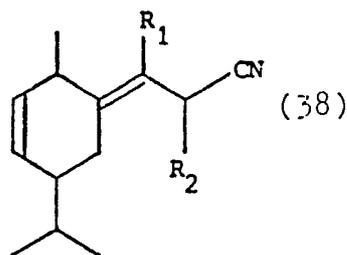
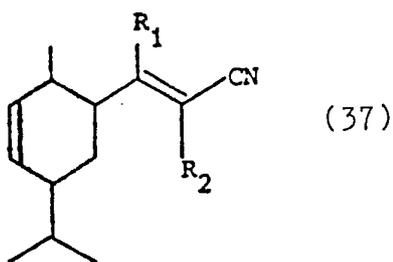
55



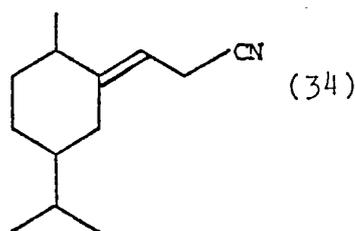
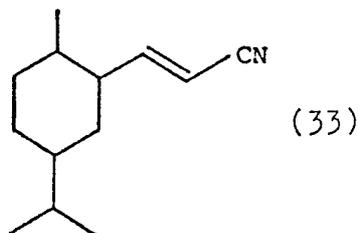
27. Mischung von Verbindungen der Formeln 31 und 32  
gemäss Anspruch 1



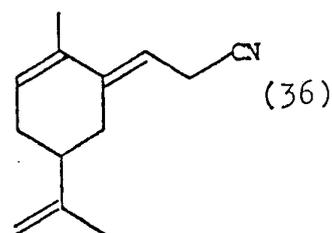
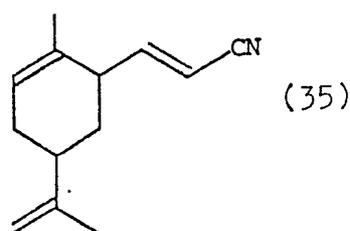
28. Mischung von Verbindungen der Formeln 37 und 38  
gemäss Anspruch 1



29. Mischung von Verbindungen der Formeln 33 und 34  
gemäss Anspruch 1



30. Mischung von Verbindungen der Formeln 35 und 36  
gemäss Anspruch 1



31. Riechstoffmischung, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel 1 nach Anspruch 1 in Kombination mit anderen geruchsaktiven Bestandteilen.

Die Erfindung bezieht sich auf neue chemische Verbindungen, die als Parfüm oder als Bestandteil von Parfüms brauchbar sind. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf Nitrile, die auf dem Kohlenstoffgerüst von 1-Methyl-4-isopropylcyclohexan basiert sind. In den letzten Jahren ist in der Parfümtechnik eine Neigung wahrnehmbar, Nitrile anzuwenden, welche Klasse von Verbindungen eher praktisch nicht zu Parfümzwecken angewendet wurde.

Die meisten Nitrile, die augenblicklich in der Parfümtechnik akzeptiert worden sind, besitzen ausser den erwünschten Geruchseigenschaften auch gute Eigenschaften in bezug auf chemische Stabilität und Widerstand gegen Verfärbung in vielen Anwendungen, z. B. in Seife und anderen

kosmetischen Präparaten, in denen viele übrigens brauchbare Parfümchemikalien nicht stabil sind. Insbesondere sind 3.7-Dimethyl-6-octennitril, 3.7-Dimethyl-2.6-octadiennitril und gleichfalls 3-Phenylacrylonitril in der Parfümtechnik brauchbar.

Der Zweck der Erfindung ist die Verschaffung einer neuen Klasse von Nitrilen, die auf dem Kohlenstoffgerüst von 1-Methyl-4-isopropylcyclohexan basiert sind. Diese neuen Nitrile werden durch die Formel 1 des Formelblattes dargestellt, in der  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Gesamtzahl Kohlenstoffatome in  $R_1$  und  $R_2$  höchstens 6 beträgt, und in der die Strichlinien doppelte oder einfache

C–C-Bindungen bedeuten, in dem Sinne, dass nicht mehr als eine einzige doppelte C–C-Bindung in dem 6-Ring und nicht mehr als eine einzige doppelte C–C-Bindung in der Seitenkette, welche die Nitrilgruppe enthält, vorhanden sein kann. Selbstverständlich befinden sich die Doppelbindungen, wenn sie vorhanden sind, an einer solchen Stelle, dass der Vierwertigkeit von Kohlenstoff entsprochen wird.

Beispiele von Verbindungen gemäss der Erfindung mit der beschriebenen Struktur, jedoch bei weitem nicht alle, sind:

3-(1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 3-(1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2)propannitril,  
 2-n-Hexyl-3-(1-methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2)propannitril,  
 2-Methyl-3-(1-methyl-4-isopropyl-1-cyclohexenyl-2)-2-butennitril,  
 3-(1-Methyl-4-isopropyl-1-cyclohexenyl-2)-2-butennitril,  
 3-(1-Methyl-4-isopropenyl-1-cyclohexenyl-6)acrylonitril,  
 3-(3-Methyl-6-isopropenyl-1-cyclohexenyliden-4)propannitril.

Es wird klar sein, dass die neuen Nitrile in einer grossen Anzahl stereoisomerer Formen vorkommen können; es ist die Ansicht, dass diese durch die Strukturformeln umfasst werden. Überall dort, wo in dieser Beschreibung oder in den Ansprüchen von einer allgemeinen Formel die Rede ist, ist es die Absicht, dass diese Formel alle möglichen stereoisomeren Formen der Verbindung umfasst.

Die neuen Nitrile können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Vorzugsweise wird eine Oxo-Verbindung der allgemeinen Formel 2, in der die Strichlinien und  $R_1$  die schon genannte Bedeutung haben, mit einem Reagens, das eine Nitrilgruppe enthält, z. B. Cyanessigsäure oder deren Estern, einem Cyanalkylphosphonat oder einem Alkylnitril umgesetzt.

Die Oxo-Verbindungen der Formel 2 können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Vorzugsweise wird eine d-, l- oder eine Mischung der d,l-Formen von Limonen in p-1-Menthen, d. h. 1-Methyl-4-isopropylcyclohexen, durch partielle Hydrierung umgesetzt, z. B. wie von Y. Kishida, in Chem. Pharm. Bull. 8, 357–64 (1960) beschrieben. Hydroformylierung von p-1-Menthen in der von Falbe in Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Springer Verlag, Berlin (1967), Seiten 3–72, beschriebenen Weise, liefert 2-Formyl-p-1-menthan. Dies ist eine Methode zur Herstellung von Verbindungen, denen  $R_1$  Wasserstoff ist.

Eine andere Vorzugsmethode zur Herstellung der Oxo-Verbindung der Formel 2, in der  $R_1$  eine Alkylgruppe ist, umfasst die Acylierung des p-1-Menthens mit Säureanhydriden oder anderen sauren Derivaten auf die in der britischen Patentschrift 870 001 beschriebene Weise. Bei der Anwendung dieser Methode behält die Oxo-Verbindung eine doppelte C–C-Bindung in dem 6-Ring, die erwünschtenfalls danach hydriert werden kann.

Eine indirekte Methode zur Herstellung der Oxo-Verbindungen verläuft über die Prins-Reaktion von Olefinen mit Aldehyden nach der von Roberts beschriebenen Methode in Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. 3, Interscience Publishers, Inc., New York, 1964, Seiten 1175–1210, und spezifisch für p-1-Menthens von J. Cologne e. a., in Bull. Soc. Chim. Fr. 1960, 98 beschrieben. Mit dieser Methode kann gleichfalls ein Produkt erhalten werden, das eine doppelte C–C-Bindung in dem 6-Ring behält. Andere Methoden zur Herstellung der Verbindungen der Formel 2 verlaufen über Gerüst-Umordnung von in geeigneter Weise substituierten  $\beta$ -Pinenverbindungen, z. B. durch Pyrolyse, wie beschrieben von Bochwic e. a. in Bull. Acad. Polon. Ser. Sci. Chim. 13 (11–12), 751–6 (1965) und von Watanabe, Nippon Kagaku Zasshi, 81, 931 (1960), und von in geeigneter Weise

substituierten 2-Caren-Verbindungen durch Pyrolyse, wie beschrieben von Ohloff, Chem. Ber. 93, 2673 (1960) und in den DDR-Patentschriften 57 850 und 68 903 oder durch photochemische Umordnung, für welche auf Kropp, J. Am. Chem. Soc. 89, 1126 (1967) und auf die US PS 3 507 761 verwiesen werden kann. Diese Umordnungen liefern Oxo-Verbindungen, die sowohl in dem 6-Ring als auch in der Isopropylstruktur eine doppelte C–C-Bindung behalten.

Die Oxo-Verbindungen, die in dem 6-Ring eine doppelte C–C-Bindung in der  $\beta$ - $\gamma$ -Stellung in bezug auf die Carbonylfunktion enthalten, können in an sich bekannter Weise, z. B. durch alkalische Isomerisation in die entsprechenden Verbindungen mit der Doppelbindung in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung umgesetzt werden. In allen Strukturen können die doppelten C–C-Bindungen ganz oder teilweise durch herkömmliche Hydrierungsmethoden hydriert werden. Die Nitrile gemäss der Erfindung werden hergestellt durch Reaktion einer Oxo-Verbindung der Formel 2 mit einem Reagens, das eine Nitrilgruppe enthält. Eine für diese Reaktion bekannte Methode ist die Knoevenagel-Kondensation mit Cyanessigsäure oder Estern derselben – siehe G. Jones in Organic Reactions, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967, Vol. 15, Seiten 236–244 – und anschliessende Decarboxylierung, wie in der Reaktionsgleichung 3 auf dem Formelblatt wiedergegeben ist.

Die Decarboxylierung kann durch einfache Erhitzung der als Zwischenprodukt erhaltenen Alkylidencyanessigsäuren durchgeführt werden, aber erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Stickstoffbasen, wie Pyridin, Pyrimidin, Morpholin, Piperidin, Triäthanolamin, Dimethylformamid, u. dgl. Auch können bekannte Decarboxylierungskatalysatoren, wie Kupferverbindungen, z. B.  $\text{Cu}_2\text{O}$ , angewendet werden, wie beschrieben von Fairhurst, Horwell und Timms, Tetrahedron Letters 1975, Seite 3843. Der Alkylidencyanessigsäureester kann verseift werden und gleichzeitig durch Behandlung mit Wasser in Gegenwart von Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxyd decarboxyliert werden, wie beschrieben von Krapcho, Jahngen und Loveley, Tetrahedron Letters, 1973, Seite 957, und 1974, Seite 1091.

Nitrile mit gesättigten Stickstoff enthaltenden Seitenketten können in geeigneter Weise durch Ausföhrung der Kondensation der Oxo-Verbindung mit Cyanessigestern in einer Wasserstoffatmosphäre in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators hergestellt werden, wie von Alexander und Cope, 45 J. Am. Chem. Soc. 66, Seite 886 (1944), beschrieben.

Es wird klar sein, dass die Kondensation der Oxo-Verbindungen mit Cyanessigsäure oder -ester mit anschliessender Decarboxylierung, zu Nitrilen der Formel 1 führt, in der  $R_2$  Wasserstoff ist. Es ist möglich, eine Alkylgruppe durch direkte Alkylierung des als Zwischenprodukt erhaltenen Alkylidencyanessigsäureesters einzuföhren. Diese Alkylierung wird vorzugsweise durchgeführt in Gegenwart von einer starken Base, wie Natriumhydrid in einem aprotischen Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, und einem Alkylhalogenid,  $R_2X$ , in der X Chlor, Brom oder Jod sein kann. Verseifung und Decarboxylierung des erhaltenen desubstituierten Cyanessigsäureesters liefert Nitrile, in der  $R_2$  eine Alkylgruppe ist. Die Reihenfolge der Reaktion ist auf dem Formelblatt in der Reaktionsgleichung 4 wiedergegeben.

Eine andere Vorzugsmethode für die Herstellung der Nitrile gemäss der Erfindung ist die Wittig-Reaktion der Oxo-Verbindungen mit einem Cyanalkylphosphonat in Gegenwart einer Base, z. B. mit  $(\text{Et})_2\text{POCHR}_2\text{CN}$ , wie beschrieben in der deutschen Patentschrift 1 108 208. Auch brauchbar ist die Zweiphasenmodifikation dieser Reaktion gemäss Piechucki, Synthesis 1974, Seite 869, und gemäss D'Incan und Seyden-Penne, Synthesis 1975, Seite 516 (siehe die Reaktionsgleichung 5).

Die Oxo-Verbindungen können auch direkt mit Alkylnitrilen in Gegenwart von einem alkalischen Katalysator, wie KOH, kondensiert werden. Diese Methode ist jedoch weniger zweckmässig wegen der geringeren Ausbeuten im Vergleich mit den anderen Methoden. Ausserdem sind manche der Oxo-Verbindungen, insbesondere das Aldehyd, unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht stabil genug. Diese Methode ist auf dem Formelblatt als Reaktionsgleichung 6 wiedergegeben.

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Oxo-Verbindungen der Formel 2 kann in einer rechtsdrehenden oder linksdrehenden optischen Konfiguration oder einer Mischung dieser beiden sein. Abhängig von der Konfiguration des angewendeten Ausgangsmaterials können die Nitrile gemäss der Erfindung in einer grossen Anzahl stereoisomerer Formen vorkommen. Weil z. B. das Ausgangsmaterial, p-1-Menthen, in einer (+)- und einer (-)-optischen Konfiguration vorkommt, kann dasselbe in den Oxo-Verbindungen der Formel 2, die von diesen p-1-Menthenen hergeleitet sind, erwartet werden. Es können acht 2-Formyl-p-menthane mit den Strukturformeln 7-14 von einer d.1-Mischung von p-1-Menthenen hergeleitet werden.

Weiter wird es klar sein, wie auch aus den allgemeinen Formeln hervorgeht, dass die erfindungsgemässen Nitrile, die eine Doppelbindung in der stickstoffhaltigen Seitenkette haben, in zwei isomeren Formen in bezug auf die Stellung der Doppelbindung zu der Nitrilgruppe vorkommen können. Diese Stellung kann  $\alpha,\beta$  oder  $\beta,\gamma$  in bezug auf die Nitrilgruppe sein. Ausserdem können Doppelbindungen in jeder dieser Stellung in eine E- oder Z-Konfiguration vorkommen, so dass insgesamt vier isomere Nitrile, wiedergegeben durch die Formeln 15-18, in bezug auf die Stelle und die Konfiguration der Doppelbindung in der die Nitrilgruppe enthaltenden Seitenkette möglich sind.

Ferner wird es deutlich sein, dass die Verbindungen gemäss der Erfindung in verschiedenen isomeren und enantiomorphen Formen in bezug auf die Substituenten an dem 6-Ring vorkommen können, abhängig von ihrer Orientierung in bezug auf die Fläche des Ringes. Dies kann an Hand des Reaktionsproduktes der Cyanessigsäureestersynthese unter Anwendung von 2-Formyl-p-menthan aus d.1-p-1-Menthen nachgewiesen werden. Wie schon oben erwähnt, gibt es eine Möglichkeit einer Mischung aus acht 2-Formyl-p-menthanen der Formeln 7-14, hergeleitet von einer d.1-Mischung von p-1-Menthenen. Eine solche Mischung liefert nach Reaktion mit Cyanessigsäure und anschliessender Decarboxylierung, eine Mischung, die zwölf isomere Nitrile und zwölf Enantiomorphe derselben enthalten können. Die resultierenden vierundzwanzig möglichen Verbindungen sind folgende:

(E)-3-((1R,2R,4R)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (E)-3-((1S,2R,4R)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (E)-3-((1R,2S,4R)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (E)-3-((1R,2R,4S)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (E)-3-((1S,2S,4S)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (E)-3-((1R,2S,4S)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (E)-3-((1S,2R,4S)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (E)-3-((1S,2S,4R)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (Z)-3-((1R,2R,4R)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,

(Z)-3-((1S,2R,4R)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (Z)-3-((1R,2S,4R)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (Z)-3-((1R,2R,4S)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (Z)-3-((1S,2S,4S)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (Z)-3-((1R,2S,4S)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (Z)-3-((1S,2R,4S)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (Z)-3-((1S,2S,4R)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)acrylonitril,  
 (E)-3-((1R,4R)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2)propannitril,  
 (E)-3-((1R,4S)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2)propannitril,  
 (E)-3-((1S,4R)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2)propannitril,  
 (E)-3-((1S,4S)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2)propannitril,  
 (Z)-3-((1R,4R)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2)propannitril,  
 (Z)-3-((1R,4S)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2)propannitril,  
 (Z)-3-((1S,4R)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2)propannitril,  
 (Z)-3-((1S,4S)-1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2)propannitril.

Das Verhältnis der gebildeten Nitril-Isomeren kann durch die angewendeten Reaktionsbedingungen und durch die Wahl des Ausgangsmaterials in bezug auf die optische Konfiguration beeinflusst werden. Gemäss der Erfindung wurde gefunden, dass bei den obengenannten Wittig-Typ-Reaktionen der Oxo-Verbindungen mit Cyanalkylphosphonaten im wesentlichen die Isomeren mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilseitenketten gebildet werden. Das Verhältnis E/Z der Doppelbindung in der die Nitrilgruppe enthaltenden Seitenkette kann in gewissem Masse durch die in dieser Reaktion angewendete Kombination von Lösungsmittel und Base beeinflusst werden. Aprotische Bedingungen fördern einen höheren Gehalt an Z-Isomeren als protische Bedingungen. Die Bildung von  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Nitril-Isomeren erfolgt in erheblichem Masse bei der Decarboxylierung der Alkylidencyanessigsäuren, hergestellt aus Cyanessigsäure oder -estern und den Oxo-Verbindungen.

Wie in den Beispielen wiedergegeben wird, zeigen die erfindungsgemässen Nitrile eine weite Verschiedenheit von Geruchseffekten. Sie können allein als Riechstoffe an sich angewendet werden oder als Komponenten eines Geruchspräparats benutzt werden. Der Ausdruck «Geruchspräparat» wird zur Bezeichnung einer Mischung von Verbindungen gebraucht, die z. B. Naturöle, synthetische Öle, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Lactone, Äther, Kohlenwasserstoffe und andere Klassen von chemischen Verbindungen enthält, die derart vermischt werden, dass die kombinierten Gerüche der individuellen Komponenten einen angenehmen oder erwünschten Geruch ergeben. Solche Geruchspräparate oder die neuen Verbindungen gemäss der Erfindung können zusammen mit Trägern oder Lösungsmitteln angewendet werden, die nötigenfalls auch Dispergiemittel, Emulgatoren, oberflächenaktive Stoffe, Aerosoltreibmittel u. dgl. enthalten können.

In Geruchspräparaten tragen die individuellen Komponenten die eigenen Geruchscharakteristiken bei, aber der Gesamteffekt des Präparats ist die Summe der Effekte jedes Bestandteils. So können die erfindungsgemässen Nitrile dazu

angewendet werden, die Aroma-Eigenschaften der anderen natürlichen oder synthetischen, das Geruchspräparat bilden. Die Materialien zu ändern, zu unterstützen oder zu verstärken, z. B. dadurch, dass die Geruchsreaktion, die ein anderer Bestandteil oder eine Kombination von Bestandteilen beitragen, besser zum Ausdruck gebracht wird oder gemässigt wird.

Die Menge Nitrile, die zweckmässig ist, hängt von vielen Faktoren ab, u. a. von den anderen Bestandteilen, ihren Mengen und den erwünschten Effekten. Es wurde gefunden, dass bereits 0,01 Gew. % der erfindungsgemässen Verbindungen zur Änderung des Effektes eines Geruchspräparats angewendet werden können. Die anzuwendende Menge wird von Erwägungen in bezug auf die Kosten, die Art des Endproduktes, den erwünschten Effekt in dem Fertigprodukt und den bezweckten besonderen Geruch abhängig sein, aber wird normalerweise nicht mehr als etwa 30 Gew. % betragen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können in einer grossen Verschiedenheit von Anwendungen benutzt werden, wie z. B. Detergentien und Seifen, Raumdeodoranten, -Parfüms, -Riechwässern, After-Shave-Lotions, Badepräparaten, wie Badeöl und Badesalzen, Haarpräparaten, wie Haarlack, Brillantine, Pommaden und Shampoos, kosmetischen Präparaten, wie Cremes, Deodoranten, Handlotions und Sonnenpräparaten, Pudern, wie Talkumpudern, Staubpudern, Gesichtspudern, Maskierungsmitteln, z. B. in Haushaltprodukten wie Bleichmitteln, und in technischen Produkten, wie Schuhwächse und Autowachs.

Die Erfindung wird an Hand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel I

Eine Mischung von 15 g (0,089 Mol) 2-Formyl-p-menthan, erhalten aus (+)-p-1-Menthen,  $(\alpha)_D^{20} = +86,8^\circ$ , über eine Prins-Reaktion mit Paraformaldehyd (wie beschrieben in Bull. Soc. Chim. France 1960, 98) und anschliessende Hydrierung und Oxydation, 8 g Cyanessigsäure (0,094 Mol), 1 g Ammoniumacetat, 50 cm<sup>3</sup> N.N.-Dimethylformamid und 50 cm<sup>3</sup> Toluol wurde unter Rückflusskühlung gekocht unter azeotroper Entfernung des gebildeten Wassers. Nachdem die theoretische Menge Wasser gesammelt worden war, wurde das Toluol abdestilliert, worauf der Rückstand während 2¼ Stunden unter Rückflusskühlung gekocht wurde. Nach Abkühlung wurde die Reaktionsmischung in Wasser gegossen und zweimal mit Äther extrahiert. Die Ätherschichten wurden zunächst mit einer gesättigten KHCO<sub>3</sub>-Lösung und sodann mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und schliesslich mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Verdampfung des Äthers lieferte Destillation des Rückstandes 14,5 g (0,076 Mol = 85%) einer Isomerenmischung von 3-(1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2) acrylonitril und 3-(1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2) propanitril, Siedepunkt 92–98 °C bei 93,1 Pa,  $n_D^{20} = 1,4805$ , mit einem grünen, petit-grain-artigen, lederartigen, holzartigen Geruch.

#### Beispiel II

Das Verfahren nach Beispiel I wurde wiederholt, ausgehend von 2-Formyl-p-menthan, hergestellt aus (-)-p-1-Menthen,  $(\alpha)_D^{20} = -80,6^\circ$ , über die Prins-Reaktion mit Paraformaldehyd. In einer Ausbeute von 83% wurde die Isomerenmischung von 3-(1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2) acrylonitril und 3-(1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2) propanitril erhalten, Siedepunkt 77–82 °C bei 39,9 Pa,  $n_D^{20} = 1,4792$ , mit einem spezifischen Geruch, wie der der Nitrilmischung nach Beispiel I.

#### Beispiel III

Zu einer Suspension von 1,8 g 80%igem Natriumhydrid (0,060 Mol) in 40 cm<sup>3</sup> N.N.-Dimethylformamid wurde im Verlauf von 20 Minuten eine Mischung von 10,5 g (0,060

Mol) Diäthylcyanmethylphosphonat und 10 cm<sup>3</sup> N.N.-Dimethylformamid zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde während der Zugabe und danach noch während ¾ Stunde auf 30 °C gehalten. Sodann wurde im Verlauf von 30 Minuten 10 g (0,060 Mol) des in Beispiel I angewendeten 2-Formyl-p-menthans zugetropft und wurde die Reaktionsmischung noch während 2 Stunden auf 40 °C gehalten, worauf sie abgekühlt wurde und 10<sup>3</sup> Essigsäure bzw. 75 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben wurden. Das organische Material wurde in Äther aufgenommen und mit gesättigter KHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, wonach es mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet wurde. Nach Verdampfung des Lösungsmittels lieferte Destillation 9,5 g (0,050 Mol = 83%) 3-(1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2) acrylonitril, Siedepunkt 87–89 °C bei 79,8 Pa,  $n_D^{20} = 1,4802$ , mit einem grünen, wässrigen, fetten Geruch.

#### Beispiel IV

In analoger Weise wie beschrieben in Beispiel III wurde 2-n-Butyl-3-(1-methyl-4-isopropylcyclohexyl-2) acrylonitril aus dem in Beispiel I angewendeten 2-Formyl-p-menthan und Diäthyl-1-cyanpentyl-phosphonat hergestellt in einer Ausbeute von 66%, Siedepunkt 109–114 °C bei 39,9 Pa,  $n_D^{20} = 1,4749$ , mit einem holzartigen Geruch.

#### Beispiel V

a) In analoger Weise wie beschrieben in Beispiel I wurde Äthyl-2-cyan-3-(1-methyl-4-isopropylcyclohexyl-2) acrylat aus dem in Beispiel I angewendeten 2-Formyl-p-methan und Äthylcyanoacetat hergestellt in einer Ausbeute von 73%, Siedepunkt 110–113 °C bei 26,6 Pa,  $n_D^{20} = 1,4828$ .

b) Zu einer Suspension von 2,6 g 80%igem Natriumhydrid (0,090 Mol) in 50 cm<sup>3</sup> N.N.-Dimethylformamid wurden im Verlauf von 5 Minuten 15 g (0,057 Mol) Äthyl-2-cyan-3-(1-methyl-4-isopropylcyclohexyl-2) acrylat, das in der unter a) beschriebenen Weise hergestellt worden war, zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde während 4 Stunden auf 40 °C gehalten. Sodann wurden im Verlauf von 15 Minuten 18,8 g (0,114 Mol) 1-Bromhexan bei 40 °C zugegeben, worauf die Mischung während 44 Stunden bei 40 °C gerührt wurde, dann auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 cm<sup>3</sup> Essigsäure angesäuert, mit 75 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert wurde. Die Ätherextrakte wurden mit gesättigter KHCO<sub>3</sub>-Lösung und der gesättigten NaCl-Lösung gewaschen, und sodann mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden 23 g Rückstand erhalten, die in 10 cm<sup>3</sup> absolutes Äthanol aufgenommen und während 5 Minuten bei 35 °C mit einer Lösung von 3,5 g Kaliumhydroxyd in 15 cm<sup>3</sup> absolutem Äthanol behandelt wurden. Nach Verdampfen des Äthanol mit einem rotierenden Verdampfer wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit verdünnter HCl-Lösung angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde die rohe Cyansäure während 2 Stunden in 25 cm<sup>3</sup> N.N.-Dimethylformamid unter Rückflusskühlung gekocht. Destillation lieferte 10 g (0,364 Mol = 64%) 2-n-Hexyl-3-(1-methyl-4-isopropylcyclohexyliden-2) propanitril mit einem grünen fetten Geruch, Siedepunkt 119–121 °C bei 26,6 Pa,  $n_D^{20} = 1,4735$ .

#### Beispiel VI

Zu einer Mischung von 10 g (0,060 Mol) des in Beispiel I angewendeten 2-Formyl-p-menthans, 6,8 g (0,060 Mol) Äthylcyanoacetat, 0,35 g Essigsäure und 40 cm<sup>3</sup> Dioxan wurde bei 20 °C 0,5 cm<sup>3</sup> Piperidin zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung noch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, worauf 0,5 g Palladium-auf-Holzkohle zugegeben wurde und die Mischung bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck hydriert wurde bis die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen worden war. Der Katalysator

wurde durch Filtration entfernt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Mischung in Äther aufgenommen und mit Wasser, verdünnter Salzsäure, gesättigter  $\text{KHCO}_3$ -Lösung bzw. gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, und schliesslich mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Destillation lieferte 12 g (0,045 Mol = 75%) Äthyl-2-cyan-3-(1-methyl-4-isopropyl-cyclohexyl-2)propionat, Siedepunkt 121–127 °C bei 53,2 Pa, welches Produkt in analoger Weise wie beschrieben in Beispiel VI verseift und decarboxyliert wurde. Man erhielt 69% 3-(1-Methyl-4-isopropylcyclohexyl-2)propionitril mit einem fruchtigen, grünen, holzartigen Geruch, Siedepunkt 87–89 °C bei 53,2 Pa,  $n_D^{20} = 1,4670$ .

#### Beispiel VII

In analoger Weise wie beschrieben in Beispiel II wurde 3-(1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexenyl-6)-2-butennitril aus 6-Acetyl-p-1-menthen hergestellt, das erhalten worden war durch Acetylierung von (+)-p-1-Menthen, wie beschrieben in der britischen Patentschrift 870 001.  $(\alpha)_D^{20} = +86,8^\circ$ , und Diäthylcyanomethylphosphonat, in einer Ausbeute von 68% mit einem holzartigen kümmelartigen Geruch, Siedepunkt 80–83 °C bei 66,5 Pa,  $n_D^{20} = 1,4991$ .

#### Beispiel VIII

In analoger Weise wie beschrieben in Beispiel II wurde 2-Methyl-3-(1-methyl-4-isopropyl-cyclohexenyl-6)-2-butennitril hergestellt aus 6-Acetyl-p-1-menthen, erhalten durch Acetylierung von (–)-p-1-Menthen,  $(\alpha)_D^{20} = -80,6^\circ$ , und Diäthyl-1-cyanoäthylphosphonat, in einer Ausbeute von 44% mit einem kümmelartigen, grünartigen Blumengeruch, Siedepunkt 88–92 °C bei 39,9 Pa,  $n_D^{20} = 1,4948$ .

#### Beispiel IX

In analoger Weise wie beschrieben in Beispiel II wurde 3-(1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexenyl-2)-2-butennitril hergestellt aus 2-Acetyl-p-1-menthen, erhalten durch alkalische Isomerisation (siehe Ber. 100, 1892 (1967) für 2-Acetyl-3-carene) des in Beispiel VII verwendeten 6-Acetyl-p-1-menthens und Diäthylcyanomethylphosphonat, in einer Ausbeute von 68% mit einem holzartigen Zimtgeruch, Siedepunkt 96–101 °C bei 53,2 Pa,  $n_D^{20} = 1,4981$ .

#### Beispiel X

In analoger Weise wie beschrieben in Beispiel I wurde eine Isomerenmischung von 3-(3-Methyl-6-isopropenyl-cyclohexenyl-4)acrylonitril und 3-(3-Methyl-6-isopropenyl-cyclohexenyliden-4)propionitril hergestellt aus 2-Methyl-5-isopropenyl-3-cyclohexencarbaldehyd (Ber. 93 (1960) 2673) und Cyanessigsäure, in einer Ausbeute von 67% mit einem grünartigen, lederartigen holzartigen Geruch, Siedepunkt 78–84 °C bei 39,3 Pa,  $n_D^{20} = 1,5040$ .

#### Beispiel XI

In analoger Weise wie beschrieben in Beispiel I wurde eine Isomerenmischung von 3-(1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexenyl-6)acrylonitril und 3-(1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexenyliden-6)propionitril hergestellt aus 2-Methyl-5-isopropenyl-2-cyclohexencarbaldehyd (Bull. Acad. Polon. Ser. Sci. Chim. 13 (1968) 751) und Cyanessigsäure, in einer Ausbeute von 27% mit einem basilikum-, fenchel-ähnlichen Geruch. Siedepunkt 86–90 °C bei 26,6 Pa,  $n_D^{20} = 1,5294$ .

#### Beispiel XII

Ein Parfümpräparat wurde hergestellt durch Mischen der folgenden Bestandteile:

200 Bergamottöl  
100 Zitronenöl  
60 Vertofix (IFF)  
50 Lavendelöl  
50 Alpha-Hexylzimtsäurealdehyd  
50 Hydroxycitronellal  
50 Benzylacetat  
50 Gamma-Methylionon  
40 Patschuliöl  
40 Geranylacetat  
40 Phenyläthylalkohol  
30 Amylsalicilat  
30 Moschus Ambrett  
30 Sandelholzöl  
20 Zimtalkohol  
20 Ylang-ylang-Öl I  
20 Geraniumöl, Bourbon  
20 Zimtöl  
20 Eichenmoos, abs. entfärbt  
15 Celestolide (IFF)  
10 Kumarin  
10 Dihydromyrcenol  
10 Isoeugenylacetat  
10 Undecylenaldehyd – 10%ige Lösung  
5 Styrallylacetat  
5 Aurantiol (Schiffsche Base Hydroxycitronellal-methyl-anthranilat)  
5 Zyklohexenaldehyd  
10 Mischung von isomeren Nitrilen nach Beispiel XI

30 1000

Die Zugabe von 1% der Nitrilmischung nach Beispiel XI gibt einen deutlichen und erwünschten Effekt.

#### Beispiel XIII

Es wurde ein Parfümpräparat hergestellt durch Mischen der folgenden Bestandteile:

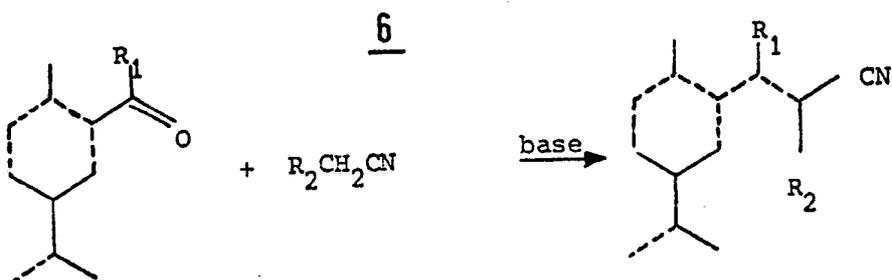
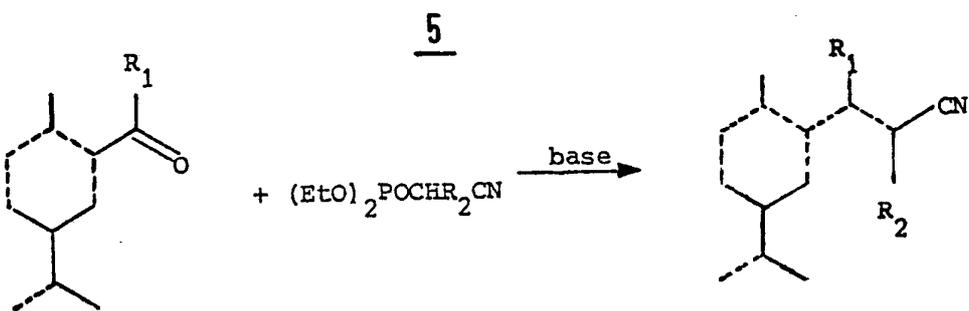
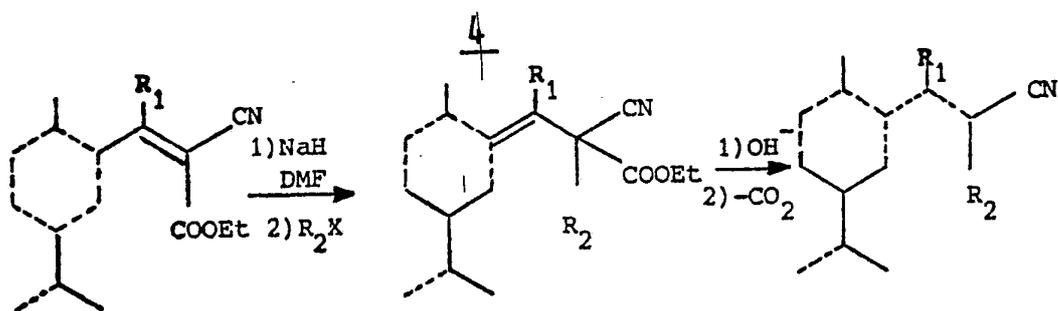
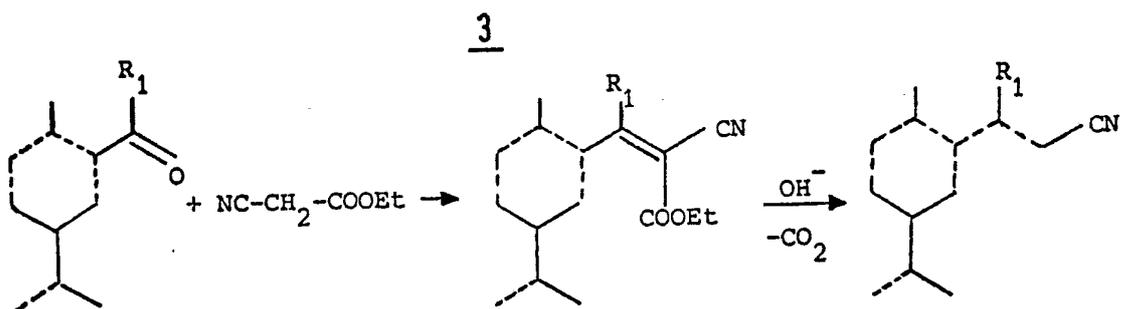
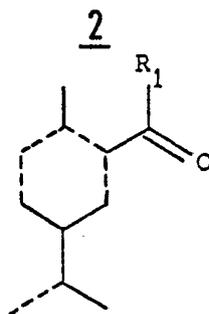
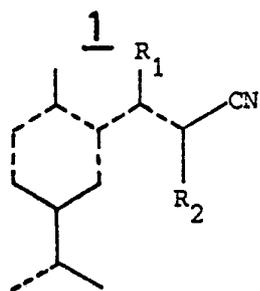
160 Linalol  
100 Zedernholzöl  
100 Gamma-methylionen  
70 Geraniol  
70 Citronello  
60 Alpha-Amylzimtsäurealdehyd  
50 Benzylacetat  
50 Vertenex (IFF)  
50 Amylsalicilat  
40 Phenyläthylalkohol  
40 Lyral (IFF)  
30 Celestolide (IFF)  
30 Moschus Ambrett  
20 Cananga-Öl  
20 Lilial (Givaudan)  
20 Eichenmoos, abs.  
15 Dimethylbenzylcarbinylacetat  
15 Dihydromyrcenol  
10 litsea-cubeba-Öl  
10 Zimtblattöl  
5 Aurantiol (Schiffsche Base Hydroxycitronellal-methyl-anthranilat)  
5 Laurylaldehyd  
5 Methylnonylacetaldehyd  
5 Anisalkohol  
15 Mischung von isomeren Nitrilen nach Beispiel I

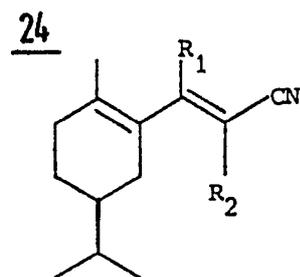
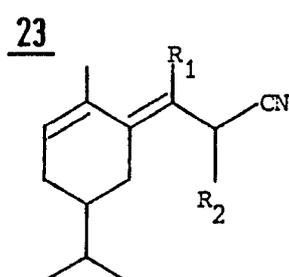
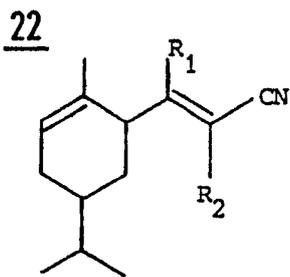
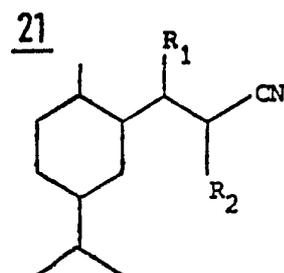
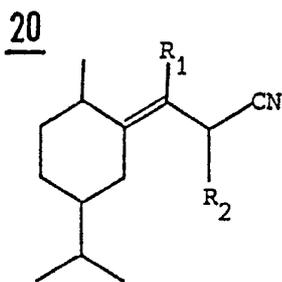
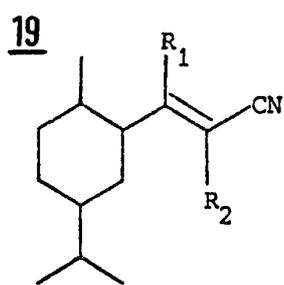
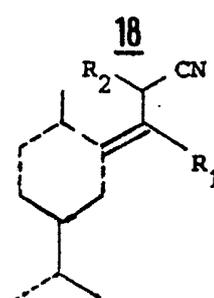
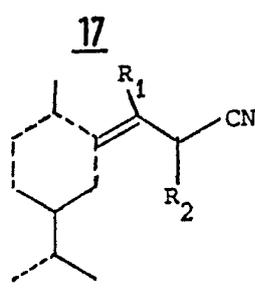
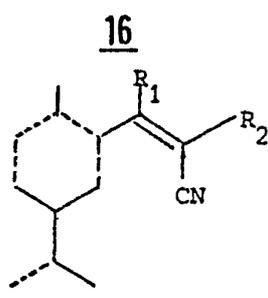
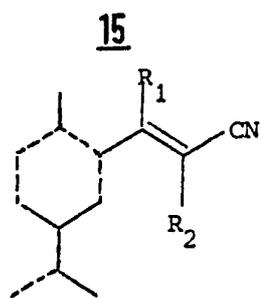
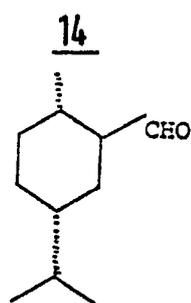
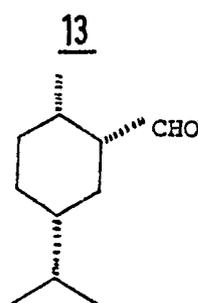
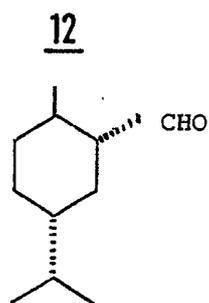
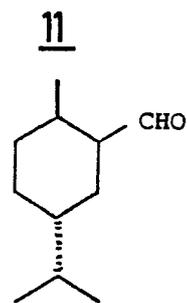
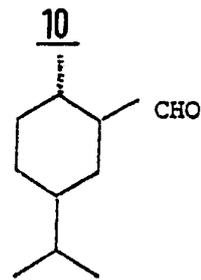
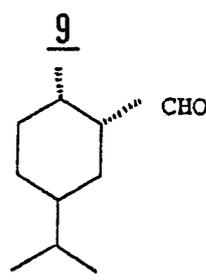
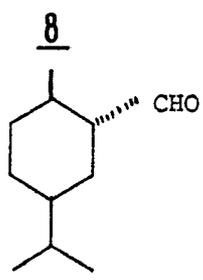
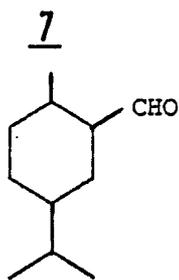
1000

Die Zugabe von 1,5% der Nitrilmischung nach Beispiel I gibt einen deutlichen und erwünschten Effekt.

651 543

3 Blatt Blatt 1

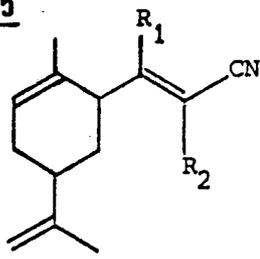




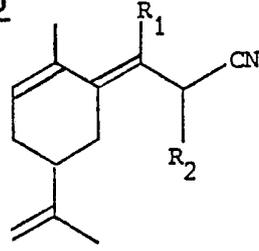
651 543

3 Blatt Blatt 3

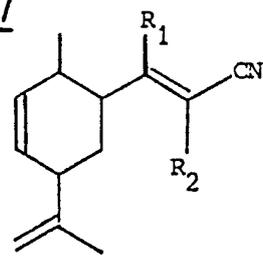
25



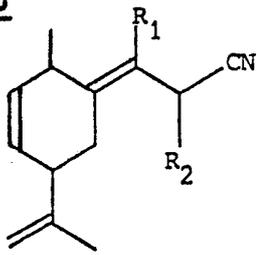
26



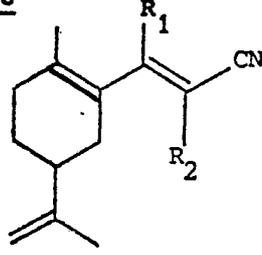
27



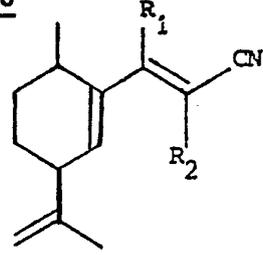
28



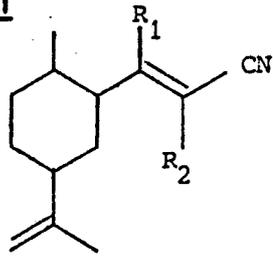
29



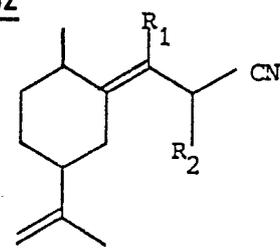
30



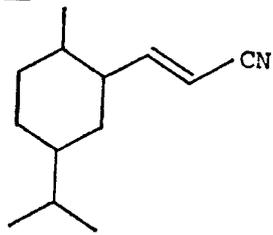
31



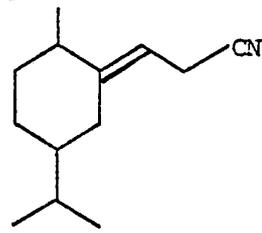
32



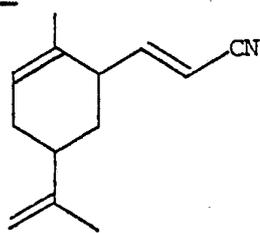
33



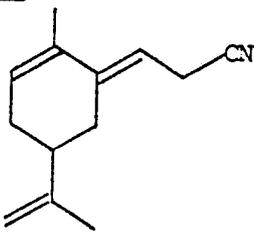
34



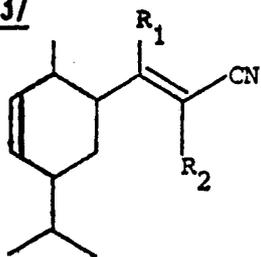
35



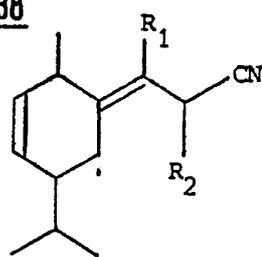
36



37



38



39

