

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 829 529 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.03.1998 Patentblatt 1998/12

(51) Int. Cl.⁶: **C11B 9/00**, A61K 7/46,
A23L 1/226, A23L 1/235

(21) Anmeldenummer: **97115444.8**

(22) Anmeldetag: **06.09.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV RO SI

(30) Priorität: **17.09.1996 DE 19637781**

(71) Anmelder:
**Dragoco Gerberding & Co Aktiengesellschaft
D-37603 Holzminden (DE)**

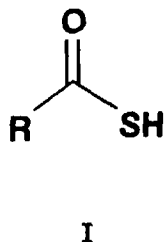
(72) Erfinder:
• **Pickenhagen, Wilhelm, Dr.
37671 Hörter (DE)**

- **Schöning, Axel, Dr.
37603 Holzminden (DE)**
- **Widder, Sabine, Dr.
37603 Holzminden (DE)**
- **Lauven, Dirk
37603 Holzminden (DE)**

(74) Vertreter:
**Eikenberg, Kurt-Rudolf, Dr. Dipl.-Chem.
Patentanwalt
Schackstrasse 1
30175 Hannover (DE)**

(54) **Riech- und/oder Aromastoffe**

(57) Beschrieben wird die Verwendung von Thio-
carbonsäuren der allgemeinen Formel



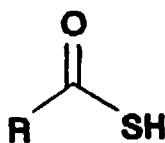
R = Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl

als Riech- und/oder Aromastoff. Zudem werden Riech-
und/oder Aromastoffkompositionen beschrieben, die
einen Gehalt an Thiocarbonsäuren der allgemeinen
Formel I aufweisen. Bevorzugt sind dabei Massenge-
halte der Thiocarbonsäuren zwischen 10^{-6} und 5×10^{-4} .
Insbesondere tropische Aromen und Duftstoffe lassen
sich in olfaktorischer und sensorischer Hinsicht positiv
durch die Thiocarbonsäuren beeinflussen.

EP 0 829 529 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung der bekannten Thiocarbonsäuren der allgemeinen Formel I als Riech- und/oder Aromastoff (Geschmackstoff).



I

R = Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl

Die Erfindung betrifft ferner Riech- und/oder Aromastoffkompositionen, die durch einen Gehalt an Thiocarbonsäuren der allgemeinen Formel I gekennzeichnet sind. Dabei können die erfindungsgemäßen Thiocarbonsäuren sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination miteinander eingesetzt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können in der dem Fachmann bekannten Weise hergestellt werden; die Herstellungsverfahren sind in der Fachliteratur beschrieben.

Generell besteht ein beständiger Bedarf an synthetischen Riech- und Aromastoffen, die sich günstig und mit gleichbleibender Qualität herstellen lassen, bei längerer Lagerung möglichst auch im Kontakt mit anderen Stoffen stabil bleiben und erwünschte olfaktorische bzw. geschmackliche Eigenschaften haben. Riechstoffe sollen angenehme, möglichst naturnahe Duftnoten von ausreichender Intensität aufweisen und in der Lage sein, den Duft von kosmetischen oder technischen Konsumgütern vorteilhaft zu beeinflussen. Aromastoffe sollen gut verträglich sein, an typische Geschmackskomponenten beliebter Speisen erinnern oder sogar mit diesen identisch sein und dazu beitragen können, den Geschmack von Lebensmitteln, oral zu verabreichenden Medikamenten und dergleichen positiv zu beeinflussen. Das Auffinden von Riech- und Aromastoffen, die diesen Anforderungen entsprechen, hat sich als verhältnismäßig aufwendig erwiesen und erfordert regelmäßig umfangreiche Untersuchungen, insbesondere wenn interessante neuartige Duftnoten oder Geschmacksrichtungen angestrebt werden.

Die Suche nach geeigneten Riech- oder Aromastoffen wird für den Fachmann insbesondere durch folgende Sachverhalte erschwert:

- Die Mechanismen der Duft- bzw. Aromaentwicklung sind nicht bekannt.
- Eine quantitative Charakterisierung eines Duftes oder Aromas ist nicht möglich.
- Die Zusammenhänge zwischen der Duft- und/oder Aromaentwicklung einerseits und der chemischen Struktur des Riech- und/oder Aromastoffs andererseits sind nicht hinreichend erforscht.
- Häufig bewirken bereits geringfügige Änderungen am strukturellen Aufbau bekannter Riech- oder Aromastoffe starke Änderungen der olfaktorischen bzw. geschmacklichen Eigenschaften und beeinträchtigen die Verträglichkeit für den menschlichen Organismus.

Der Erfolg der Suche nach geeigneten Riech- oder Aromastoffen hängt deshalb häufig von der Intuition des Suchenden ab.

Thioessigsäure ist in der Literatur (Römpp Chemie Lexikon, Thieme Verlag Stuttgart, 9. Auflage, Band 6, S. 4585) als farblose bis gelbe, an der Luft rauchende Flüssigkeit mit stechendem, unangenehmem Geruch beschrieben, deren Dämpfe die Augen, die Atemwege und die Lunge sowie die Haut reizen und schädigen. Die übrigen erfindungsgemäßen Thiocarbonsäuren besitzen ähnliche Eigenschaften.

Angesichts dieser dem Fachmann bekannten Eigenschaften ist es eine Überraschung, daß die erfindungsgemäßen Thiocarbonsäuren jetzt - in für den menschlichen Organismus unschädlicher Verdünnung - als ausgezeichnete Riech- und Aromastoffe erkannt wurden.

Thioessigsäure wurde bisher zwar vielfach als Reagenz zur Einführung von Schwefel in organische Substanzen

verwendet und fand somit auch Eingang in die Synthese von Duft- und Aromastoffen; in EP 369 668, US 4 886 897 und US 4 285 984 ist beispielsweise jeweils die Synthese eines Duft- oder Aromastoffes mit Hilfe von Thioessigsäure beschrieben. Angesichts der spürbaren unangenehmen Eigenschaften der Thioessigsäure (s.o.) und angesichts Ihrer beträchtlichen Reaktivität gegenüber organischen Verbindungen lag es aber fern, sie selbst als Riech- oder Aromastoff einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Thiocarbonsäuren sind - in jeweils abgestimmter geringer Konzentration - vorzüglich geeignet zum Einsatz in Aromen der verschiedensten Art. Sie weisen einen schwefligen, herb-fruchtigen oder frisch-fruchtigen Geschmack auf und eignen sich daher besonders für den Einsatz in Fruchtaromen, insbesondere tropischen Fruchtaromen wie Grapefruit, Guave, Mango, Ananas, Passionsfrucht und dergleichen. Thioessigsäure ist besonders gut zur Verwendung in Grapefruitöl geeignet; hier kann eine deutliche Typisierung in Richtung herb-schaliger-fruchtiger erreicht werden (vgl. auch Beispiel 1 unten).

Geruchlich zeichnen sich ausreichend verdünnte Thioessig- und Thiopropionsäure durch eine natürlich-fruchtige oder schweflig-fruchtige Note aus, wie sie in vielen Duftstoffkompositionen (= Riechstoffkompositionen) erwünscht ist. Thiobuttersäure verleiht bestimmten Duftstoffkompositionen eine erdbeerartige Note, Thiobenzoessäure vermittelt in bestimmten Duftstoffkompositionen eine frisch-fruchtige Note mit Grapefruit-Akzenten.

Die erfindungsgemäßen Thiocarbonsäuren können mit den für Duft- und Geschmacksstoffkompositionen üblicherweise verwendeten Bestandteilen vermischt bzw. solchen Kompositionen zugesetzt werden. Das Ziel ist dabei immer die Einstellung eines an den gewünschten olfaktorischen oder sensorischen Effekt angepaßten Gewichtsanteils (oder entsprechend: einer angepaßten Konzentration) der Thiocarbonsäure innerhalb der Gesamtkomposition. Günstige Gewichtsanteile (= Massengehalte) liegen normalerweise unterhalb von 10^{-4} und häufig im Bereich zwischen 10^{-6} und 5×10^{-4} , in besonders gelagerten Fällen können sie aber auch 10^{-4} übersteigen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand einiger ausgewählter Beispiele näher erläutert. Jeweils ausgehend von typischen Grundkompositionen wird dabei der Effekt beschrieben, den der Zusatz bzw. die Beimischung der erfindungsgemäßen Thiocarbonsäuren mit sich bringt. Die beschriebenen olfaktorischen und sensorischen Effekte stellen sich in ähnlicher Weise auch bei anderen typischen Grundkompositionen ein, insbesondere bei anderen tropischen Aromen und Duftstoffen.

Die in den Beispielen genannten Mengen sind jeweils "Gewichtsteile".

Beispiel 1

Geschmacksstoffkomposition Grapefruit:	A	B
para-Cymol	0,30	0,30
beta-Pinen	0,40	0,40
Octanal	0,50	0,50
Decanal	0,70	0,70
Carveol	0,90	0,90
Grapefruitsaftaromaöl 3-fach	100,00	100,00
Orangenöl Terpene	120,00	120,00
Ethanol	777,20	769,20
Thioessigsäure 1 % in Ethanol		8,00
	1.000,00	1.000,00

Das Aroma der Geschmacksstoff-Grundkomposition (Spalte A) wird durch den Zusatz von Thioessigsäure (Spalte B; 8 Gewichtsteile einer 1%igen Lösung in Ethanol) deutlich herb-fruchtiger und entspricht dadurch typischer dem natürlichen Aroma einer Grapefruit.

Beispiel 2

	Duftstoffkomposition Guave:	A	B C D
5	Aldehyd C 14	70,00	70,00
	Allylcaponat	8,00	8,00
	Cassis Bourgeons Abs. 30 % Migliol	5,00	5,00
10	Cumarin	20,00	20,00
	Dihydromyrcenol	30,00	30,00
	Dimethylbenzylcarbinybutyrat	65,00	65,00
	Ethyl Maltol	5,00	5,00
15	Frambinon crist.	10,00	10,00
	Guave 10875 N	20,00	20,00
	Heilotropin	30,00	30,00
20	Hexenylacetat cis-3	10,00	10,00
	Hexylbutyrat	8,00	8,00
	Hexylzimaldehyd	160,00	160,00
	Hivertal	10,00	10,00
25	Indol	3,00	3,00
	Iridon-beta	65,00	65,00
	Linalool	130,00	130,00
30	Methyloctincarbonat	1,00	1,00
	Orangenöl Guinea	150,00	150,00
	Phenylacetaldehyd 50% in Dipropylenglykol	10,00	10,00
	Phenylethylalkohol	100,00	100,00
35	Phenylethylisobutytrat	40,00	40,00
	Rosenoxyd-L	5,00	5,00
	Styrolacetat	12,00	12,00
40	Zimtalkohol	30,00	30,00
	Thiocarbonsäure gem. Formel I 1% in DEP		3,00
		997,00	1000,00

Beispiel 2 B: Der Geruch der Duftstoff-Grundkomposition A wird durch den Zusatz von Thioessigsäure (Spalte B; R = Methyl; 3 Gewichtsteile einer 1%igen Lösung in Diethylphtalat) deutlich schweflig-fruchtiger, wobei der natürliche Geruch einer Guave betont wird.

Beispiel 2 C: Der Duft der Duftstoff-Grundkomposition A gewinnt durch den Zusatz von Thiobuttersäure (Spalte C; R = Propyl; 3 Gewichtsteile einer 1%igen Lösung in Diethylphtalat) eine zunehmende Intensität der erdbeerartigen Noten. Der Gesamteindruck der Komposition ist komplexer und als weicher/voluminöser zu beschreiben.

Beispiel 2 D: Der Duft der Duftstoff-Grundkomposition A wird durch den Zusatz von Thiobenzoessäure (Spalte D; R = Phenyl; 3 Gewichtsteile einer 1%igen Lösung in Diethylphtalat) deutlich frisch-fruchtiger und bekommt eine stärkere Kopfnote, die Grapefruitaspekte aufweist.

Beispiel 3

	Geschmackstoffkomposition Mango:	A	B
5	Sulphurol	0,05	0,05
	Phenylethylalkohol	2,00	2,00
	cis-3-Hexenol	3,00	3,00
10	cis-3-Hexenylacetat	3,00	3,00
	Gamma-Decalacton	10,00	10,00
	Ethylbutyrat	10,00	10,00
	Myrcen	15,00	15,00
15	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)furanon 15 % in Propylenglycol	20,00	20,00
	Triacetin	936,95	926,95
	Thioessigsäure 1 % in Triacetin		10,00
20		1.000,00	1.000,00

Das Aroma der Geschmackstoff-Grundkomposition A wird durch den Zusatz von Thioessigsäure (Spalte B; 10 Gewichtsteile einer 1 %igen Lösung in Triacetin) terpeniger, schaliger und herb-fruchtiger beeinflusst.

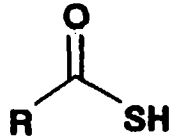
Beispiel 4

	Geschmackstoffkomposition Guave	A	B
30	Maltol	4,50	4,50
	beta-Ionon	0,20	0,20
	cis-3-Hexenol	0,50	0,50
35	Hexenylisovalerat	1,00	1,00
	Cinnamylacetat	2,00	2,00
	-Undecalacton	2,00	2,00
40	Limonen	4,00	4,00
	Ethylacetat	6,00	6,00
	Propylenglykol	979,80	976,80
45	Thioessigsäure 1 % in Ethanol		3,00
		1.000,00	1.000,00

Das Aroma der Grundkomposition A wird durch den Zusatz von Thioessigsäure (Spalte B; 3 Gewichtsteile einer 1 %igen Lösung in Ethanol) schwefeliger, terpenig-fruchtiger und wirkt tropischer.

Patentansprüche

1. Verwendung von Thiocarbonsäuren der allgemeinen Formel I als Riech- und/oder Aromastoff.



I

R = Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl

2. Riech- und/oder Aromastoffkomposition, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt an einer oder mehreren Thiocarbonsäuren der allgemeinen Formel I aufweist.
3. Riech- und/oder Aromastoffkomposition nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Massengehalt an Thiocarbonsäuren der allgemeinen Formel unterhalb von 10^{-4} liegt.