



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 11 B 9/00  
C 07 C 31/135  
A 61 K 7/46

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**641 202**

⑳ Gesuchsnummer: 1669/79

㉔ Anmeldungsdatum: 20.02.1979

㉓ Priorität(en): 22.02.1978 DE 2807584

㉒ Patent erteilt: 15.02.1984

㉑ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.02.1984

㉗ Inhaber:  
Dragoco Gerberding & Co. GmbH, Holzminden  
(DE)

㉖ Erfinder:  
Dr. Erich Klein, Holzminden (DE)  
Willi Rojahn, Holzminden (DE)

㉕ Vertreter:  
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,  
Patentanwälte, Basel

⑤④ **Fixateur für Parfümkompositionen.**

⑤⑦ 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol ist eine neue Verbindung.

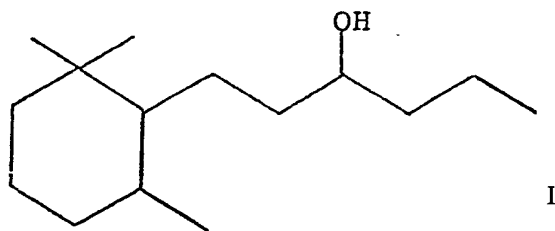
Seine Herstellung erfolgt folgendermassen: Citral wird in Gegenwart von Basen mit Pentan-2-on kondensiert. Das so erhaltene 8,12-Dimethyl-trideca-5,7,11-tri-en-4-on wird mit Phosphorsäure cyclisiert. Das dabei erhaltene 1-(2,6,6-Trimethylcyclohex-2'-enyl)-hex-1-en-3on wird total hydriert.

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 Rühren und erneutes leichtes Erwärmen auf ca. 10° über Zimmertemperatur wiederum unter mehrstündigem Rühren 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 übli-

cherweise 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 bemerkenswerten Teil der Testpersonen, die diese Substanz beurteilen sollten, als geruchlos oder nur als sehr schwach duftend bezeichnet wurde, während andere Personen eine intensiv strahlende, holzige, leicht animalisch-urinige Duftnote wahrnahmen.

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 hinzuweisen und trifft zumindest für alle bislang bei der Herstellung von Parfümkompositionen verwendeten Fixateure zu. Diese aufgezeigten vorteilhaften Eigenschaften von 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol unterscheidet diese Substanz von den homologen seit langem bekannten Produkten, wie iso-Tetrahydromethyljonol und n-Tetrahydromethyljonol 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 (1924) und Helv. chim. Acta 26, 2151 (1943) durch Kondensation von Citral mit Pentan-2-on in Gegenwart von Basen zum 8,12-Dimethyl-trideca-5,7,11-tri-en-4-on, Cyclisierung desselben mit Phosphorsäure, und anschliessender totaler Hydrierung des Cyclisationsproduktes, 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 Parfümölen.

## Beispiel 1

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

1. Stufe: Zu 1520 g Citral und 1720 g Methyl-n-propylketon werden unter Rühren bei 20–25 °C 32 g Natriumhydroxyd gelöst in 200 ml Methanol zugetropft und 24 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wird mit 60 g Eisessig neutralisiert, das gebildete Reaktionswasser abgetrennt und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Methyl-n-propylketon abdestilliert. Das Reaktionsprodukt wird destillativ gereinigt. Ausbeute 1,66 kg 8,12-Dimethyltrideca-5,7,12-trien-4-on.

Kp<sub>2</sub>: –225° d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9134; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5232.

2. Stufe: 1,66 kg 8,12-Dimethyltrideca-5,7,12-trien-4-on gelöst in 3 kg Benzol werden unter Rühren 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

Kp<sub>2</sub>: -190°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9389, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4953

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<sub>2</sub>-Druck bis zur Aufnahme von 3 Mol H<sub>2</sub> 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

Kp<sub>2</sub>: 123°, d<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9147; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4720

#### Beispiel 2

##### Rosenbouquet

300 g Phenyläthylalkohol  
200 g Citronellol  
100 g Geraniol  
100 g Phenyläthylacetat  
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 Phenyläthylalkohol  
100 g alpha-Hexylzimaldehyd  
100 g Benzylacetat

90 g Hydroxycitronellal  
85 g Lilial  
85 g Lavendelöl franz. 4= /42%  
65 g Nerol  
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

900 g

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

150 g Benzylbenzoat  
100 g Cumarin  
100 g Geraniol  
100 g Lavandin Abrialis  
100 g Linalylacetat  
75 g Phenyläthylalkohol  
65 g Patchoulyöl Sing. rekt.  
50 g Amylsalicylat  
50 g Linalool  
35 g Geraniumöl Bourbon  
20 g alpha-Hexylzimaldehyd  
20 g Sandelholzöl, ostintisch  
5 g Anisaldehyd  
2 g Aldehyd C 12 Laurin

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.