



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: A 61 K 7/46
C 11 B 9/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

646 870

⑳① Gesuchsnummer: 9832/79

⑦③ Inhaber:
Naarden International N.V., Naarden-Bussum
(NL)

⑳② Anmeldungsdatum: 01.11.1979

⑳③ Priorität(en): 03.11.1978 NL 7810966

⑦② Erfinder:
Boelens, Harmannus, Huizen (NL)
Ter Heide, Roelof, Bussum (NL)

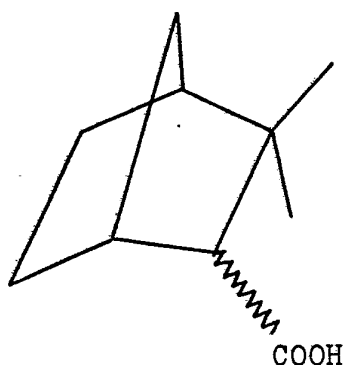
⑳④ Patent erteilt: 28.12.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 28.12.1984

⑦④ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Parfümkompositionen und Verwendung derselben.**

⑤⑦ 3,3-Dimethylbicyclo-[2.2.1]-heptan-2-carbonsäure
der Formel:



ist ein Riechstoff. Die Verbindung hat einen starken, etwas sauren Geruch, der an Cistusöl und Olibanum erinnert. Die Verbindung wird als Riechstoffkomponente zur Herstellung von Parfümkompositionen verwendet; die so hergestellten Parfümkompositionen werden zur Herstellung von durchgehend parfümierten Kosmetika, Körperpflegemitteln und Haushaltprodukten verwendet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Parfümkompositionen, dadurch gekennzeichnet, dass man 3,3-Dimethylbicyclo-[2.2.1]-heptan-2-carbonsäure als Riechstoff-Komponente verwendet.

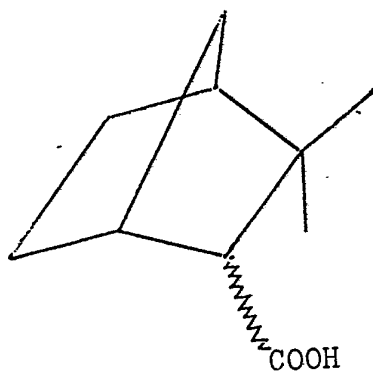
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Parfümkompositionen, die mindestens 0,01 Gew.-% 3,3-Dimethylbicyclo-[2.2.1]-heptan-2-carbonsäure enthalten.

3. Verwendung von nach dem Verfahren nach Anspruch 1 hergestellten Parfümkompositionen zur Herstellung von durchgehend parfümierten Kosmetika, Körperpflegemitteln und Haushaltsprodukten.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Parfümkompositionen unter Verwendung von 3,3-Dimethylbicyclo-[2.2.1]-heptan-2-carbonsäure, einer bicyclischen Monoterpensäure mit einem Camphengerüst, als Riechstoffkomponente und auf die Verwendung der so hergestellten Parfümkompositionen zur Herstellung von durchgehend parfümierten Kosmetika, Körperpflegemitteln und Haushaltsprodukten.

Es besteht dauernd Interesse für die Herstellung und Verwendung von synthetischen Riechstoffen, da diese immer in der gewünschten Menge und mit gleichmässiger Qualität hergestellt werden können, was bei natürlich vorkommenden Riechstoffen nicht der Fall ist.

Es wurde gefunden, dass 3,3-Dimethylbicyclo-[2.2.1]-heptan-2-carbonsäure der Formel:



(I)

ein wertvoller Riechstoff mit einem starken, etwas sauren Duft, der an Cistusöl und Olibanum erinnert, ist.

3,3-Dimethylbicyclo-[2.2.1]-heptan-2-carbonsäure, die im folgenden als Verbindung der Formel I bezeichnet wird, wurde in Bull. Soc. Chim. France 1972, 4770-4777 als Zwischenprodukt für die Synthese des entsprechenden Alkohols beschrieben. Ferner wurde die Synthese der Verbindung der Formel I in Monatshefte für Chemie 107, 387 (1976) beschrieben, wobei erwähnt wurde, dass es sich um ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Herstellung von z. B. bicyclischen Riechstoffen handelt. In Nippon Kagaku Zasshi 85, 593-597 (1964) wird angegeben, dass z. B. die Verbindung der Formel I durch Oxydation von Camphen mit Hilfe von Persäuren erhalten werden kann; siehe Chem. Abstr. 62, 11858c (1965).

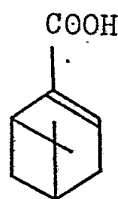
In den zuletzt genannten drei Veröffentlichungen finden sich überhaupt keinerlei Hinweise auf die olfaktorischen Eigenschaften der Verbindung der Formel I.

Die Verbindung der Formel I wurde auch in der NL-OS Nr. 76.05914 als eine von vielen Verbindungen erwähnt, die eine physiologische Kühlwirkung zeigen, wenn sie mit den inneren oder äusseren Oberflächengewebe des Körpers (Haut, Schleimhäute) in Berührung gebracht werden. Diese Kühlwirkung auf die Haut und die Schleimhäute des Nasenrachens konnte nicht bestätigt werden, aber es wurde gefunden, dass die Verbindung einen starken sauren und etwas harzartigen, cistusöl- und olibanumöhlähnlichen Duft hat.

Ferner wurde die Verbindung der Formel I in der NL-OS Nr. 76.05913 als eine von vielen Verbindungen beschrieben, die den Duft und den Geschmack bzw. das Aroma von Produkten, die in einer Konzentration unterhalb ihres Duft- bzw. Geschmacksschwellenwertes oral angewandt werden sollen, zu steigern vermögen. Eine solche Wirkung auf den Duft anderer Riechstoffe, der übrigens nicht von direkter Bedeutung für die Verwendung als Riechstoff wäre, konnte nicht bestätigt werden.

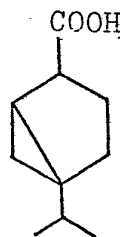
Die Verbindung der Formel I kann in vielen Parfümkompositionen verwendet werden. Die Säure der Formel I eignet sich z. B. ausgezeichnet dafür, gewissen synthetischen ätherischen Ölen, wie Cistus-, Labdanum- und Olibanumöl, mehrere erwünschte Duftnoten zu verleihen.

Vor kurzem wurden einige Monoterpensäuren in Olibanumöl [siehe Dragoco Report 1978 (Nr. 3), Seiten 55-60 und Phytochemistry 17, 1664-1666 (1978)] und in Labdanumöl [siehe Dragoco Report 1978 (Nr. 9), Seiten 192-195] gefunden, z. B. die bicyclischen Säuren Myrtensäure der Formel:



(II)

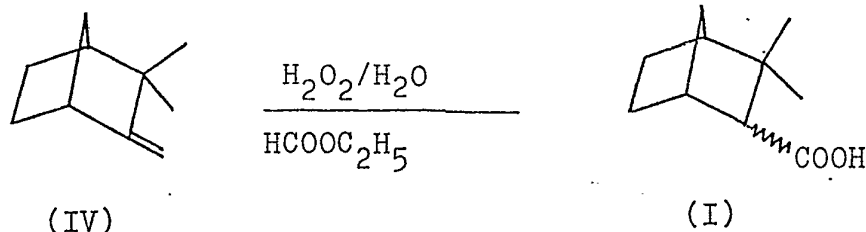
und «thujanic acid», d. h. 1-Isopropylbicyclo-[3.1.0]-hexan-4-carbonsäure der Formel:



(III)

Die chemische Struktur dieser Säuren unterscheidet sich stark von derjenigen der Verbindung der Formel I; daher ist es überraschend, dass gerade die Verbindung der Formel I erfolgreich in den genannten ätherischen Ölen verwendet werden kann.

Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel I wurden in den oben angegebenen Literaturstellen beschrieben. Die Verbindung der Formel I kann durch Oxydation einer Lösung von Camphen in einem Ameisensäureniederkylester, z. B. Ameisensäureäthylester, mit einer wässrigen Wasserstoffperoxydlösung nach folgendem Reaktionsschema ausgeführt werden:



Nach dieser Reaktion wird ein Gemisch von endo- und exo-Isomeren erhalten. Diese Isomeren können aus dem Gemisch mit Hilfe von üblichen Trennungsvorgängen isoliert werden. Für die Verwendung als Riechstoff ist es nicht erforderlich, die Isomeren zu trennen, sondern man kann auch das Isomerengemisch als solches verwenden.

Eine «Parfümkomposition» enthält einen Riechstoff oder ein Gemisch von Riechstoffen und gegebenenfalls Hilfsstoffe und kann in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder mit einem pulverigen Substrat gemischt und dann verwendet werden, um der Haut und/oder verschiedenen Produkten, wie Kosmetika, Körperpflegemitteln und Haushaltsprodukten, einen gewünschten Duft zu verleihen. Beispiele von solchen Produkten sind: Seifen, Waschmittel, Geschirrspülmittel und Reinigungsmittel, Raumluftverbesserer und Raumsprays, Parfümkugeln, Kerzen, Kosmetika, wie Cremes, Kölnisch Wasser, vor oder nach dem Rasieren anzuwendende Rasierwässer, Talkumpuder, Haarpflegemittel, Körperdesodorantien und Antitranspirationsmittel.

Riechstoffe und Gemische von Riechstoffen, die für die Herstellung von Parfümkompositionen verwendet werden können, sind z. B. natürlich vorkommende Produkte, wie ätherische Öle, Absolues, Resinoide, Harze, Concrètes usw., aber auch synthetische Riechstoffe, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Äther, Säuren, Ester, Acetale, Ketale, Nitrile usw., wozu gesättigte und ungesättigte, aliphatische, carbocyclische und heterocyclische Verbindungen gehören.

Beispiele von Riechstoffen, die in Kombination mit den Verbindungen der Formel I verwendet werden können, sind: Geraniol, Geranylacetat, Linalool, Linalylacetat, Tetrahydrolinalool, Citronellol, Citronellylacetat, Myrcenol, Myrcenylacetat, Dihydromyrcenol, Dihydromyrcenylacetat, Tetrahydromyrcenol, Terpeneol, Terpinylacetat, Nopol, Nopylacetat, β -Phenyläthanol, β -Phenyläthylacetat, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylsalicylat, Benzylbenzoat, Amylsalicylat, Styrallylacetat, Dimethylbenzylcarbinol, Trichlor-methylphenylcarbinylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Isononylacetat, Vetiverylacetat, Vetiverol, α -Hexylzimtaldehyd, 2-Methyl-3-(p-tert.-butylphenyl)-propanol, 2-Methyl-3-p-isopropylphenyl)-propanol, 3-(p-tert.-Butylphenyl)-propanol, Tricyclododecylacetat, Tricyclododecylpropionat, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbaldehyd, 4-(4-Methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexencarbaldehyd, 4-Acetoxy-3-pentyltetrahydropyran, 3-Carboxymethyl-2-pentylcyclopentan, 2-n-Heptylcyclopentanon, 3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopentanon, n-Decanal, n-Dodecanal, 9-Decenol-1, Phenoxyäthylisobutyrat, Phenylacetaldehyd-dimethylacetal, Phenylacetaldehyd-diäthylacetal, Geranylitril, Citronellylnitril, Cedrylacetat, 3-Isocamphylcyclohexanol, Cedrylmethyläther, Isolongifolanon, p-Methoxybenzonitril, Anisaldehyd, Heliotropin, Cumarin, Eugenol, Vanillin, Diphenyloxid, Hydroxycitronellal, Jonone, Methyljonone, Isomethyljonone, Irone, cis-3-Hexenol und seine Ester, Indan-Moschusriechstoffe, Tetralin-Moschusriechstoffe, Isochroman-Moschusriechstoffe, makrocyclische Ketone, Makrolacton-Moschusriechstoffe, Äthylenbrassylat, aromatische Nitro-Moschusriechstoffe.

Hilfsstoffe und Lösungsmittel, die bei der Herstellung von der Verbindung der Formel I enthaltenden Parfümkompositionen verwendet werden können, sind z. B. Äthanol, Isopropanol, Diäthylenglycolmonoäthyläther, Diäthylphthalat usw.

Die Menge der Verbindung der Formel I, die in einer Parfümkomposition oder in einem parfümierten Produkt verwendet werden kann, hängt z. B. von dem Produkt, worin das Parfüm verwendet wird, der Art und der Menge der weiteren Komponenten der Parfümkomposition und der gewünschten Duftwirkung ab und kann innerhalb breiter Grenzen schwanken. Daher ist es nur möglich, sehr ungefähre Grenzen anzugeben, die jedoch dem Fachmann genügend Information hinsichtlich der Duftstärke und der Verwendungsmöglichkeiten der Verbindung der Formel I geben. In den meisten Fällen genügt eine Menge von nur 0,01 Gew.-% in einer Parfümkomposition, um eine deutlich feststellbare Duftwirkung zu erzielen.

Die Konzentration der Verbindung der Formel I in Produkten, die mit Hilfe der diese Verbindung enthaltenden Parfümkompositionen parfümiert sind, ist naturgemäss niedriger und hängt von der Menge der Komposition ab, die dem Produkt zugesetzt wird. In manchen Fällen sind jedoch Konzentrationen von 60 Gew.-% in den Kompositionen anwendbar, um spezifische Duftnoten zu verleihen.

Die folgenden Beispiele erläutern lediglich die Herstellung und die Verwendung der Verbindung der Formel I und sollen die Erfindung nicht einschränken.

Beispiel 1

Herstellung der Verbindung der Formel I

Ein Gemisch aus 27,2 g Camphen und 30 g Ameisensäureäthylester wird zum Rückfluss erhitzt. Im Verlauf einiger Stunden werden unter dauerndem Rühren vorsichtig 30 g 60%-iges Wasserstoffperoxid zugegeben. Danach wird das Gemisch weitere 90 Minuten lang gerührt. Man lässt das Gemisch über Nacht stehen und destilliert das Lösungsmittel anschliessend unter Atmosphärendruck ab. 20 g Toluol werden zu dem Rückstand gegeben. Die Wasserschicht wird abgetrennt und die organische Schicht zweimal mit Wasser gewaschen. Die Toluollösung wird eingedampft, bis ca. 26 g eines Rückstands erhalten worden sind.

Anschliessend werden 40 g 20%-ige Natriumhydroxidlösung zugesetzt. Das Gemisch wird 1 Stunde lang unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Die Wasserschicht wird abgetrennt, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Toluol extrahiert. Der Toluol-extrakt wird mit Wasser gewaschen und dann im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert, wobei 11 g der Verbindung der Formel I erhalten werden.

Siedepunkt: 115–120 °C/2 mm; n_D^{20} : 1,4845–1,4860

Beispiel 2

Eine Parfümkomposition mit orientalischer Note wird nach dem folgenden Rezept hergestellt:

70 Gew.-Teile Cumarin
30 Gew.-Teile Ambrette-Moschus
20 Gew.-Teile 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin

100 Gew.-Teile α -Terpineol
 30 Gew.-Teile Labdanum (Resinoid)
 70 Gew.-Teile Terpinylacetat
 80 Gew.-Teile Linalool
 50 Gew.-Teile Citronellol
 30 Gew.-Teile Französisches Lavendelöl
 50 Gew.-Teile Spiköl («grande lavande»)
 60 Gew.-Teile Patchouliöl
 70 Gew.-Teile Bourbon-Geraniumöl
 30 Gew.-Teile Eugenol
 30 Gew.-Teile Sandelholzöl
 60 Gew.-Teile Acetylcedren
 70 Gew.-Teile Zedernholzöl
 50 Gew.-Teile Verbindung der Formel I
 900 Gew.-Teile

Beispiel 3

Eine Parfümkomposition mit Kiefernduftnote wurde nach dem folgenden Rezept hergestellt:

50 Gew.-Teile Cumarin
 25 Gew.-Teile Keton-Moschus
 50 Gew.-Teile Terpinylacetat
 10 Gew.-Teile Jugoslawische Mousse absolue
 600 Gew.-Teile Bornylacetat
 15 Gew.-Teile Afrikanisches Geraniumöl

4

40 Gew.-Teile Amylsalicylat
 25 Gew.-Teile 2-Methyl-3-(p-isopropylphenyl)-propanal
 20 Gew.-Teile Methylnonylacetaldehyd
 15 Gew.-Teile Aldehyd CIO
 5 20 Gew.-Teile 4-(4-Methylpenten-3-yl)-cyclohexen-3-carbaldehyd
 50 Gew.-Teile Sibirisches Fichtennadelöl
 80 Gew.-Teile Verbindung der Formel I
 1000 Gew.-Teile

10

Beispiel 4

Eine parfümierte Seife wurde hergestellt, indem man 1 kg weisse körnige Seife, 25 g der Parfümkomposition nach Beispiel 2 und 10 g Seifenfarbe in einer Pilierrmaschine intensiv
 15 mischte. Es wurden parfümierte farbige Seifenflocken erhalten, die in üblicher Weise zu Toilettenseifenstücken verpresst wurden. Die so erhaltene Seife hatte einen angenehmen und beständigen Duft.

20

Beispiel 5

Ein Raumspray mit Kiefernduft wurde hergestellt, indem man 27,2 g absoluten Alkohol, 2 g Propylenglycol, 4,8 g Diäthylglycol und 166 g Freon mit 1,2 g der nach Beispiel 3 hergestellten Parfümkomposition mischte.
 25 Aerosoldosen wurden mit dem erhaltenen Gemisch gefüllt.

30

35

40

45

50

55

60

65