



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

641 202

⑯ Gesuchsnummer: 1669/79

⑯ Inhaber:
Dragoco Gerberding & Co. GmbH, Holzminden
(DE)

⑯ Anmeldungsdatum: 20.02.1979

⑯ Erfinder:
Dr. Erich Klein, Holzminden (DE)
Willi Rojahn, Holzminden (DE)

⑯ Patent erteilt: 15.02.1984

⑯ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑯ Patentschrift
veröffentlicht: 15.02.1984

⑭ Fixateur für Parfümkompositionen.

⑮ 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol ist eine neue Verbindung.

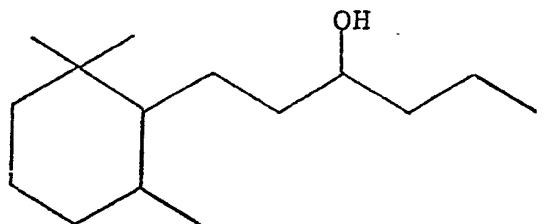
Seine Herstellung erfolgt folgendermassen: Citral wird in Gegenwart von Basen mit Pentan-2-on kondensiert. Das so erhaltene 8,12-Dimethyl-trideca-5,7,11-tri-en-4-on wird mit Phosphorsäure cyclisiert. Das dabei erhaltene 1-(2,6,6-Trimethylcyclohex-2'-enyl)-hex-1-en-3-on wird total hydriert.

Das 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol kann als Fixateur für Parfümkompositionen verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol.
2. Verfahren zur Herstellung von 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Citral in Gegenwart von Basen mit Pentan-2-on zum 8,12-Dimethyl-trideca-5,7,11-tri-en-4-on kondensiert, letztere Verbindung mit Phosphorsäure cyclisiert und das erhaltene 1-(2,6,6-Trimethylcyclohex-2'-enyl)-hex-1-en-3-on total hydriert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe 1, also die Kondensation, mit Alkalihydroxyd in einem für die Reaktion inerten Lösungsmittel durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation bei etwa Zimmertemperatur mit Alkalihydroxyd in einem für die Reaktion inerten Lösungsmittel durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation mit alkoholischer Natronlauge oder alkoholischer Kalilauge durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe 2, also die Cyclisierung, durch langsame Zugabe von Phosphorsäure bei etwas unter Zimmertemperatur, anschliessende leichte Erwärmung auf Zimmertemperatur unter mehrstündigem Röhren und erneutes leichtes Erwärmen auf ca. 10° über Zimmertemperatur wiederum unter mehrstündigem Röhren durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Stufe, also die Hydrierung, durch katalytische Hydrierung unter Druck durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Hydrierung Raney-Nickel als Katalysator verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur während der Hydrierung auf 150 bis 200 °C gesteigert wird.
10. Verwendung von 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol nach Anspruch 1 als Fixateur für Parfümkompositionen.
11. Verwendung nach Anspruch 10 in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Gesamtkomposition.
12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11 als Fixateur für Parfümkompositionen zur Parfümierung von kosmetischen Erzeugnissen oder, nach Verdünnen oder Vermischen mit Parfümträgern, für Parfüms oder Toilettenwässer.

Die Erfindung betrifft die neue Verbindung 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol der Strukturformel I



ihre Herstellung sowie ihre Verwendung als Fixateur für Parfümkompositionen.

Es wurde gefunden, dass ein Zusatz von 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol eine Abrundung und Fixierung von Parfümkompositionen unter gleichzeitiger Steigerung der Duftintensität bewirkt. Die verwendete Menge beträgt üblicherweise 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf Gesamtkomposition, wobei insbesondere ab etwa 3% eine sehr deutliche Fixateurwirkung festzustellen ist. Grundsätzlich können auch mehr als 25% verwendet werden, was jedoch von der Komposition abhängt und durch einige Routineversuche leicht festgestellt werden kann. Der Ausdruck Parfümkomposition bedeutet insbesondere ein sogenanntes Parfümöl, also das Konzentrat, das dann zur Erzielung von Parfüms verdünnt wird oder das zur Parfümierung von kosmetischen Erzeugnissen, beispielsweise Seifen, Haarwässer oder Cremes, verwendet wird. Ein solches Parfümöl enthält neben dem Fixateur Riechstoffe und ätherische Öle.

Das 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol ist selbst nicht als Riechstoff im herkömmlichen Sinne zu betrachten,

da dieser gesättigte sekundäre Alkohol von einem bemerkens-

werten Teil der Testpersonen, die diese Substanz beurteilen

sollten, als geruchlos oder nur als sehr schwach duftend be-

zeichnet wurde, während andere Personen eine intensiv strah-

lende, holzige, leicht animalisch-urinige Duftnote wahrnah-

men.

Die Anosmie, d.h. die Unfähigkeit der Geruchswahrnehmung zahlreicher Personen gegenüber diesem neuen Alkohol, ist vergleichbar mit der Wirkung verschiedener, sehr teurer tierischer Fixateure wie Moschus und Ambra, deren Duft

ebenfalls von bestimmten Personen nicht oder nur schwach wahrgenommen werden kann.

Das Auftreten einer Anosmie gegenüber einem bestimmten Stoff scheint, speziell im Bereich der Parfümerie, stets auf besonders gut fixierende Eigenschaften eines Stoffes hinzu-

weisen und trifft zumindest für alle bislang bei der Herstel-

lung von Parfümkompositionen verwendeten Fixateure zu.

Diese aufgezeigten vorteilhaften Eigenschaften von 1-(2,

6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol unterscheidet diese Sub-

stanz von den homologen seit langem bekannten Produkten,

wie iso-Tetrahydromethyljonal und n-Tetrahydromethyljo-

nol die keinerlei fixierende Wirkung entfalten und gegenüber

denen auch keine Anosmien festgestellt wurden.

Das 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol kann auf an sich bekannte Weise (analog J. Amer. chem. Soc. 46, 119

40 (1924) und Helv. chim. Acta 26, 2151 (1943) durch Konden-

sation von Citral mit Pentan-2-on in Gegenwart von Basen

zum 8,12-Dimethyl-trideca-5,7,11-tri-en-4-on, Cyclosierung

desselben mit Phosphorsäure, und anschliessender totaler

Hydrierung des Cyclosiationsproduktes, erhalten werden.

Die folgenden Beispiele zeigen einerseits die Herstellung

der neuen Verbindung 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-

3-ol sowie einige Rezepturen für die Verwendung von

1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol als Fixateur in Par-

fümölen.

Beispiel 1

Herstellung von 1-(2',6',6'-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol

1. Stufe: Zu 1520 g Citral und 1720 g Methyl-n-propylke-

ton werden unter Röhren bei 20–25 °C 32 g Natriumhydro-

xyd gelöst in 200 ml Methanol zugetropft und 24 Stunden bei

dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wird mit 60 g Eis-

essig neutralisiert, das gebildete Reaktionswasser abgetrennt

und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Methyl-n-pro-

pylketon abdestilliert. Das Reaktionsprodukt wird destillativ

gereinigt. Ausbeute 1,66 kg 8,12-Dimethyltrideca-5,7,12-

tri-en-4-on.

Kp₂: -225° d₄²⁰ = 0,9134; n_D²⁰ = 1,5232.

2. Stufe: 1,66 kg 8,12-Dimethyltrideca-5,7,12-trien-4-on

gelöst in 3 kg Benzol werden unter Röhren bei 10–15 °C zu

1,66 kg Phosphorsäure getropft und 2 Stunden bei 20° und

anschliessend 3 Stunden bei 30 °C gerührt. Dann wird Wasser

zugegeben, die wässrige Phase 2mal mit Benzol extrahiert, das Benzolextrakt mit Natriumkarbonatlösung neutral gewaschen und dann das Benzol destillativ entfernt. Das Reaktionsprodukt destillativ gereinigt. Ausbeute: 1,3 kg 1-(2',6',6'-Trimethylcyclohex-2'-enyl)-hex-1-en-3-on	90 g Hydroxycitronellal 85 g Lilial 85 g Lavendelöl franz. 4 = /42% 65 g Nerol 5 40 g Cumarin 40 g Moschus Keton 40 g Moschus Ambrette 25 g Linalool 20 g Amylsalicylat 20 g Eugenol 20 g Ylang-Ylang-Öl extra 15 g Patchoulyöl Singapore 10 g Vanillin 5 g Iron beta
Kp ₂ : -190°, d ₄ ²⁰ = 0,9389, n _D ²⁰ = 1,4953	10
3. Stufe: 1,3 kg 1-(2',6',6'-Trimethylcyclohex-2'-enyl)-hex-1-en-3-on werden in Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator bei 100 atü H ₂ -Druck bis zur Aufnahme von 3 Mol H ₂ hydriert. Reaktionstemperatur wird im Laufe der Hydrierung auf 180° gesteigert. Das Hydrierungsprodukt wird destillativ gereinigt. Ausbeute: 1,1 kg 1-(2',6',6'-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol	15 ————— 900 g

*Beispiel 2**Rosenbouquet*

300 g Phenyläethylalkohol	
200 g Citronellol	
100 g Geraniol	
100 g Phenyläethylacetat	
50 g Aldehyd C 11 Undecylen 10% in DPG	
50 g Geraniumöl Bourbon	
50 g Rosamen	
40 g Jonon beta	
30 g Citronellylacetat	
20 g Aldehyd C 9 10% in DPG	
20 g Iron beta 10% in DPG	
10 g Rosenoxid 10%ig in DPG	
—————	
970 g	

Durch Zusatz von 30 g 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol erhält die obige Mischung einen strahlenden Duft, der zeitlich erheblich länger wahrnehmbar ist, als der Duft der obigen Mischung ohne den Zusatz.

Beispiel 3

Parfümöl mit exotischer, blumiger Duftnote	
140 g Phenyläethylalkohol	
100 g alpha-Hexylzimtaldehyd	
100 g Benzylacetat	

Ein Zusatz von 100 g 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol verstärkt die blumige Duftnote und gibt dem Parfüm eine erheblich längere Haftfähigkeit.

Beispiel 4

Parfümöl mit holzig-pudriger Note für Seifen	
25 150 g Benzylbenzoat	
100 g Cumarin	
100 g Geraniol	
100 g Lavandin Abrialis	
100 g Linalylacetat	
30 75 g Phenyläethylalkohol	
65 g Patchoulyöl Sing. rekt.	
50 g Amylsalicylat	
50 g Linalool	
35 35 g Geraniumöl Bourbon	
20 g alpha-Hexylzimtaldehyd	
20 g Sandelholzöl, ostintisch	
5 g Anisaldehyd	
2 g Aldehyd C 12 Laurin	
40 —————	
872 g	

Ein Zusatz von 128 g 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol verleiht der zuvor etwas stumpf und flach riechenden Parfümkomposition eine langhaftende, ausstrahlende, natürliche Note.