

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Februar 2019 (28.02.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/037862 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 309/04 (2006.01) C07C 43/00 (2006.01)
C07D 319/06 (2006.01) C07D 409/04 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/071389

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. August 2017 (24.08.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: SYMRISE AG [DE/DE]; Mühlenfeldstr. 1,
37603 Holzminden (DE).

(72) Erfinder: GERSTMANN, Frank; Haydnweg 3, 37603
Holzminden (DE). HÖLSCHER, Bernd; Hamelnerstr. 1,
37620 Halle (DE). BRUNCKE, Sebastian; Köterbergstra-
ße 11, 37671 Höxter (DE).

(74) Anwalt: GLOBAL IP EUROPE PATENTANWALTS-
KANZLEI; Pfarrstr. 14, 80538 Munich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

(54) Title: ORGANOSULPHUR COMPOUNDS AS ODORANTS AND FLAVOURINGS

(54) Bezeichnung: ORGANOSCHWEFELVERBINDUNGEN ALS RIECH- UND GESCHMACKSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to organosulphur compounds which can be obtained from rose oxide, to methods for producing said organosulphur compounds and their use as odorants, flavourings or constituents of odorant mixtures and the products derived therefrom, in particular perfume oil compositions, detergents and shower gels.

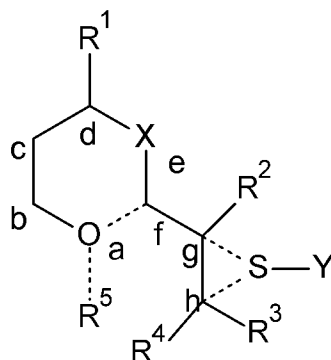
(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Organoschwefelverbindungen die sich aus Rosenoxid gewinnen lassen, die Verfahren zur Herstellung der Organoschwefelverbindungen und deren Verwendung als Riechstoffe, Geschmacksstoffe oder Inhaltsstoffe in Riechstoffmischungen und die davon abgeleiteten Produkte, insbesondere Parfümölkompositionen, Waschmittel und Duschgels.



WO 2019/037862 A1

Organoschwefelverbindungen als Riech- und Geschmackstoffe

[1] Die Erfindung betrifft neue Organoschwefelverbindungen der Formel (I)

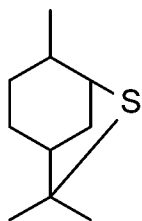
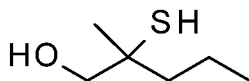
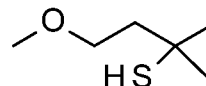
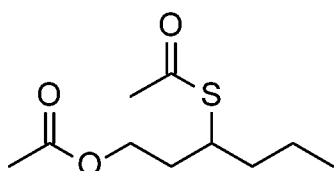
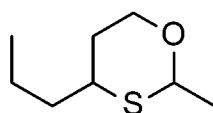
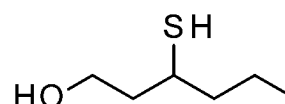


und deren Herstellung. Die nach der Erfindung beanspruchten Verbindungen der Formel (I) liegen als verschiedene erfindungsgemäße Isomere, Diastereomere und Enantiomere vor. Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung der Verbindungen und Gemische, sowie deren Verwendung als Riech- und Geschmackstoffe oder Konsumgüter enthaltend diese Mischungen.

[2] Seitens der Parfümerie bzw. Flavor-Industrie besteht ein steigender Bedarf an neuen Riech- und Geschmacksstoffen, die eine Erweiterung der parfümistischen bzw. der flavoristischen Palette ermöglichen. Die Einführung solcher neuen Riech- und Geschmacksstoffe wird umso wertvoller, als diese unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit einen zusätzlichen Nutzen mitbringen.

[3] High impact materials zeichnen sich durch eine starke Geruchsintensität bei gleichzeitig sehr niedriger Konzentration aus. Aufgrund der niedrigen Dosierung in Parfümölen und der dadurch geringen Belastung der Abwässer, werden sie als vergleichsweise umweltfreundliche Riechstoffe eingestuft. Ebenso bedeutet die Herstellung kleinerer Mengen einer Chemikalie auch einen geringeren Energie- und Reagenzienverbrauch. Darüber hinaus verringern sich Transportmengen, so dass der carbon-footprint, im Vergleich zu herkömmlichen Riechstoffen, niedrig ist. Schließlich verbessert sich durch geringe Dosierungen von chemischen Riech- und Geschmackstoffen die gesundheitliche Belastung des Menschen.

[4] Organoschwefelverbindungen als außergewöhnlich starke Riechstoffe, so genannte high impact materials, sind grundsätzlich bekannt. Beispiele hierfür sind die unten gezeigten Verbindungen Thiocineol (1), Tropicol (2), Cassix 150 (3), Passifloran (4), Oxanthia (5) und Thiohexanol (6) die herausragende fruchtige Geruchsnoten aufweisen (Arctander „Perfume and Flavor Chemicals (Aroma Chemicals)“, 2008, Vol. 1).

**Thiocineol 1****Tropicol 2****Cassix 3****Passifloran 4****Oxanthia 5****Thiohexanol 6**

[5] Der Erfindung liegt die allgemeine Aufgabe zu Grunde, neue high impact materials bereitzustellen, die in geringer Dosierung als Riech- und Geschmacksstoffe eingesetzt werden können.

[6] Eine weitere Aufgabe der Erfindung bezieht sich auf die Herstellung solcher neuartigen high impact materials in jeglicher Form ihrer Isomere, Diastereomere und Enantiomere, sowie deren Mischungen.

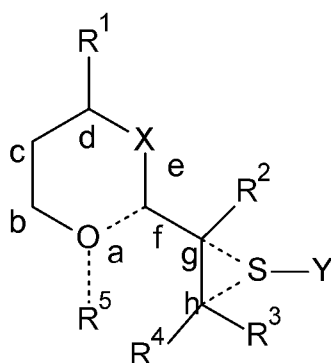
[7] Eine zusätzliche Aufgabe betrifft die Verminderung oder Maskierung eines unangenehmen Geruchs oder Geschmacks und/oder das Verstärken positiver Geruchs- bzw. Geschmackseindrücke, vor allem das Verstärken von blumigen und fruchtigen Geruchs- bzw. Geschmackseindrücken durch neue erfinderische Verbindungen oder deren Mischungen.

[8] Eine weitere Aufgabe betrifft die Bereitstellung von neuen Verbindungen zur Verwendung als Riech- und Geschmackstoffe, bevorzugte von Mischungen, sowie Konsumgüter enthaltend diese Mischungen und deren Herstellung.

[9] Diese Aufgaben werden durch die in den Hauptansprüchen definierten Merkmalskombinationen gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[Zusammenfassung der Erfindung]

[10] Die Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt neue Organoschwefelverbindungen der Formel (I),



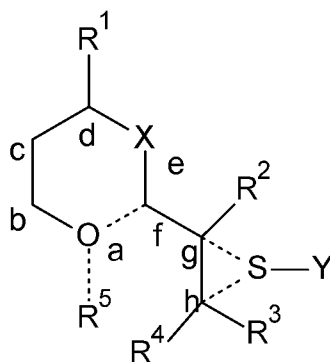
Formel (I)

wobei X ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe darstellt, R¹ ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt, R² ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Wasserstoffatom, darstellt, R³ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt, R⁴ ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt, R⁵ ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt oder R⁵ entfällt, Y ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen oder eine Acetylgruppe darstellt oder Y entfällt,

wobei am Ort einer gestrichelt dargestellten Linie zwischen O_a-Atom und C_f-Atom keine Bindung oder eine Einfachbindung vorliegt, wobei bei Vorliegen einer Einfachbindung in Formel (I) die Gruppe R⁵ entfällt, und wobei am Ort einer der gestrichelt dargestellten Linien zwischen S-Atom und C_g-Atom bzw. zwischen S-Atom und C_h-Atom jeweils keine Bindung oder eine Einfachbindung vorliegt, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der gestrichelten Bindungen als Einfachbindung vorliegt, wobei bei Vorliegen von jeweils einer Einfachbindung zwischen S-Atom und den C-Atomen C_g und C_h in Formel (I) die Gruppe Y entfällt.

[11] Hierbei und im Folgenden wird zur einheitlichen Kennzeichnung die Nummerierung der Positionen im Molekül entsprechend Formel (I) vorgenommen und durchgängig beibehalten. Die Markushformeln X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und Y beziehen sich jeweils auf funktionelle Reste bzw. Radikalgruppen, die dem Fachmann geläufig sind.

[12] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), in allen Formen ihrer Positionsisomeren, Diastereomeren und Enantiomeren, sowie deren Mischungen:



Formel (I)

wobei R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl- oder eine Butylgruppe darstellt.

[13] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R¹ eine Methylgruppe darstellt.

[14] Eine alternative bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl- oder eine Butylgruppe darstellt, R^2 ein Wasserstoffatom und R^3 eine Methylgruppe.

[15] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^1 eine Methylgruppe darstellt, R^2 ein Wasserstoffatom und R^3 eine Methylgruppe.

[16] Eine bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl oder eine Butylgruppe und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[17] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^1 eine Methylgruppe und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[18] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^2 ein Wasserstoffatom oder Methyl- oder eine Ethylgruppe darstellt.

[19] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^2 ein Wasserstoffatom darstellt.

[20] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^2 ein Wasserstoffatom und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[21] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^2 ein Wasserstoffatom und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[22] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl- oder eine Butylgruppe darstellt.

[23] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^3 eine Methylgruppe darstellt.

[24] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^3 eine Methylgruppe und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[25] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^3 eine Methylgruppe und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[26] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^4 eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl- oder eine Butylgruppe darstellt.

[27] Eine weitere besonders bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^4 eine Methylgruppe darstellt. Besonders bevorzugt ist hierbei R^2 gleich H, also ein Wasserstoffatom bzw. Wasserstoffrest.

[28] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^4 eine Methylgruppe und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[29] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^4 eine Methylgruppe und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[30] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^5 eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl oder eine Butylgruppe und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[31] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei R^5 eine Methylgruppe- oder eine Ethylgruppe und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

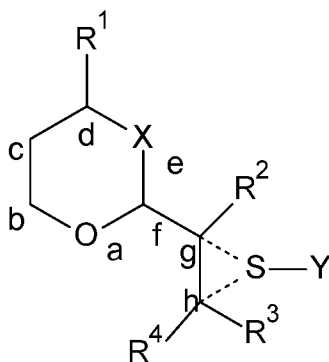
[32] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei Y ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl-, eine Butyl- oder eine Acetylgruppe darstellt.

[33] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei Y eine Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Acetylgruppe darstellt.

[34] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei Y eine Wasserstoffatom und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[35] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei Y eine Wasserstoffatom und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[36] In einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der Formel (II) in allen Formen ihrer Positionsisomeren, Diastereomeren und Enantiomeren, sowie deren Mischungen:

**Formel (II)**

wobei X ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe darstellt, R¹ ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt, R² ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Wasserstoffatom, darstellt, R³ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt, R⁴ ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt, Y ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen oder eine Acetylgruppe darstellt oder Y entfällt, wobei am Ort einer der gestrichelt dargestellten Linien zwischen S-Atom und C_g-Atom bzw. zwischen S-Atom und C_h-Atom jeweils keine Bindung oder eine Einfachbindung vorliegt, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der gestrichelten Bindungen als Einfachbindung vorliegt, wobei bei Vorliegen von jeweils einer Einfachbindung zwischen S-Atom und den C-Atomen C_g und C_h in Formel (II) die Gruppe Y entfällt.

[37] Die oben genannten bevorzugten Varianten von X, R¹, R², R³, R⁴ und Y für die allgemeine Formel (I) sind auch für die spezielle Ausgestaltung der Erfindung nach Formel (II) ebenfalls bevorzugt. Im Unterschied zur Formel (I) ist aber in Formel (II) der Ring zwischen O_a und C_f geschlossen und somit entfällt R⁵. Diese Variante ist nach der Erfindung vorteilhaft.

[38] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^1 eine Methylgruppe darstellt.

[39] Eine alternative bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl- oder eine Butylgruppe darstellt, R^2 ein Wasserstoffatom und R^3 eine Methylgruppe.

[40] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^1 eine Methylgruppe darstellt, R^2 ein Wasserstoffatom und R^3 eine Methylgruppe.

[41] Eine bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl oder eine Butylgruppe und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[42] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^1 eine Methylgruppe und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[43] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^2 ein Wasserstoffatom oder Methyl- oder eine Ethylgruppe darstellt.

[44] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^2 ein Wasserstoffatom darstellt.

[45] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^2 ein Wasserstoffatom und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[46] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^2 ein Wasserstoffatom und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[47] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl- oder eine Butylgruppe darstellt.

[48] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^3 eine Methylgruppe darstellt.

[49] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^3 eine Methylgruppe und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[50] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^3 eine Methylgruppe und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[51] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl- oder eine Butylgruppe darstellt.

[52] Eine weitere besonders bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^4 eine Methylgruppe darstellt. Besonders bevorzugt ist hierbei R^2 gleich H, also ein Wasserstoffatom bzw. Wasserstoffrest.

[53] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^4 eine Methylgruppe und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[54] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei R^4 eine Methylgruppe und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[55] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei Y ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl-, eine Butyl- oder eine Acetylgruppe darstellt.

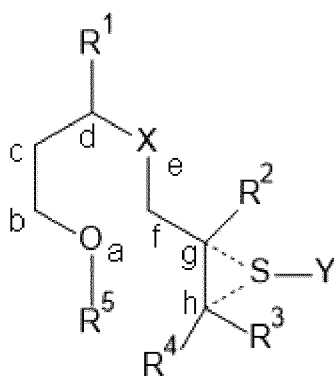
[56] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei Y eine Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Acetylgruppe darstellt.

[57] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei Y eine Wasserstoffatom und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[58] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (II), wobei Y eine Wasserstoffatom und X eine -CH₂-Methylengruppe darstellt.

[59] Die Verbindungen der Formel (II) besitzen ein herausragendes und einzigartiges Geruchsprofil enthaltend u.a. grüne, fruchtige, Agrumen- und tropisch fruchtige Noten auf. Darüber hinaus überzeugen die erfindungsgemäßen Verbindungen durch eine außergewöhnlich starke Geruchsintensität.

[60] In einem dritten Aspekt betrifft die Erfindung, Verbindungen der Formel (III):



Formel (III)

wobei, X ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe darstellt, R¹ ein

Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt, R^2 ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Wasserstoffatom, darstellt, R^3 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt, R^4 ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt, R^5 ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt, Y ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen oder eine Acetylgruppe darstellt oder Y entfällt, wobei am Ort einer der gestrichelt dargestellten Linien zwischen S-Atom und C_g -Atom bzw. zwischen S-Atom und C_h -Atom jeweils keine Bindung oder eine Einfachbindung vorliegt, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der gestrichelten Bindungen als Einfachbindung vorliegt, wobei bei Vorliegen von jeweils einer Einfachbindung zwischen S-Atom und den C-Atomen C_g und C_h in Formel (III) die Gruppe Y entfällt.

[61] Die oben genannten bevorzugten Varianten von X, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und Y für die allgemeine Formel (I) sind auch für die spezielle Ausgestaltung der Erfindung nach Formel (III) ebenfalls bevorzugt.

[62] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^1 eine Methylgruppe darstellt.

[63] Eine alternative bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl- oder eine Butylgruppe darstellt, R^2 ein Wasserstoffatom und R^3 eine Methylgruppe.

[64] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^1 eine Methylgruppe darstellt, R^2 ein Wasserstoffatom und R^3 eine Methylgruppe.

[65] Eine bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl oder eine Butylgruppe und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[66] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^1 eine Methylgruppe und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[67] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^2 ein Wasserstoffatom oder Methyl- oder eine Ethylgruppe darstellt.

[68] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^2 ein Wasserstoffatom darstellt.

[69] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^2 ein Wasserstoffatom und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[70] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^2 ein Wasserstoffatom und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[71] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl- oder eine Butylgruppe darstellt.

[72] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^3 eine Methylgruppe darstellt.

[73] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^3 eine Methylgruppe und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[74] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^3 eine Methylgruppe und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[75] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl- oder eine Butylgruppe darstellt.

[76] Eine weitere besonders bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^4 eine Methylgruppe darstellt. Besonders bevorzugt ist hierbei R^2 gleich H, also ein Wasserstoffatom bzw. Wasserstoffrest.

[77] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^4 eine Methylgruppe und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[78] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^4 eine Methylgruppe und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[79] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^5 eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl oder eine Butylgruppe und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[80] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei R^5 eine Methylgruppe- oder eine Ethylgruppe und X eine $-CH_2-$ Methylengruppe darstellt.

[81] Eine bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei Y ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, eine Ethyl-, eine iso-Propyl-, eine Butyl- oder eine Acetylgruppe darstellt.

[82] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei Y eine Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Acetylgruppe darstellt.

[83] Eine alternative bevorzugtere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei Y eine Wasserstoffatom und X ein Sauerstoffatom darstellt.

[84] Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei Y eine Wasserstoffatom und X eine -CH₂-Methylengruppe darstellt.

[85] Im Unterschied zur Formel (I) ist aber in Formel (III) der Ring zwischen O_a und C_r offen und somit ist R⁵ zu definieren. Bevorzugt ist R⁵ = -Me oder -Et. Diese offenkettige Variante ist nach der Erfindung ebenfalls vorteilhaft.

[86] Die Verbindungen der Formel (III) weisen insbesondere starke fruchtige Noten auf.

[87] Die Verbindungen der Formel (I) oder nach Formel (II) oder (III) können in verschiedenen Formen vorliegen, entsprechend der möglichen Enantiomere, Diastereomere und Positionsisomere nach Formel (I). Zwar sind einige dieser möglichen Verbindungen bevorzugt, wie im Folgenden erläutert, aber grundsätzlich umfasst die Erfindung sämtliche Formen der Isomere nach Formel (I), (II) oder (III), sowie der Diastereomeren- und Enantiomerenmischungen hieraus.

[88] In einer bevorzugte vierten Variante der vorliegenden Erfindung liegen die neue Organoschwefelverbindungen der Formel (I), (II) oder (III) in Form eines Positions-Isomerengemisches der zwei Verbindungsvarianten mit jeweils einer einzigen Bindung von den C-Atomen C_g oder C_h zum S-Atom vor. Besonders bevorzugt ist jedoch das Positionsisomer mit S-Bindung zum C-Atom C_g. Diese sind besonders geruchsintensiv.

[89] Die Erfindung betrifft bevorzugt Organoschwefelverbindungen der Formel (II),

wobei die Verbindungen in Form eines Positions-Isomerengemisches der zwei Verbindungsvarianten mit jeweils einer einzigen Bindung von den C-Atomen C_g oder C_h zum S-Atom vorliegen kann, besonders bevorzugt ist jedoch das Positionsisomer mit S-Bindung zum C-Atom C_g.

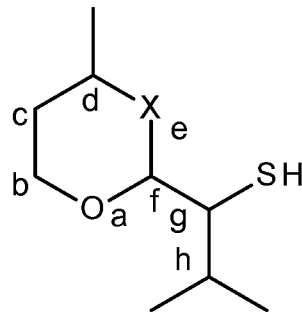
[90] Bevorzugt sind neue Organoschwefelverbindungen der Formel (III), wobei die Verbindungen in Form eines Positions-Isomerengemisches der zwei Verbindungsvarianten mit jeweils einer einzigen Bindung von den C-Atomen C_g oder C_h zum S-Atom vorliegen kann, besonders bevorzugt ist jedoch das Positionsisomer mit S-Bindung zum C-Atom C_g.

[91] Eine weitere bevorzugte fünfte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III), wobei die Verbindungen in Form eines Diastereomeren-Gemisches mit Stereozentren an zwei oder mehreren der Positionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: C_d, C_f, C_g, C_h, vorliegen.

[92] Eine weitere bevorzugte Variante der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (III), wobei die Verbindungen in Form der Diastereomere oder eines Diastereomeren-Gemisches mit Stereozentren an der Position C_d, C_g und optional C_h (wenn R³ ungleich R⁴ und beide jeweils ungleich -H) vorliegen.

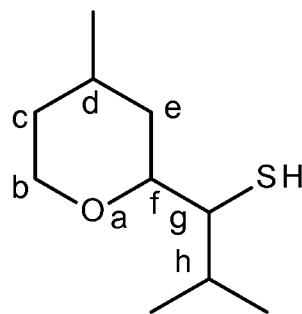
[93] Vorzugsweise weisen die Verbindungen der Formel (II) stereogene Zentren an allen drei Positionen C_d, C_f und C_g auf.

[94] In einer besonderen Variante der Erfindung ist: R¹ = -Me, R² = -H, R³ = -Me, R⁴ = -Me und Y = -H. Auch hier weist die Verbindung der Formel (II) stereogene Zentren an allen drei Positionen C_d, C_f und C_g auf und sämtliche Isomere, d.h. Diastereomere und Enantiomere der Formel (IIa) (unten) sind von der Erfindung erfasst.



Formel (IIa)

[95] Hierbei ist das bevorzugte Positionsisomer, das mit der Thiolgruppe am C_g Kohlenstoff. Weiterhin ist alternativ bevorzugt X = O, dies ergibt dann einen 1,3-Dioxacyclohexanring. Besonders bevorzugt ist jedoch X = CH₂ und der Ring ist ein Pyran nach der Verbindung 7:



Verbindung 7

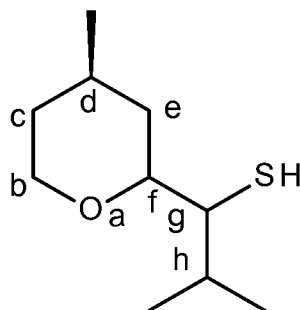
[96] Die oben genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) und insbesondere die Verbindung 7 sind stark riechende Verbindungen, die in Abhängigkeit der Isomerenmischungen fruchtig, exotisch fruchtig, nach Guave oder Agrumen, bzw. grün und schwefelig riechen.

[97] Eine bevorzugte sechste Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), wobei die Verbindungen an der Position C_d (R)-konfiguriert sind.

[98] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II), wobei die Verbindungen an der Position C_d (R)-konfiguriert vorliegen. Zu beachten ist, dass bei der Verbindung nach Formel (III) sich für einige Verbindungen in der offenkettigen

Variante die Stereopriorität der Reste am Zentrum C_d ändert, sodass bei gleicher stereochemischer Anordnung hier die C_d (S)-Konfigurierung bevorzugt ist.

[99] Eine alternative bevorzugte Variante der vorliegenden Erfindung betrifft daher Verbindungen der Formel (IIa), die an der Position C_d als (R)-konfigurierte Isomere **8** vorliegen.

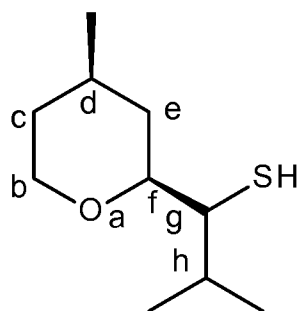


Verbindung **8**

[100] Diese zeichnen sich durch ein prägnantes Geruchsprofil aus.

[101] In einer siebten Weiterbildung liegen die Verbindungen der Formel (I), an der Position C_d (R)-konfiguriert und an der Position C_f (S)-konfiguriert vor.

[102] Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (II), bei denen an der Position C_d (R)- und an der Position C_f (S)-Konfiguration vorliegt. Diese Varianten nach Verbindung 9 zeichnen sich ebenfalls durch ein starkes Geruchsprofil aus.



Verbindung **9**

Eine achte Weiterbildung betrifft die Erfindung Verbindungen der Formel (I), wobei die Verbindungen in Form eines cis:trans-Isomerengemisches an den Positionen C_d:C_f vorliegen, und überwiegend die cis-Konfiguration vorliegt.

[103] Bevorzugt sind also hierbei Verbindungen nach der Formel (I), bei denen an den Positionen C_d:C_f eine cis-Konfiguration der Thiorosenoxide vorliegt. Weiterhin ist hierbei das Verhältnis cis:trans vorzugsweise von 60:40 bis 90:10. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) mit dem Verhältnis cis:trans größer 9 zu 1. Des Weiteren besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) mit dem Verhältnis cis:trans größer 95:5.

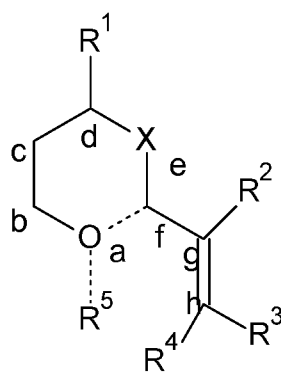
[104] Günstig im Sinne der Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (II), die an den Positionen C_d und C_f cis-konfiguriert vorliegen, besonders bevorzugt mit dem Verhältnis cis:trans von 60:40 bis 90:10. Sie weisen verstärkte Geruchsprofile nach fruchtig, exotisch fruchtig, Guave, Agrumen, grün und schwefelig auf. Dies trifft vor allem auf Verbindungen 7, 8 und 9 zu mit den oben genannten cis:trans Verhältnissen.

[105] Insbesondere bevorzugter sind Verbindungen der Formel (II) mit dem Verhältnis cis:trans größer 90:10. Desweiteren besonders bevorzugter sind Verbindungen der Formel (II) mit dem Verhältnis cis:trans größer 95:5.

[106] Herstellungsverfahren

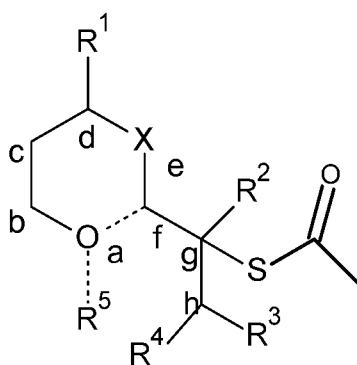
[107] In einem weiteren neunten Aspekt der Erfindung umfasst diese ein Herstellungsverfahren zur Verschwefelung von Rosenoxid.

[108] Wie nachfolgend näher erläutert wird, lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III) durch ein Verfahren umfassend mindestens die Schritte (i), (ii) und (iii) synthetisieren. Hierzu wird von dem entsprechenden Rosenoxid-Edukt der Formel (IV) ausgegangen, wobei die Verbindung der Formel (IV):



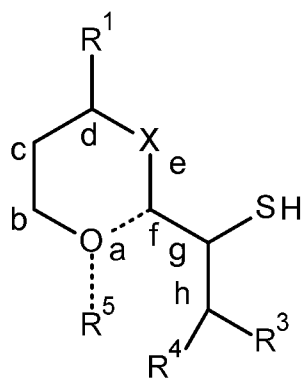
Formel (IV)

(i) mit Thioessigsäure, bevorzugt unter radikalischer Katalyse, umgesetzt wird, um mit einer Regioselektivität größer oder gleich 95% die Verbindung der Formel (V) zu erhalten:



Formel (V)

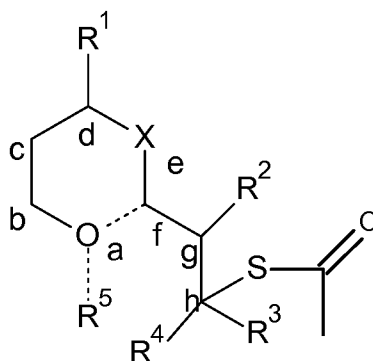
(ii) optional anschließend die Acetylgruppe abgespalten wird, um die folgende Verbindung der Formel (VI) zu erhalten:



Formel (VI)

(iii) und optional daran anschließend die Thiolgruppe alkyliert, bevorzugt methyliert, wird, um die Verbindungen (I), (II) oder (III) zu erhalten, wobei die Gruppen X, Y, R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ sowie die gestrichelten Linien jeweils die nach dem ersten Aspekt der Erfindung angegebenen Bedeutungen haben.

[109] In Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Verbindung der Formel (V) im Verhältnis zu der Verbindung der Formel (Vb), wie unten gezeigt, vorzugsweise gebildet, bevorzugt in einem Verhältnis größer 95:5, besonders bevorzugt in einem Verhältnis größer 98:2.

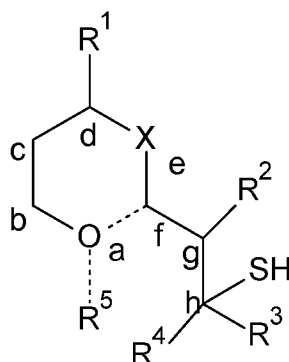


Formel (Vb)

[110] Besonders bevorzugt ist bei Schritt (i) der Einsatz von Thioessigsäure mit Azobis(isobutyronitril) (AIBN).

[111] In Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Verbindung der Formel (VI) im Verhältnis zu der Verbindung der Formel (Vb), wie unten gezeigt, vorzugsweise gebildet. Wenn man den Schritt (ii) im direkten Anschluss an (i)

vollzieht, liegt das Produktgemisch mit der Formel (VI) im Verhältnis zu der Formel (VIb) bevorzugt in einem Verhältnis größer 95:5, besonders bevorzugt in einem Verhältnis größer 98:2.



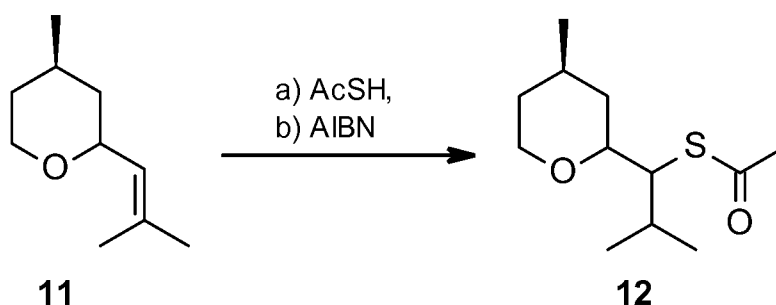
Formel (VIb)

[112] Besonders bevorzugt ist bei Schritt (ii) der Einsatz von K_2CO_3 mit Methanol.

[113] In Schritt (iii) wird vorzugsweise derart alkyliert, dass die Radikalreste für Y = -Ac, -Me oder -Et sind. Hierzu können gängige Alkylierungsmittel eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Methyljodid mit NaH in THF.

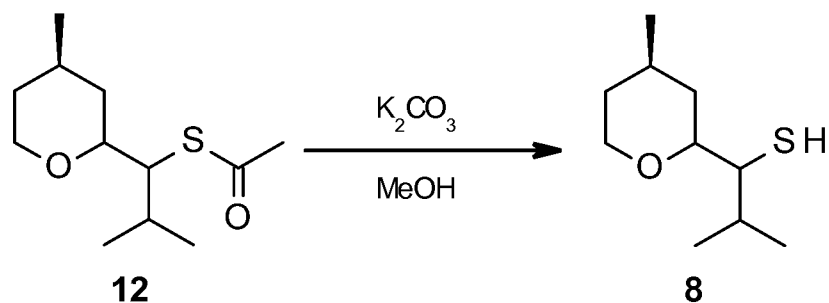
[114] Die erfindungsgemäßen Schritte (i), (ii) und (iii) erfolgen idealerweise nacheinander in der angegebenen Reihenfolge, wobei zusätzliche Zwischenschritte möglich sind.

[115] Eine bevorzugte Variante der vorliegenden Erfindung betrifft die Synthese von 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8**, welches eine der zentralen Verbindungen der Erfindung ist.



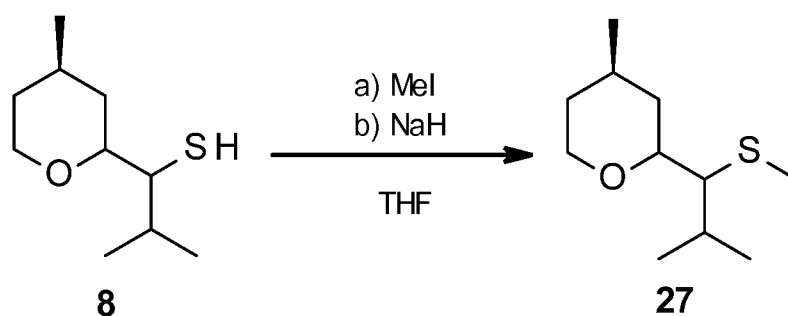
[116] Geruchsbeschreibung von S-[2-methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-

yl]propyl]-ethanethioat **12**: Gummi, Knoblauch, schwefelig.



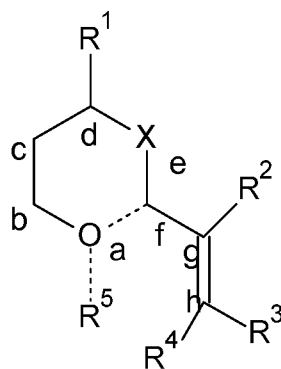
[117] Geruchsbeschreibung von 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8**: stark, fruchtig, tropische Frucht, Guave, Grapefruit, grün, schwefelig. Geschmacksbeschreibung: Passionsfrucht (25 ppm in 5% Sucrose), schwefelig (25 ppm in 0.5% Salzlösung).

[118] Synthese von 4-Methyl-2-(2-methyl-1-methylsulfanyl-propyl)tetrahydropyran **27**



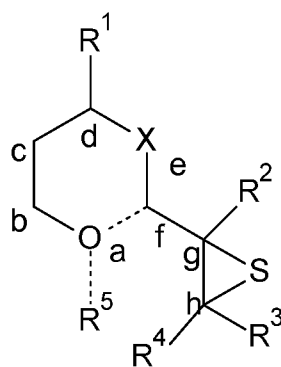
[119] Geruchsbeschreibung von 4-Methyl-2-(2-methyl-1-methylsulfanyl-propyl)tetrahydropyran **27**: würzig, Knoblauch, stechend, grün.

[120] In einem weiteren zehnten Aspekt der Erfindung wird ein Herstellungsverfahren zur Verschwefelung von Rosenoxid beschrieben, um die Thiiran-Varianten der erfindungsgemäßen Verbindungen nach Formel (I), (II) oder (III) herzustellen. Dieses Verfahren umfasst zumindest die Schritte (i) und (ii) bei dem die Doppelbindung des entsprechenden Edukts der Formel (IV):



Formel (IV)

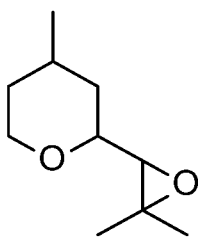
- (i) mit einer Persäure, bevorzugt mit meta-Chlorperbenzoesäure, epoxidiert wird,
 (ii) und anschließend das unter (i) gebildete Oxiran, vorzugsweise mit Ammoniumthiocyanat, zum Thiiran der untenstehenden Formel (VII) umgesetzt wird:



Formel (VII)

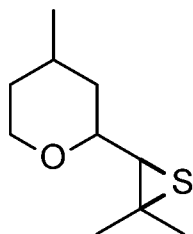
wobei die Gruppen X, R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ jeweils die nach dem ersten Aspekt angegebene Bedeutung haben.

[121] Beispielhaft steht hierfür die bevorzugte Synthese von 2-(3,3-Dimethylthiiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **29** ausgehend von **30**.

**30**

Die Verbindung 4-Methyl-2-(2-methylprop-1-enyl)tetrahydropyran (Rosenoxid) wird

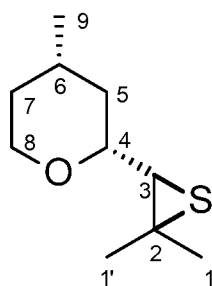
gelöst und mit *meta*-Chlorperbenzoesäure umgesetzt zum Rohprodukt 2-(3,3-dimethyloxiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **30**.

**29**

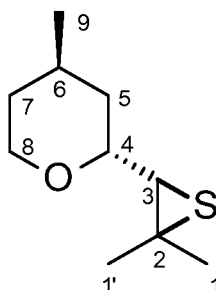
Das erhaltene 2-(3,3-Dimethyloxiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **30** wird mit Ammoniumthiocyanat und Cer(IV)ammoniumnitrat versetzt. Es wird 2-(3,3-Dimethylthiiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **29** als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Verbindung **29** wird als Gemisch von **cis-29/trans-29** erhalten.

[122] Geruchsbeschreibung der als Gemisch erhaltene Isomere 2-(3,3-Dimethylthiiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **29**: Rose, Gummi, grün. Die Molekülnummerierung kann im Folgenden nach der IUPAC Priorität erfolgen.

AND Enantiomer

**cis-29**

AND Enantiomer

**trans-29**

[123] Die besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (I) , (II) oder (III) werden unten aufgeführt:

2-Methyl-1-(4-methyltetrahydropyran-2-yl)propane-1-thiol **7**, 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8**, S-[2-methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propyl]-ethanethioat **12**, 2-Methyl-1-(4-methyltetrahydropyran-2-yl)propane-1-thiol **17**, 2-Methyl-1-[(4*S*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **18**, S-(1-Isopropyl-6-methoxy-4-methyl-hexyl)ethanthioat **19**, 8-Methoxy-

2,6-dimethyl-octan-3-thiol **20**, 2-Methyl-1-(4-methyl-1,3-dioxan-2-yl)propan-1-thiol **21**, S-[2-Methyl-1-(4-methyl-1,3-dioxan-2-yl)propyl] ethanethioat **22**, 4-Methyl-2-(2-methylallyl)-1,3-dioxan **23**, 3-(4-Methyl-1,3-dioxan-2-yl)butan-2-thiol **24**, S-[1-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-methyl-propyl] ethanethioat **25**, 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-methyl-propan-1-thiol **26**, 4-Methyl-2-(2-methyl-1-methylsulfanyl-propyl)tetrahydropyran **27**, 2-(3,3-Dimethylthiiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **29**.

[124] Die Verbindungen nach Formel (I), (II) oder (III), sowie ihre Isomerenmischungen eignen sich als Riech- und Geschmackstoffe, bzw. als Zusätze für Riechstoffmischungen. Weitere Verwendung finden diese Stoffe in Konsumgütern enthaltend diese Verbindungen und Mischungen.

[125] Die Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III) stellen im Allgemeinen neue starke Riech- und Geschmacksstoffe dar. Die Geruchs- oder Geschmacksempfindungen variieren von Stoff zu Stoff. Besondere Reize werden hierunter beschrieben

[126] Ein weiterer elfter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft Riechstoffe oder Geschmackstoffe, welche erfindungsgemäße Verbindungen, insbesondere der Formeln (I) bis (VII), vor allem nach (I), (II) oder (III) umfassen. Dies ist auch eine der Hauptanwendung dieser Stoffe und Verbindungen nach der Erfindung.

[127] Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) bis (VII) eignen sich wegen ihrer olfaktorischen Eigenschaften vorzüglich für den Einsatz in Riech- oder Geschmackstoffmischungen. Die Verbindungen können dabei als Einzelstoff oder mit einer Vielzahl weiterer Riechstoffe kombiniert in zahlreichen Produkten verwendet werden. Besonders vorteilhaft lassen sich die Verbindungen mit anderen Riechstoffen in verschiedenen, unterschiedlichen Mengenverhältnissen zu neuartigen Parfümkompositionen (als spezielle Riechstoffmischungen) kombinieren.

[128] Bevorzugt lassen sich die Verbindungen auch mit anderen Geschmackstoffen in verschiedenen Mengenverhältnissen zu neuartigen Aromakompositionen als spezielle Geschmackstoffmischungen kombinieren.

[129] In einer zwölften Weiterbildung der vorliegenden Erfindung betrifft Riech- oder Geschmackstoffmischungen, welche einen Riechstoff oder Geschmackstoff nach der Erfindung, v.a. der Formeln (I) bis (VII), insbesondere nach (I), (II) oder (III), und weiterhin einen oder mehrere zusätzliche Riechstoffe und/oder Aromastoffe umfassen.

[130] Beispiele für Riechstoffe, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen vorteilhaft kombiniert werden, finden sich z. B. in „S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag“ oder „H. Surburg und J. Panten, Common Fragrance and Flavor Materials, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2006“. Im Einzelnen seien die folgenden Extrakte aus natürlichen Rohstoffen und Einzelriechstoffe genannt:

[131] Extrakte aus natürlichen Rohstoffen: Etherische Öle, Concretes, Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen wie z. B. Ambratinktur; Amyrisöl; Angelicasamenöl; Angelicawurzelöl; Anisöl; Baldrianöl; Basilikumöl; Baummoos - Absolve; Bayöl; Beifußöl; Benzoeresin; Bergamotteöl; Bienenwachs-Absolve; Birkenteeröl; Bittermandelöl; Bohnenkrautöl; Buccoblätteröl; Cabreuvaöl; Cadeöl; Calmusöl; Campheröl; Canangaöl; Cardamomenöl; Cascarillaöl; Cassiaöl; Cassie-Absolve; Castoreum-absolve; Cedernblätteröl; Cedernholzöl; Cistusöl; Citronellöl; Citronenöl; Copaivabalsam; Copaivabalsamöl; Corianderöl; Costuswurzelöl; Cuminöl; Cypressenöl; Davanaöl; Dillkrautöl; Dillsamenöl; Eau de brouts-Absolve; Eichenmoos-Absolve; Elemiöl; Estragonöl; Eucalyptus-citriodora-Öl; Eucalyptusöl; Fenchelöl ; Fichtennadelöl; Galbanumöl; Galbanumresin; Geraniumöl; Grapefruitöl; Guajakholzöl; Gurjunbalsam; Gurjunbalsamöl; Helichrysum-Absolve; Helichrysumöl; Ingweröl; Iriswurzel-Absolve; Iriswurzelöl; Jasmin-Absolve; Kalmusöl; Kamillenöl blau; Kamillenöl römisch; Karottensamenöl; Kaskarillaöl; Kiefernadelöl; Krauseminzöl; Kümmelöl; Labdanumöl; Labdanum-Absolve; Labdanumresin; Lavandin-Absolve; Lavandinöl ; Lavendel-Absolve; Lavendelöl; Lemongrasöl; Liebstocköl; Limetteöl destilliert; Limetteöl gepreßt; Linaloeöl; Litsea-cubeba-Öl; Lorbeerblätteröl; Macisöl; Majoranöl; Mandarinenöl; Massoirindenöl; Mimosa-Absolve; Moschuskörneröl; Moschustinktur; Muskateller-Salbei-Öl; Muskatnußöl; Myrrhen-Absolve; Myrrhenöl; Myrtenöl; Nelkenblätteröl; Nelkenblütenöl; Neroliöl; Olibanum-Absolve; Olibanumöl; Opopanaxöl; Orangenblüten-Absolve; Orangenöl; Origanumöl; Palma-

rosaöl; Patchouliöl; Perillaöl; Perubalsamöl; Petersilienblätteröl; Petersiliensamenöl; Petitgrainöl; Pfefferminzöl; Pfefferöl; Pimentöl; Pineöl; Poleyöl; Rosen-Absolue; Rosenholzöl; Rosenöl; Rosmarinöl; Salbeiöl dalmatinisch; Salbeiöl spanisch; Sandelholzöl; Selleriesamenöl; Spiklavendelöl; Sternanisöl; Styraxöl; Tagetesöl; Tannennadelöl; Tea-tree-Öl; Terpentinöl; Thymianöl; Tolubalsam; Tonka-Absolue; Tuberosen-Absolue; Vanilleextrakt; Veilchenblätter-Absolue; Verbenaöl; Vetiveröl; Wacholderbeeröl; Weinhefenöl; Wermutöl; Wintergrünöl; Ylangöl; Ysopöl; Zibet-Absolue; Zimtblätteröl; Zimtrindenöl sowie Fraktionen davon, bzw. daraus isolierten Inhaltsstoffen;

[132] Einzelriechstoffe aus den folgenden Gruppen:

[133] Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 3-Caren; α -Pinen; β -Pinen; α -Terpinen; γ -Terpinen; p-Cymol; Bisabolen; Camphen; Caryophyllen; Cedren; Farnesen; Limonen; Longifolen; Myrcen; Ocimen; Valencen; (E,Z)-1,3,5-Undecatrien; Styrol; Diphenylmethan;

[134] aliphatischen Alkohole wie z.B. Hexanol; Octanol; 3-Octanol; 2,6-Dimethylheptanol; 2-Methyl-2-heptanol; 2-Methyl-2-octanol; (E)-2-Hexenol; (E)- und (Z)-3-Hexenol; 1-Octen-3-ol; Gemisch von 3,4,5,6,6-Pentamethyl-3/4-hepten-2-ol und 3,5,6,6-Tetramethyl-4-methyleneheptan-2-ol; (E,Z)-2,6-Nonadienol; 3,7-Dimethyl-7-methoxy-octan-2-ol; 9-Decenol; 10-Undecenol; 4-Methyl-3-decen-5-ol;

[135] aliphatischen Aldehyde und deren Acetale wie z.B. Hexanal; Heptanal; Octanal; Nonanal; Decanal; Undecanal; Dodecanal; Tridecanal; 2-Methyloctanal; 2-Methylnonanal; (E)-2-Hexenal; (Z)-4-Heptenal; 2,6-Dimethyl-5-heptenal; 10-Undecenal; (E)-4-Decenal; 2-Dodecenal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal; Heptanaldiethylacetal; 1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen; Citronellyloxyacetaldehyd; 1-(1-Methoxy-propoxy)-(E/Z)-3-hexen;

[136] aliphatischen Ketone und deren Oxime wie z.B. 2-Heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 2-Nonanon; 5-Methyl-3-heptanon ; 5-Methyl-3-heptanonoxim; 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on; 6-Methyl-5-hepten-2-on;

[137] aliphatischen schwefelhaltigen Verbindungen wie z.B. 3-Methylthio-hexanol; 3-Methylthiohexylacetat; 3-Mercaptohexanol; 3-Mercaptohexylacetat; 3-Mercaptohexylbutyrat; 3-Acetylthiohexylacetat; 1-Menthen-8-thiol;

[138] aliphatischen Nitrile, wie z.B. 2-Nonensäurenitril; 2-Undecensäurenitril; 2-Tridecensäurenitril; 3,12-Tridecadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-säurenitril; 3,7-Dimethyl-6-octensäurenitril;

[139] Ester von aliphatischen Carbonsäuren, wie z.B. (E)- und (Z)-3-Hexenylformiat; Ethylacetoacetat; Isoamylacetat; Hexylacetat; 3,5,5-Trimethylhexylacetat; 3-Methyl-2-butenylacetat; (E)-2-Hexenylacetat; (E)- und (Z)-3-Hexenylacetat; Octylacetat; 3-Octylacetat; 1-Octen-3-ylacetat; Ethylbutyrat; Butylbutyrat, ; Isoamylbutyrat; Hexylbutyrat; (E)- und (Z)-3-Hexenyl-isobutyrate; Hexylcrotonat; Ethylisovalerianat; Ethyl-2-methylpentanoat; Ethylhexanoat; Allylhexanoat; Ethylheptanoat; Allylheptanoat; Ethyloctanoat; Ethyl-(E,Z)-2,4-decadienoat; Methyl-2-octinat; Methyl-2-noninat; Allyl-2-isoamylacetat; Methyl-3,7-dimethyl-2,6-octadienoat; 4-Methyl-2-pentyl-crotonat;

[140] acyclischen Terpenalkohole, wie z. B. Citronellol; Geraniol; Nerol; Linalool; Lavandulol; Nerolidol; Farnesol; Tetrahydrolinalool; Tetrahydrogeraniol; 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyloctan-2-ol; 2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-5,7-octadien-2-ol; 2,6-Dimethyl-3,5-octadien-2-ol; 3,7-Dimethyl-4,6-octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol 2,6-Dimethyl-2,5,7-octatrien-1-ol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tigline und 3-Methyl-2-butenate;

[141] acyclischen Terpenaldehyde und -ketone, wie z. B. Geranial; Neral; Citronellal; 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 7-Methoxy-3,7-dimethyloctanal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; Geranylacetone; sowie die Dimethyl- und Diethylacetale von Geranial, Neral, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal;

[142] cyclischen Terpenalkohole, wie z. B. Menthol; Isopulegol; alpha-Terpineol; Terpinenol-4; Menthan-8-ol; Menthan-1-ol; Menthan-7-ol; Borneol; Isoborneol; Linalooloxid; Nopol; Cedrol; Ambrinol; Vetiverol; Guajol; sowie deren Formiate,

Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tigllinate und 3-Methyl-2-butenolate;

[143] der cyclischen Terpenaldehyde und -ketone, wie z. B. Menthon; Isomenthon ; 8-Mercaptomenthan-3-on ; Carvon; Campher; Fenchon; alpha-Ionon; beta-Ionon; alpha-n-Methylionon; beta-n-Methylionon; alpha-Isomethylionon; beta-Isomethylionon; alpha-Iron; alpha-Damascon; beta-Damascon; beta-Damascenon; delta-Damascon; gamma-Damascon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-on; 1,3,4,6,7,8a-Hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-2H-2,4a-methanonaphthalen-8(5H)-on; 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; Nootkaton ; Dihydronootkaton ; 4,6,8-Megastigmatrien-3-on; alpha-Sinensal ; beta-Sinensal ; acetyliertes Cedernholzöl (Methylcedrylketon);

[144] cyclischen Alkohole, wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanol ; 3,3,5-Trimethylcyclohexanol; 3-Isocamphylcyclohexanol; 2,6,9-Trimethyl-2Z,5Z,E9-cyclododecatrien-1-ol; 2-Isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol;

[145] cycloaliphatischen Alkohole, wie z.B. alpha,3,3-Trimethylcyclohexylmethanol; 1-(4-Isopropylcyclohexyl)ethanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)butanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-pentan-2-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 3,3-Dimethyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol;

[146] cyclischen und cycloaliphatischen Ether, wie z.B. Cineol; Cedrylmethylether; Cyclododecylmethylether; 1,1-Dimethoxycyclododecan; (Ethoxymethoxy)cyclododecan; alpha-Cedrenepoxid; 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 3a-Ethyl-6,6,9a-trimethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 1,5,9-Trimethyl-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dien; Rosenoxid; 2-(2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-methyl-5-(1-methylpropyl)-1,3-dioxan;

[147] cyclischen und makrocyclischen Ketone, wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanon;

2,2,5-Trimethyl-5-pentylcyclopentanon; 2-Heptylcyclopentanon; 2-Pentylcyclopentanon; 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-cis-2-penten-1-yl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-4-cyclopentadecenon; 3-Methyl-5-cyclopentadecenon; 3-Methylcyclopentadecanon; 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon; 4-tert.-Pentylcyclohexanon; 5-Cyclohexadecen-1-on; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon; 8-Cyclohexadecen-1-on; 9-Cycloheptadecen-1-on; Cyclopentadecanon; Cyclohexadecanon;

[148] cycloaliphatischen Aldehyde, wie z.B. 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 2-Methyl-4-(2,2,6-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbaldehyd; 4-(4-Methyl-3-penten-1-yl)-3-cyclohexencarbaldehyd;

[149] cycloaliphatischen Ketone, wie z. B. 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-4-penten-1-on; 2,2-Dimethyl-1-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-1-propanon; 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-4-penten-1-on; 2,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2-naphthalenylmethylketon; Methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrienylketon; tert.-Butyl-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)keton;

[150] Ester cyclischer Alkohole, wie z.B. 2-tert-Butylcyclohexylacetat; 4-tert-Butylcyclohexylacetat; 2-tert-Pentylcyclohexylacetat; 4-tert-Pentylcyclohexylacetat; 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat; Decahydro-2-naphthylacetat; 2-Cyclopentylcyclopentylcrotonat; 3-Pentyltetrahydro-2H-pyran-4-ylacetat; Decahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2-naphthylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylpropionat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylisobutyrat; 4,7-Methano-octahydro-5, bzw. 6-indenylacetat;

[151] Ester cycloaliphatischer Alkohole, wie z.B. 1-Cyclohexylethylcrotonat;

[152] Ester cycloaliphatischer Carbonsäuren, wie z. B. Allyl-3-cyclohexylpropionat; Allylcyclohexyloxyacetat; cis- und trans-Methyldihydrojasmonat; cis- und trans-Methyljasmonat; Methyl-2-hexyl-3-oxocyclopentancarboxylat; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetat;

[153] araliphatischen Alkohole wie z.B. Benzylalkohol; 1-Phenylethylalkohol; 2-Phenylethylalkohol; 3-Phenylpropanol; 2-Phenylpropanol; 2-Phenoxyethanol; 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanol; 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanol; 1,1-Dimethyl-2-phenylethylalkohol; 1,1-Dimethyl-3-phenylpropanol; 1-Ethyl-1-methyl-3-phenylpropanol; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Phenyl-2-propen-1-ol; 4-Methoxybenzylalkohol; 1-(4-Isopropylphenyl)ethanol;

[154] Ester von araliphatischen Alkoholen und aliphatischen Carbonsäuren, wie z.B. Benzylacetat; Benzylpropionat; Benzylisobutyrat; Benzylisovalerianat; 2-Phenylethylacetat; 2-Phenylethylpropionat; 2-Phenylethylisobutyrat; 2-Phenylethylisovalerianat; 1-Phenylethylacetat; alpha-Trichlormethylbenzylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylbutyrat; Cinnamylacetat; 2-Phenoxyethylisobutyrat; 4-Methoxybenzylacetat;

[155] araliphatischen Ether, wie z.B. 2-Phenylethylmethylether; 2-Phenylethylisoamylether; 2-Phenylethyl-1-ethoxyethylether; Phenylacetaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehyddiethylacetal; Hydratropaaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehydglycerinacetal; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-m-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin;

[156] aromatischen und araliphatischen Aldehyde, wie z. B. Benzaldehyd; Phenylacetaldehyd; 3-Phenylpropanal; Hydratropaaldehyd; 4-Methylbenzaldehyd; 4-Methylphenylacetaldehyd; 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal; 2-Methyl-3-(4-isopropylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-isobutylphenyl)propanal; 3-(4-tert.-Butylphenyl)propanal; Zimtaldehyd; alpha-Butylzimtaldehyd; alpha-Amylzimtaldehyd; alpha-Hexylzimtaldehyd; 3-Methyl-5-phenylpentanal; 4-Methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd; 3,4-Methylendioxybenzaldehyd; 3,4-Dimethoxybenzaldehyd; 2-Methyl-3-(4-methoxyphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-methylendioxyphenyl)propanal;

[157] aromatischen und araliphatischen Ketone, wie z.B. Acetophenon; 4-Methylacetophenon; 4-Methoxyacetophenon; 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylacetophenon; 4-

Phenyl-2-butanon; 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon; 1-(2-Naphthalenyl)ethanon; 2-Benzofuranylethanon; (3-Methyl-2-benzofuranyl)ethanon; Benzophenon; 1,1,2,3,3,6-Hexamethyl-5-indanylmethylketon; 6-tert.-Butyl-1,1-dimethyl-4-indanylmethylketon; 1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methylethyl)-1H-5-indenyl]ethanon; 5',6',7',8'-Tetrahydro-3',5',5',6',8',8'-hexamethyl-2-acetonaphthon;

[158] aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester, wie z.B. Benzoessäure; Phenylessigsäure; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Hexylbenzoat; Benzylbenzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; Geranylphenylacetat; Phenylethylphenylacetat; Methylcinnamat; Ethylcinnamat; Benzylcinnamat; Phenylethylcinnamat; Cinnamylcinnamat; Allylphenoxyacetat; Methylsalicylat; Isoamylsalicylat; Hexylsalicylat; Cyclohexylsalicylat; Cis-3-Hexenylsalicylat; Benzylsalicylat; Phenylethylsalicylat; Methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoat; Ethyl-3-phenylglycidat; Ethyl-3-methyl-3-phenylglycidat;

[159] stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen, wie z.B. 2,4,6-Trinitro-1,3-dimethyl-5-tert.-butylbenzol; 3,5-Dinitro-2,6-dimethyl-4-tert.-butylacetophenon; Zimtsäurenitril; 3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäurenitril; 3-Methyl-5-phenylpentensäurenitril; Methylantranilat; Methy-N-methylantranilat; Schiff'sche Basen von Methylantranilat mit 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal oder 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 6-Isopropylchinolin; 6-Isobutylchinolin; 6-sec.-Butylchinolin; 2-(3-Phenylpropyl)pyridin; Indol; Skatol; 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin; 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin;

[160] Phenole, Phenylether und Phenylester, wie z.B. Estragol; Anethol; Eugenol; Eugenylmethylether; Isoeugenol; Isoeugenylmethylether; Thymol; Carvacrol; Diphenylether; beta-Naphthylmethylether; beta-Naphthylethylether; beta-Naphthylisobutylether; 1,4-Dimethoxybenzol; Eugenylacetat; 2-Methoxy-4-methylphenol; 2-Ethoxy-5-(1-propenyl)phenol; p-Kresylphenylacetat;

[161] heterocyclischen Verbindungen, wie z.B. 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-on; 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-2H-furan-3-on; 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on; 2-Ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-on;

[162] Lactone, wie z.B. 1,4-Octanolid; 3-Methyl-1,4-octanolid; 1,4-Nonanolid; 1,4-Decanolid; 8-Decen-1,4-olid; 1,4-Undecanolid; 1,4-Dodecanolid; 1,5-Decanolid; 1,5-Dodecanolid; 4-Methyl-1,4-decanolid; 1,15-Pentadecanolid; cis- und trans-11-Pentadecen-1,15-olid; cis- und trans-12-Pentadecen-1,15-olid; 1,16-Hexadecanolid; 9-Hexadecen-1,16-olid; 10-Oxa-1,16-hexadecanolid; 11-Oxa-1,16-hexadecanolid; 12-Oxa-1,16-hexadecanolid; Ethylen-1,12-dodecandioat; Ethylen-1,13-tridecandioat; Cumarin; 2,3-Dihydrocumarin; Octahydrocumarin.

[163] Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich mit weiteren Geschmackstoffen vorteilhaft kombinieren.

[164] Eine weitere dreizehnte Variante der Erfindung betrifft Riechstoff- oder Geschmackstoffmischungen, wobei die Gesamtmenge der erfindungsgemäßen Verbindungen (I) bis (VII), insbesondere nach (I), (II) oder (III), bezogen auf das Gesamtgewicht der Riechstoff- oder Geschmackstoffmischung 0,00001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,00001 bis 1 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,0005 bis 0,01 Gew.-% beträgt.

[165] Insbesondere bevorzugt in Parfümöl-Kompositionen (=Riechstoffmischungen) liegt die eingesetzte Menge der erfindungsgemäßen Verbindungen (I) bis (VII), insbesondere nach (I), (II) oder (III), im Bereich von 0,00001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,00001 bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,0005 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Parfümöl-Komposition.

[166] Für manche Anwendungen ist es vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) bis (VII), insbesondere nach (I), (II) oder (III), enthaltende Parfümöle (Riechstoffmischungen) an einem Trägerstoff adsorbiert einzusetzen, der sowohl für eine feine Verteilung der Riechstoffe im Produkt als auch für eine kontrollierte Freisetzung bei der Anwendung sorgt.

[167] Ein alternativer weiterer vierzehnter Aspekt der Erfindung betrifft ein parfümiertes Produkt umfassend einen Riechstoff oder eine Riechstoffmischung nach der Erfindung (v.a. nach dem elften Aspekt) und ein Ergänzungsmittel, bevorzugt einen Trägerstoff, wobei der Trägerstoff einen oder mehrere Stoffe

umfasst, ausgewählt aus der folgende Gruppe: poröse anorganische Materialien wie Leichtsulfat, Kieselgele, Zeolithe, Gipse, Tone, Tongranulate, Gasbeton usw. oder organische Materialien wie Hölzer, Cellulose-basierende Stoffe, Zucker oder Kunststoffe wie PVC, Polyvinylacetate oder Polyurethane.

Besonders vorteilhaft und daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist ein parfümiertes Produkt, welches eines der folgenden Verbindungen: 2-Methyl-1-(4-methyltetrahydropyran-2-yl)propane-1-thiol **7**, 2-Methyl-1-[(4R)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8**, S-[2-methyl-1-[(4R)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propyl]-ethanethioat **12**, 2-Methyl-1-(4-methyltetrahydropyran-2-yl)propane-1-thiol **17**, 2-Methyl-1-[(4S)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **18**, S-(1-Isopropyl-6-methoxy-4-methyl-hexyl)ethanthioat **19**, 8-Methoxy-2,6-dimethyl-octan-3-thiol **20**, 2-Methyl-1-(4-methyl-1,3-dioxan-2-yl)propan-1-thiol **21**, S-[2-Methyl-1-(4-methyl-1,3-dioxan-2-yl)propyl] ethanethioat **22**, 4-Methyl-2-(2-methylallyl)-1,3-dioxan **23**, 3-(4-Methyl-1,3-dioxan-2-yl)butan-2-thiol **24**, S-[1-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-methyl-propyl] ethanethioat **25**, 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-methyl-propan-1-thiol **26**, 4-Methyl-2-(2-methyl-1-methylsulfanyl-propyl)tetrahydropyran **27**, 2-(3,3-Dimethylthiiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **29** umfasst und ein Ergänzungsmittel, bevorzugt einen Trägerstoff, wobei der Trägerstoff einen oder mehrere Stoffe umfasst. Derartige Träger können poröse anorganische Materialien wie Leichtsulfat, Kieselgele, Zeolithe, Gipse, Tone, Tongranulate, Gasbeton usw. oder organische Materialien wie Hölzer, Cellulose-basierende Stoffe, Zucker oder Kunststoffe wie PVC, Polyvinylacetate oder Polyurethane sein.

[168] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung liegt in Parfümöl-Kompositionen (=Riechstoffmischungen), die an einem Trägerstoff adsorbiert eingesetzt werden, die eingesetzte Menge der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) bis (VII) üblicherweise im Bereich von 0,00001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,00001 bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,0005 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Parfümöl-Komposition.

[169] Eine weitere bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft ein parfümiertes Produkt, welches einen Riechstoff oder eine Riechstoffmischung oder das parfümierte Produkt, der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

bis (VII), insbesondere nach (I), (II) oder (III), sowie einen oder mehrere Zusatzstoffe umfasst.

[170] Eine weitere fünfzehnte Ausgestaltung der Erfindung betrifft ein parfümiertes Produkt umfassend einen Riechstoff oder eine Riechstoffmischung nach der Erfindung oder das erfindungsgemäße parfümierte Produkt wie oben beschrieben weiterhin umfassend einen oder mehrere Zusatzstoffe, ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Konservierungsmittel, Abrasiva, Antiakne-Mittel, Mittel gegen Hautalterung, antibakterielle Mittel, Anticellulitis-Mittel, Antischuppen-Mittel, entzündungshemmende Mittel, irritationsverhindernde Mittel, irritationshemmende Mittel, antimikrobielle Mittel, Antioxidantien, Adstringentien, schweisshemmende Mittel, antiseptische Mittel, Antistatika, Binder, Puffer, Trägermaterialien, Chelatbildner, Zellstimulantien, reinigende Mittel, pflegende Mittel, Enthaarungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, deodorierende Mittel, Antiperspirantien, Weichmacher, Emulgatoren, Enzyme, ätherische Öle, Fasern, Filmbildner, Fixateure, Schaumbildner, Schaumstabilisatoren, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Schaumbooster, Fungizide, gelierende Mittel, gelbildende Mittel, Haarpflegemittel, Haarverformungsmittel, Haarglättungsmittel, feuchtigkeitsspendende Mittel, anfeuchtende Substanzen, feuchthaltende Substanzen, bleichende Mittel, stärkende Mittel, fleckenentfernende Mittel, optisch aufhellende Mittel, imprägnierende Mittel, schmutzabweisende Mittel, reibungsverringende Mittel, Gleitmittel, Feuchtigkeitscremes, Salben, Trübungsmittel, plastifizierende Mittel, deckfähige Mittel, Politur, Glanzmittel, Polymere, Pulver, Proteine, rückfettende Mittel, abschleifende Mittel, Silicone, hautberuhigende Mittel, hautreinigende Mittel, hautpflegende Mittel, hautheilende Mittel, Hautaufhellungsmittel, hautschützende Mittel, hauterweichende Mittel, kühlende Mittel, hautkühlende Mittel, wärmende Mittel, hautwärmende Mittel, Stabilisatoren, UV-absorbierende Mittel, UV-Filter, Waschmittel, Weichspüler, suspendierende Mittel, Hautbräunungsmittel, Verdickungsmittel, Vitamine, Öle, Wachse, Fette, Phospholipide, gesättigte Fettsäuren, ein- oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren, α -Hydroxysäuren, Polyhydroxyfettsäuren, Verflüssiger, Farbstoffe, farbschützende Mittel, Pigmente, Antikorrosiva, Aromen, Geschmackstoffe, Riechstoffe, Polyole, Tenside, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

[171] Ein sechzehnter Aspekt der Erfindung betrifft ein Parfümöl, welches einen Riechstoff oder eine Riechstoffmischung nach einem der obigen Ausgestaltungen und/oder ein erfindungsgemäßes parfümiertes Produkt umfasst.

[172] Für Anwendungen ist es vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) bis (VII), insbesondere nach (I), (II) oder (III), enthaltende Parfümöle (Riechstoffmischungen) mikroverkapselt, sprühgetrocknet, als Einschluß-Komplex oder als Extrusions-Produkt einzusetzen und in dieser Form dem zu parfümierenden (Vor-)Produkt hinzuzufügen.

[173] Ein weiterer siebzehnter Aspekt der Erfindung betrifft ein modifiziertes Parfümöl, das ein Parfümöl nach einem der vorangehenden Ausführungsformen umfasst, wobei das Parfümöl mikroverkapselt, sprühgetrocknet, als Einschlusskomplex oder als Extrusionsprodukt vorliegt.

[174] Die Eigenschaften derart modifizierter Parfümöle werden in manchen Fällen durch sogenanntes „Coaten“ mit geeigneten Materialien im Hinblick auf eine gezieltere Duftfreisetzung weiter optimiert, wozu vorzugsweise wachsartige Kunststoffe wie z.B. Polyvinylalkohol verwendet werden.

[175] Die Mikroverkapselung der Parfümöle kann beispielsweise durch das sogenannte Koazervationsverfahren mit Hilfe von Kapselmaterialeien z.B. aus polyurethanartigen Stoffen oder Weichgelatine erfolgen. Die sprühgetrockneten Parfümöle können beispielsweise durch Sprühtrocknung einer das Parfümöl enthaltenden Emulsion, bzw. Dispersion hergestellt werden, wobei als Trägerstoffe modifizierte Stärken, Proteine, Dextrin und pflanzliche Gummen verwendet werden können.

[176] Einschluß-Komplexe können z.B. durch Eintragen von Dispersionen von dem Parfümöl und Cyclodextrinen oder Harnstoffderivaten in ein geeignetes Lösungsmittel, z.B. Wasser, hergestellt werden.

[177] Extrusions-Produkte können durch Verschmelzen der Parfümöle mit einem

geeigneten wachsartigen Stoff und durch Extrusion mit nachfolgender Erstarrung, ggf. in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Isopropanol, erfolgen.

[178] Die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) bis (VII), insbesondere nach (I), (II) oder (III), enthaltende Parfümöle (Riechstoffmischungen) können in konzentrierter Form, in Lösungen oder in sonstiger modifizierter Form verwendet werden für die Herstellung von z.B. Parfüm-Extraits, Eau de Parfums, Eau de Toilettes, Rasierwässer, Eau de Colognes, Pre-shave-Produkte, Splash-Colognes und parfümierten Erfrischungstüchern sowie die Parfümierung von sauren, alkalischen und neutralen Reinigungsmitteln, wie z.B. Fußbodenreinigern, Fensterglasreinigern, Geschirrspülmittel, Bad- und Sanitärreinigern, Scheuermilch, festen und flüssigen WC-Reinigern, pulver- und schaumförmigen Teppichreinigern, flüssigen Waschmitteln, pulverförmigen Waschmitteln, Wäschevorbehandlungsmitteln wie Bleichmittel, Einweichmittel und Fleckenentfernern, Wäscheweichspülern, Waschseifen, Waschtabletten, Desinfektionsmitteln, Oberflächendesinfektionsmitteln sowie von Luftverbesserern in flüssiger, gelartiger oder auf einem festen Träger aufgebracht Form, Aerosolsprays, Wachsen und Polituren wie Möbelpolituren, Fußbodenwachsen, Schuhcremes sowie Körperpflegemitteln wie z.B. festen und flüssigen Seifen, Duschgelen, Shampoos, Rasierseifen, Rasierschäumen, Badeölen, kosmetischen Emulsionen vom Öl-in-Wasser-, vom Wasser-in-Öl- und vom Wasser-in-Öl-in-Wasser-Typ wie z.B. Hautcremes- und -lotionen, Gesichtscresmes und -lotionen, Sonnenschutzcremes- und -lotionen, After-sun-cresmes und -lotionen, Handcremes und -lotionen, Fußcremes und -lotionen, Enthaarungscresmes und -lotionen, After-shave-Cresmes und -lotionen, Bräunungscresmes und -lotionen, Haarpflegeprodukten wie z.B. Haarsprays, Haargelen, Haarlotionen, Haarspülungen, permanenten und semipermanenten Haarfärbemitteln, Haarverformungsmitteln wie Kaltwellen und Haarglättungsmitteln, Haarwässern, Haarcremes und -lotionen, Deodorantien und Antiperspirantien wie z.B. Achselsprays, Roll-ons, Deosticks, Deocresmes oder Produkten der dekorativen Kosmetik.

[179] Ein weiterer achtzehnter Aspekt der Erfindung betrifft eine Parfümölkomposition für ein Shampoo oder Duschgel umfassend einen erfindungsgemäßen Riechstoff oder eine Riechstoffmischung und/oder ein parfümiertes Produkt nach

einem der obigen erfindungsgemäßen Aspekte oder ein erfindungsgemäßes Parfümöl und/oder ein modifiziertes Parfümöl nach dem zuvor genannten erfindungsgemäßen Aspekt, wobei die Parfümölkomposition weiterhin noch für Shampoos oder Duschgele geeignete Zusatzstoffe umfasst.

[180] Ein neunzehnter Aspekt der Erfindung betrifft Waschmittel, Hygieneprodukt, Pflegeprodukt, Shampoo oder Duschgel umfassend einen erfindungsgemäßen Riechstoff oder eine Riechstoffmischung und/oder ein parfümiertes Produkt nach einem der obigen Aspekte oder Ausgestaltungen und/oder ein erfindungsgemäßes Parfümöl und/oder ein erfindungsgemäßes modifiziertes Parfümöl und/oder Parfümölkomposition.

[181] Ein weiterer zwanzigster Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formeln (I) bis (VII), insbesondere nach (I), (II) oder (III), als Riech- oder Geschmackstoff oder Riech- oder Geschmackstoffmischung.

[182] Ein noch weiterer einundzwanzigster Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formeln (I) bis (VII), insbesondere nach (I), (II) oder (III), zum Vermindern oder Maskieren eines unangenehmen Geruchs und/oder zum Verstärken positiver Geruchseindrücke und/oder zum Verstärken von blumigen und fruchtigen Geruchseindrücken.

[183] Insbesondere betrifft die Erfindung auch die Verwendung eines der folgenden Verbindungen: 2-Methyl-1-(4-methyltetrahydropyran-2-yl)propane-1-thiol **7**, 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8**, S-[2-methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propyl]-ethanethioat **12**, 2-Methyl-1-(4-methyltetrahydropyran-2-yl)propane-1-thiol **17**, 2-Methyl-1-[(4*S*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **18**, S-(1-Isopropyl-6-methoxy-4-methylhexyl)ethanethioat **19**, 8-Methoxy-2,6-dimethyl-octan-3-thiol **20**, 2-Methyl-1-(4-methyl-1,3-dioxan-2-yl)propan-1-thiol **21**, S-[2-Methyl-1-(4-methyl-1,3-dioxan-2-yl)propyl]ethanethioat **22**, 4-Methyl-2-(2-methylallyl)-1,3-dioxan **23**, 3-(4-Methyl-1,3-dioxan-2-yl)butan-2-thiol **24**, S-[1-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-methyl-propyl]ethanethioat **25**, 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-methyl-propan-1-thiol **26**, 4-Methyl-2-(2-methyl-1-methylsulfanyl-

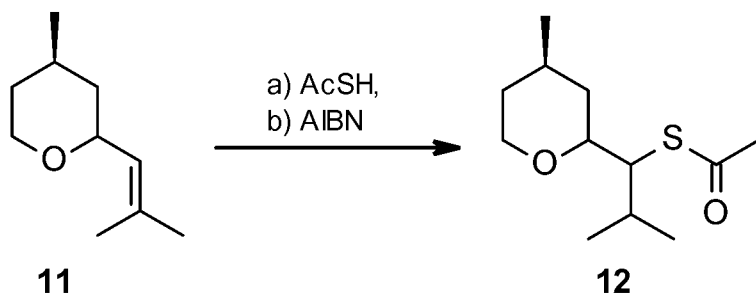
propyl)tetrahydropyran **27**, 2-(3,3-Dimethylthiiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **29**, zum Vermindern oder Maskieren eines unangenehmen Geschmacks und/oder zum Verstärken positiver Geschmackseindrücke und/oder zum Verstärken von blumigen und fruchtigen Geschmackseindrücken.

[Ausführliche Beschreibung der Erfindung]

[184] Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben. Wie nachfolgend näher erläutert wird, lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) in folgender unten beschriebenen Weise synthetisieren. Weiterhin ist zu beachten, dass die IUPAC Nomenklatur von der bisher verwendeten generischen Bezeichnung abweichen kann.

[185] Ausführungsbeispiel 1: Synthese von S-[2-methyl-1-[(4R)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propyl]-ethanethioat **12** und 2-Methyl-1-[(4R)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8**:

[186] Synthese von S-[2-methyl-1-[(4R)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propyl]-ethanethioat **12**:

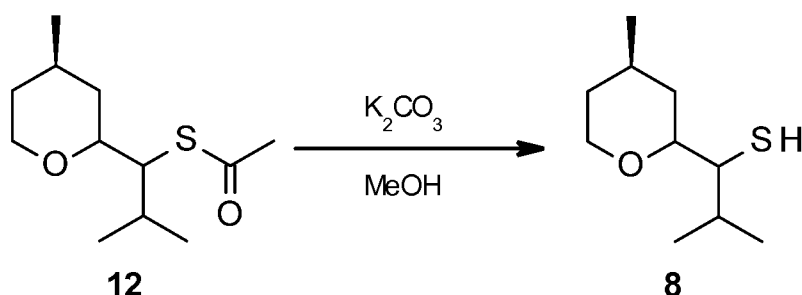


463 g (3.00 mol, 1.0 Äq.) (4R)-4-methyl-2-(2-methylprop-1-enyl)tetrahydropyran (L-Rosenoxid) **11** und 228 g (3.00 mol, 1.0 Äq.) Thioessigsäure werden mit 2.46 g (15 mmol, 0.005 Äq.) 2,2-Azobis-(2-methyl-propionitril) (AIBN) bei 5-10°C versetzt und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird langsam auf 60°C erwärmt und 10 h bei gleicher Temperatur bis zum vollständigem Umsatz gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung direkt einer destillativen Aufreinigung (2.0 mbar, 104-110°C) unterzogen. Es werden 527.69 g (76% Ausbeute, Reinheit 99%) des gewünschten Produkts S-[2-methyl-1-[(4R)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propyl]-ethanethioat **12** als Diastereomengemisch von vier Diastereomeren isoliert.

EI-MS m/z (%): 231 (1, $[M]^+$), 215 (1), 187 (1), 173 (1), 154 (4), 139 (4), 99 (100), 81 (15), 69 (12), 55 (12), 43 (42), 29 (4).

Geruchsbeschreibung: Gummi, Knoblauch, schwefelig.

[187] Synthese von 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8**:



Unter Stickstoff werden 501 g (2.17 mol, 1.0 Äq.) S-[2-methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propyl]-ethanethioat **12** in trockenem Methanol (3.3 L) gelöst und mit 300 g (2.17 mol, 1.0 Äq.) Kaliumcarbonat versetzt. Anschließend wird bis um vollständigem Umsatz über Nacht gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 1 L einer 2 M Salzsäure angesäuert und mit 1 L Wasser und 1.5 L Diethylether versetzt. Die Phasen werden daraufhin separiert und die so erhaltene wässrige Phase mit 500 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 500 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die Phasen separiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel werden anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird destillativ aufgereinigt (3.6 mbar, 99-102°C) und 372 g (91% Ausbeute, 99% Reinheit) 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8** als Isomerengemisch erhalten. Die Zusammensetzung des Gemisches konnte über eine GC-Trennung zu 40% **13**, 32% **14**, 15% **15**, 13% **16** bestimmt werden. Die Strukturen der so erhaltenen diastereomerenreinen Verbindungen konnten anschließend kernresonanz-spektroskopisch aufgeklärt werden.

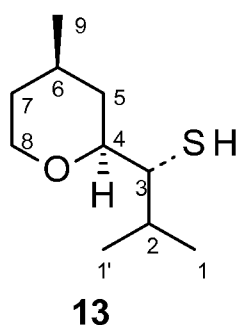
EI-MS m/z (%): 188 (1, $[M]^+$), 170 (1), 139 (1), 111 (1), 99 (100), 81 (19), 69 (14), 55

(19), 43 (22), 29 (5).

Geruchsbeschreibung: stark, fruchtig, tropische Frucht, Guave, Grapefruit, grün, schwefelig.

Geschmacksbeschreibung: Passionsfrucht (25 ppm in 5% Sucrose), schwefelig (25 ppm in 0.5% Salzlösung).

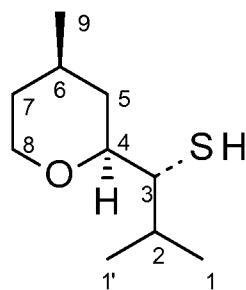
Verbindung **13**, **14**, **15** und **16** sind als Isomere von **8** jeweils aus stereochemisch unterschiedlichen Ausgangsverbindungen dargestellt. Bei den Verbindungen **13** und **14**, bzw. **15** und **16** handelt es sich jeweils um Diastereomere, die sich durch die Absolutkonfiguration am C3 unterscheiden. Die Verbindungen **13** und **14** sind an C4 (S)-konfiguriert und die Verbindungen an **15** und **16** an C4 (R)-konfiguriert.



¹H-NMR (600MHz, CDCl₃, 300K): 0.96 (d, 9-H₃), 0.98 (d, 1-H₃), 1.01 (d, 1'-H₃), 1.20 (m, 5-H, 7-H), 1.52 (ddq, 7-H), 1.60 (m, 6-H, 5'-H), 1.64 (d, SH), 2.00 (heptd, 2-H), 2.63 ("dt", 3-H), 3.34 (ddd, 4-H), 3.41 (ddd, 8-H), 4.02 (ddd, 8'-H) ppm.

³J_{1,2} = 6.7 Hz, ³J_{1',2} = 6.7 Hz, ³J_{2,3} = 5.2 Hz, ³J_{3,SH} = 6.8 Hz, ³J_{3,4} = 5.6 Hz, ³J_{4,5t} = 11.0 Hz, ³J_{4,5c} = 2.0 Hz, ³J_{6,9} = 6.3 Hz, ³J_{7,8} = 2.2 und 12.5 Hz, ³J_{7,8'} = 4.6 und 1.6 Hz, ²J_{8,8'} = 11.4 Hz.

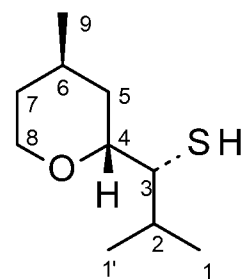
¹³C-NMR (150MHz, CDCl₃, 300K): 18.20 (1-C), 21.56 (1'-C), 22.39 (9-C), 30.33 (6-C), 30.89 (2-C), 34.50 (7-C), 38.41 (5-C), 52.79 (3-C), 68.18 (8-C), 79.29 (4-C) ppm.

**14**

¹H-NMR (600MHz, CDCl₃, 300K): 0.89 (d, 1-H₃), 0.96 (d, 9-H₃), 0.97 (m, 5-H), 0.98 (d, 1'-H₃), 1.19 (m, 7-H), 1.24 (d, SH), 1.53 (m, 7'-H), 1.61 (tdd, 6-H), 2.02 (ddt, 5'-H), 2.25 (heptd, 2-H), 2.75 (dt, 3-H), 3.23 (ddd, 4-H), 3.39 (ddd, 8-H), 4.00 (ddd, 8'-H) ppm.

³J_{1,2} = 6.7 Hz, ³J_{1',2} = 6.8 Hz, ³J_{2,3} = 4.5 Hz, ³J_{3,SH} = 7.8 Hz, ³J_{3,4} = 7.9 Hz, ³J_{4,5t} = 11.0 Hz, ³J_{4,5c} = 2.0 Hz, ³J_{6,9} = 6.5 Hz, ³J_{7,8} = 2.2 und 12.5 Hz, ³J_{7,8'} = 4.7 und 1.5 Hz, ²J_{8,8'} = 11.3 Hz.

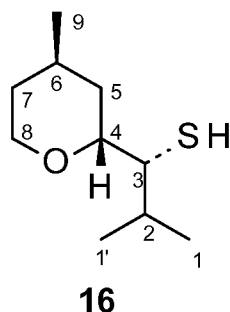
¹³C-NMR (150MHz, CDCl₃, 300K): 16.79 (1-C), 21.26 (1'-C), 22.40 (9-C), 27.97 (2-C), 30.35 (6-C), 34.64 (7-C), 37.66 (5-C), 52.26 (3-C), 68.41 (8-C), 79.21 (4-C) ppm.

**15**

¹H-NMR (600MHz, CDCl₃, 300K): 0.88 (d, 1-H₃), 0.99 (d, 1'-H₃), 1.06 (d, 9-H₃), 1.11 (d, SH), 1.26 (m, 7-H), 1.64 (m, 5-H), 1.79 (m, 7'-H), 1.81 (m, 5'-H), 2.02 (m, 6-H), 2.24 (heptd, 2-H), 2.87 (dt, 3-H), 3.53 (td, 4-H), 3.67 (m, 8-H₂) ppm.

³J_{1,2} = 6.7 Hz, ³J_{1',2} = 6.8 Hz, ³J_{2,3} = 4.1 Hz, ³J_{3,SH} = 8.2 Hz, ³J_{3,4} = 8.6 Hz, ³J_{6,9} = 7.1 Hz.

¹³C-NMR (150MHz, CDCl₃, 300K): 16.18 (1-C), 19.10 (9-C), 21.34 (1'-C), 24.82 (6-C), 27.51 (2-C), 32.35 (7-C), 34.67 (5-C), 50.43 (3-C), 62.83 (8-C), 74.12 (4-C) ppm.



¹H-NMR (600MHz, CDCl₃, 300K): 0.94 (d, 1-H₃), 1.02 (d, 1'-H₃), 1.08 (d, 9-H₃), 1.27 (m, 7-H), 1.37 (m, 5-H), 1.66 (d, SH), 1.77 (m, 5'-H), 1.82 (m, 7'-H), 2.07 (m, 6-H), 1.98 (heptd, 2-H), 2.78 (ddd, 3-H), 3.58 (td, 4-H), 3.68 (m, 8-H), 3.78 (m, 8'-H) ppm.
³J_{1,2} = 6.7 Hz, ³J_{1',2} = 6.8 Hz, ³J_{2,3} = 4.5 Hz, ³J_{3,SH} = 6.0 Hz, ³J_{3,4} = 8.6 Hz, ³J_{4,5t} = 9.7 Hz, ³J_{4,5c} = 2.7 Hz, ³J_{6,9} = 7.2 Hz, ³J_{7,8} = 2.9 und 11.1 Hz, ³J_{7,8'} = 3.5 und 4.8 Hz, ²J_{8,8'} = 7.2 Hz.

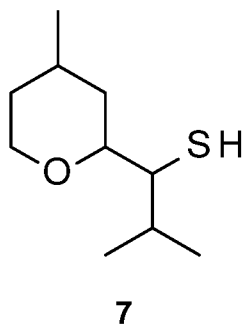
¹³C-NMR (150MHz, CDCl₃, 300K): 17.14 (1-C), 18.46 (9-C), 21.78 (1'-C), 24.92 (6-C), 30.17 (2-C), 31.82 (7-C), 35.50 (5-C), 51.81 (3-C), 62.79 (8-C), 74.21 (4-C) ppm.

[188] Ausführungsbeispiel 2

[189] In Anlehnung an die Durchführung aus Beispiel 1 wurden folgende Isomerengemische von 2-Methyl-1-(4-methyltetrahydropyran-2-yl)propane-1-thiol **7** aus unterschiedlichen Rosenoxid-Qualitäten hergestellt:

[190] Ausführungsbeispiel 2a: Synthese von 2-Methyl-1-(4-methyltetrahydropyran-2-yl)propane-1-thiol **7**:

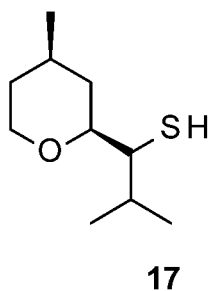
[191] Aus 4-Methyl-2-(2-methylprop-1-enyl)tetrahydropyran (Rosenoxid) wurde 2-Methyl-1-(4-methyltetrahydropyran-2-yl)propane-1-thiol **7** als Isomerengemisch hergestellt.



Geruchsbeschreibung: fruchtige, grüne, schwefelige Noten mit tropisch fruchtigen Facetten und Grapefruit.

[192] Ausführungsbeispiel 2b: Synthese von 2-Methyl-1-(4-methyltetrahydropyran-2-yl)propane-1-thiol **17**:

AND Enantiomer



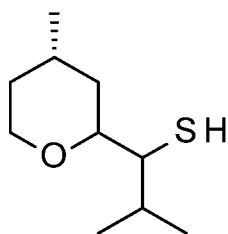
In Anlehnung an die Durchführung aus **Beispiel 1** wurde folgendes Isomerengemisch von 2-Methyl-1-(4-methyltetrahydropyran-2-yl)propane-1-thiol **17** aus 4-Methyl-2-(2-methylprop-1-enyl)tetrahydropyran (Rosenoxid high cis) unterschiedlicher Qualitäten hergestellt.

Geruchsbeschreibung: grüne, schwefelige Noten mit Agrumen.

[193] Ausführungsbeispiel 2c: Synthese von 2-Methyl-1-[(4S)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **18**:

In Anlehnung an die Durchführung aus **Beispiel 1** wurde folgendes Isomerengemisch von 2-Methyl-1-[(4S)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **18** aus (4S)-4-methyl-2-(2-methylprop-1-enyl)tetrahydropyran (D-Rosenoxid) unterschiedlicher Qualitäten hergestellt. Der Kohlenstoff C6 liegt (S) konfiguriert vor,

und C4 ist zu 70% (R) und zu 30% (S) konfiguriert.



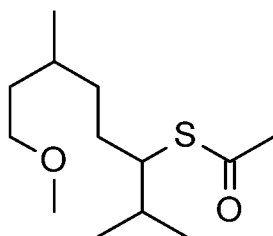
18

Geruchsbeschreibung: stark fruchtige, exotisch fruchtige Noten und Grapefruit.

Geschmacksbeschreibung: blumig (25 ppm in 5% Sucrose).

[194] In Anlehnung an die Durchführung aus **Beispiel 1** wurden folgende Thioacetate und Thiole hergestellt:

[195] Ausführungsbeispiel 2d: Synthese von S-(1-Isopropyl-6-methoxy-4-methylhexyl)ethanthioat **19**:

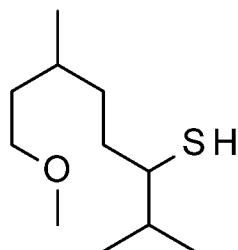


19

In Anlehnung an die Durchführung aus Beispiel 1 wurde das Thioacetat **19** hergestellt.

Geruchsbeschreibung: schwefelig, Minze, Gummi.

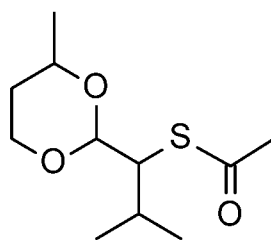
[196] Ausführungsbeispiel 2e: Synthese von 8-Methoxy-2,6-dimethyl-octan-3-thiol **20**:

**20**

In Anlehnung an die Durchführung aus **Beispiel 1** wurde das Thiol **20** hergestellt.

Geruchsbeschreibung: Cassis, fruchtig.

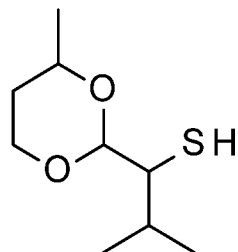
[197] Ausführungsbeispiel 2f: Synthese von 2-Methyl-1-(4-methyl-1,3-dioxan-2-yl)propan-1-thiol **21**:

**21**

In Anlehnung an die Durchführung aus Beispiel **1** wurde das Isomerengemisch von Thioacetat **21** hergestellt.

Geruchsbeschreibung: schwach, fleischig, Schwefel.

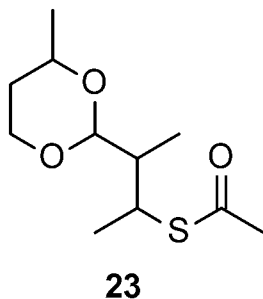
[198] Ausführungsbeispiel 2g: Synthese von S-[2-Methyl-1-(4-methyl-1,3-dioxan-2-yl)propyl]ethanethioat **22**:

**22**

In Anlehnung an die Durchführung aus Beispiel 1 wurde das Isomerengemisch von Thiol 22 hergestellt.

Geruchsbeschreibung: fruchtig, Rosenoxid, Rhabarber.

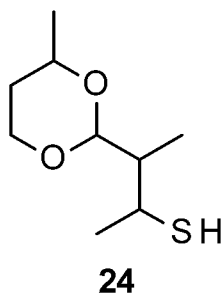
[199] Ausführungsbeispiel 2h: Synthese von 4-Methyl-2-(2-methylallyl)-1,3-dioxan 23:



In Anlehnung an die Durchführung aus Beispiel 1 wurde das Isomerengemisch von Thioacetat 23 hergestellt.

Geruchsbeschreibung: Cassis, Minze.

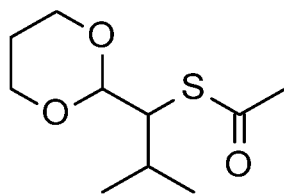
[200] Ausführungsbeispiel 2i: Synthese von 3-(4-Methyl-1,3-dioxan-2-yl)butan-2-thiol 24:



In Anlehnung an die Durchführung aus Beispiel 1 wurde das Isomerengemisch von Thiol 24 hergestellt.

Geruchsbeschreibung: fleischig, Plastik.

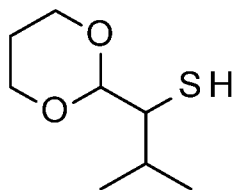
[201] Ausführungsbeispiel 2j: Synthese von S-[1-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-methylpropyl] ethanethioat 25:

**25**

In Anlehnung an die Durchführung aus Beispiel 1 wurde das Isomerengemisch von Thioacetat **25** hergestellt.

Geruchsbeschreibung: fleischig, würzig, schwefelig mit Facetten von Zwiebel.

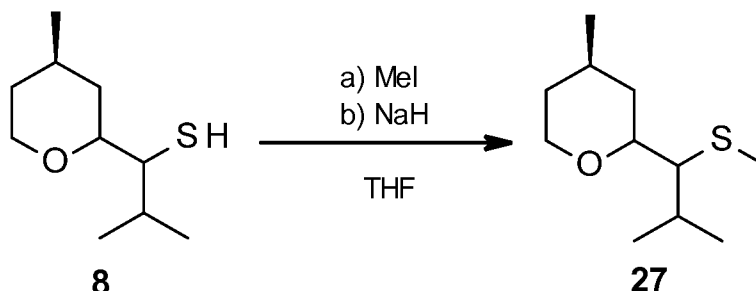
[202] Ausführungsbeispiel 2k: Synthese von 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-2-methyl-propan-1-thiol **26**:

**26**

In Anlehnung an die Durchführung aus Beispiel 1 wurde das Isomerengemisch von Thiol **26** hergestellt.

Geruchsbeschreibung: Grapefruit, schwefelig, verbrannt, exotische Frucht und Zwiebel.

[203] Ausführungsbeispiel 3: Synthese von 4-Methyl-2-(2-methyl-1-methylsulfanyl-propyl)tetrahydropyran **27**



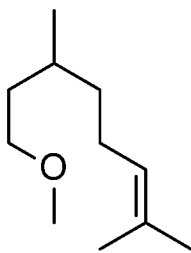
Zu einer Suspension aus 800 mg (20 mmol, 2.0 Äq.) Natriumhydrid (60%ig in Mineralöl) in 40 mL trockenem THF werden 1.84 g (10.00 mmol, 1.0 Äq.) 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8** bei Raumtemperatur zugetropft. Das Gemisch wird anschließend für 30 min zum Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 35°C mit 1.56 g (11.00 mmol, 1.1 Äq.) Methyljodid versetzt. Die Reaktionsmischung wird für weitere 120 min zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung vorsichtig auf 20 mL Eiswasser gegossen und mit 20 mL Toluol versetzt. Nach einer Phasentrennung wird die wässrige Phase erneut mit 15 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum von den Lösungsmitteln befreit. Das auf diesem Wege erhaltene Rohprodukt wird über eine Kugelrohrdestillation aufgereinigt (145-150°C, 1.2 mbar). Es werden 820 mg (41% Ausbeute, 97% Reinheit) des gewünschten Produkts 4-Methyl-2-(2-methyl-1-methylsulfanyl-propyl)tetrahydropyran **27** als Isomerengemisch erhalten. Der Kohlenstoff C6 liegt (*R*) konfiguriert vor, und C4 ist zu 70% (*S*) und zu 30% (*R*) konfiguriert. Die Konfiguration an C3 ist nicht definiert.

Geruchsbeschreibung: würzig, Knoblauch, stechend, grün.

EI-MS *m/z* (%): 202 (10, [M]⁺), 154 (1), 139 (2), 99 (100), 81 (20), 69 (16), 55 (19), 43 (40), 29 (6).

In Anlehnung an die Durchführung aus Beispiel **3** wird folgender Ether synthetisiert:

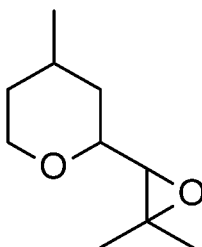
[204] Ausführungsbeispiel 4: Synthese von 8-Methoxy-2,6-dimethyl-oct-2-en **28**:



28

In Anlehnung an Beispiel **14** werden 15.63 g (0.1 mol, 1.0 Äq.) Citronellol in 200 mL THF gelöst und mit 4.80 g (0.12 mol, 1.2 Äq.) Natriumhydrid (60%ig in Mineralöl) und 17.03 g (0.12 mol, 1.2 Äq.) Methyljodid umgesetzt. Es werden 4.1 g (20% Ausbeute, 85% Reinheit) 8-Methoxy-2,6-dimethyl-oct-2-en **28** erhalten, die ohne Destillation in der Folgestufe eingesetzt wurden.

[205] Ausführungsbeispiel 5a: Synthese von 2-(3,3-dimethyloxiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **30**:

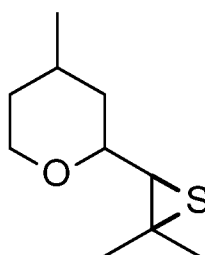


30

115.7 g (750 mmol, 1.00 Äq.) 4-Methyl-2-(2-methylprop-1-enyl)tetrahydropyran (Rosenoxid) werden in 1.5 L Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 207.1 g (900 mmol, 1.20 Äq.) *meta*-Chlorperbenzoesäure portionsweise binnen 3.5 Stunden zugegeben und 20 min bei gleicher Temperatur gerührt. Danach wird auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Die Reaktionsmischung wird daraufhin bei 10°C vorsichtig mit 2L einer 15%igen Natriumhydroxidlösung versetzt und mit 1L Dichlormethan verdünnt. Die Phasen werden ausgeschüttelt und getrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel

werden im Vakuum entfernt. Das auf diesem Wege erhaltene Rohprodukt von 2-(3,3-dimethyloxiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **30** (125.0 g, 99% Reinheit, 97% Ausbeute) wird direkt in der Folgereaktion eingesetzt.

[206] Ausführungsbeispiel 5b: Synthese von 2-(3,3-Dimethylthiiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **29**:

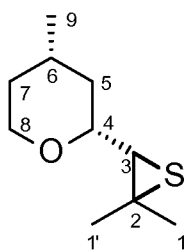


29

42.6 g (250 mmol, 1.00 Äq.) 2-(3,3-Dimethyloxiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **30** werden in 125 mL Isopropanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 19.0 g (250 mmol, 1.00 Äq.) Ammoniumthiocyanat und 13.8 g (25 mmol, 0.10 Äq.) Cer(IV)ammoniumnitrat versetzt. Die Reaktionsmischung wird 48 Stunden bei Raumtemperatur, bis kein Reaktionsfortschritt mehr festgestellt werden kann, gerührt. Im Anschluss wird der Ansatz filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wird mit 70 mL *tert*-Butylmethylether aufgenommen. Der ausgefallene Harnstoff wird erneut abfiltriert und die Organik über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 20 g Rohprodukt erhalten, welches destillativ (0.4 mbar, Sdp.: 40°C) und mittels Flash-Chromatographie (Cyclohexan/Essigester) aufgereinigt wird. Es werden 1.89 g (10 mmol, 4% Ausbeute) 2-(3,3-Dimethylthiiran-2-yl)-4-methyl-tetrahydropyran **29** als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Verbindung **29** wird als Gemisch von *cis*-**29**/*trans*-**29** = 5:1 erhalten.

Geruchsbeschreibung Isomerengemisch: Rose, Gummi, grün.

AND Enantiomer

**cis-29**

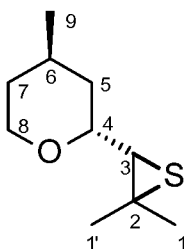
EI-MS m/z (%): 186 (9, $[M]^+$), 171 (1), 153 (57), 139 (5), 99 (100), 81 (27), 69 (24), 55 (28), 43 (54), 29 (11).

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , 300K): 0.97 (d, 9- H_3), 1.25 (m, 5- H_2), 1.55 (m, 6,7- H_3), 1.61 (s, 1- H_3), 1.63 (s, 1'- H_3), 2.72 (d, 3- H), 3.04 (ddd, 4- H), 3.39 (m, 8- H), 4.00 (ddd, 8'- H) ppm.

$^3J_{3,4} = 9.1$ Hz, $^3J_{4,5} = 11.1$ Hz, $^3J_{4,5'} = 2.1$ Hz, $^3J_{6,9} = 6.4$ Hz, $^3J_{7,8} = 4.6$ Hz, $^3J_{7',8} = 1.4$ Hz, $^2J_{8,8'} = 11.4$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , 300K): 22.24 (9-C), 23.02 (1-C), 30.14 (6-C), 30.57 (1'-C), 34.39 (7-C), 39.60 (5-C), 47.58 (2-C), 51.13 (3-C), 68.24 (8-C), 79.04 (4-C) ppm.

AND Enantiomer

**trans-29**

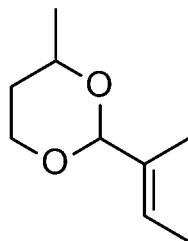
EI-MS m/z (%): 186 (5, $[M]^+$), 171 (1), 153 (32), 139 (5), 99 (100), 81 (24), 69 (19), 55 (27), 43 (49), 29 (11).

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , 300K): 1.05 (d, 9- H_3), 1.25 (m, 5- H), 1.62 (m, 1- H_3), 1.64 (s, 1- H_3), 1.81 (m, 5,7- H_3), 2.12 (dtd, 6- H), 2.88 (d, 3- H), 3.45 (m, 4- H), 3.68 (ddd, 8- H), 3.79 (dt, 8'- H) ppm.

$^3J_{3,4} = 9.4$ Hz, $^3J_{6,9} = 7.1$ Hz, $^3J_{7,8} = 9.5$ Hz, $^3J_{7',8} = 3.1$ Hz, $^2J_{8,8'} = 11.9$ Hz, $^3J_{7,8'} = 4.7$ Hz.

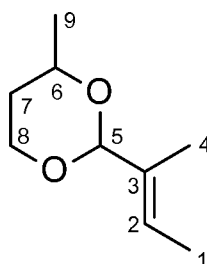
^{13}C -NMR (100MHz, CDCl_3 , 300K): 18.93 (9-C), 23.03 (1-C), 24.88 (6-C), 30.67 (1'-C), 32.25 (7-C), 36.64 (5-C), 47.88 (2-C), 50.10 (3-C), 62.75 (8-C), 74.02 (4-C) ppm.

[207] Ausführungsbeispiel 6: Synthese von 4-Methyl-2-[(*E*)-1-methylprop-1-enyl]-1,3-dioxan **31**:



31

21.03 g (0.25 mol, 1.0 Äq.) (*E*)-2-Methylbut-2-enal, 47.31 g (0.53 mol, 2.1 Äq.) 1,3-Butandiol und 1.00 g (5.8 mmol, 0.02 Äq.) *para*-Toluolsulfonsäure werden in 250 mL Toluol gelöst und am Wasserabscheider 5 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend mit 50 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und die Phasen anschließend separiert. Die organische Phase wird dreimal mit jeweils 40 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach einer Phasentrennung werden die Lösungsmittel der organischen Phase im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird über eine Kugelrohrdestillation (94°C, 1.1 mbar) aufgereinigt. Es werden 15.8 g (37% Ausbeute, 93% Reinheit) eines binären Isomerengemisches von 4-Methyl-2-[(*E*)-1-methylprop-1-enyl]-1,3-dioxan **31** erhalten (**trans-31/cis-31** = 7:1). Das Gemisch wurde direkt weiter eingesetzt.



trans-31

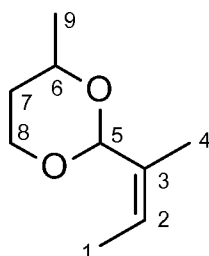
EI-MS m/z (%): 156 (3, $[\text{M}]^+$), 141 (62), 101 (14), 87 (21), 84 (28), 69 (28), 55 (100),

41 (17), 29 (17).

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, 300K): 1.25 (d, 9-H₃), 1.43 (m, 7-H), 1.64 (dq, 1-H₃), 1.67 (m, 7-H'), 1.69 (m, 4-H₃), 3.81 (m, 6,8-H₂), 4.13 (ddd, 8'-H), 4.82 (s, 5-H), 5.71 (ddd, 2-H) ppm.

³J_{1,2} = 6.8 Hz, ³J_{6,9} = 6.2 Hz, ³J_{7,8} = 5.0 Hz, ³J_{7',8} = 1.5 Hz, ²J_{8,8'} = 11.5 Hz.

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, 300K): 13.09 (1-C), 17.78 (4-C), 21.87 (9-C), 33.03 (7-C), 66.67 (8-C), 72.87 (6-C), 98.54 (5-C), 124.52 (2-C), 133.65 (3-C) ppm.



cis-31

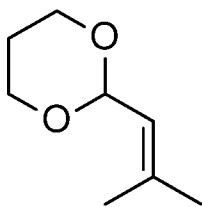
EI-MS *m/z* (%): 156 (6, [M]⁺), 141 (66), 101 (19), 87 (21), 84 (24), 69 (28), 55 (100), 41 (17), 29 (17).

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, 300K): 1.25 (d, 9-H₃), 1.43 (m, 7-H), 1.61 (d, 1-H₃), 1.67 (m, 7-H'), 1.75 (m, 4-H₃), 3.81 (m, 6,8-H₂), 4.13 (m, 8'-H), 5.32 (s, 5-H), 5.45 (m, 2-H) ppm.

³J_{6,9} = 6.2 Hz.

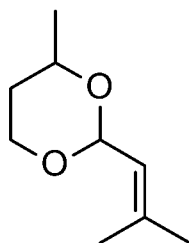
¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, 300K): 11.10 (4-C), 12.94 (1-C), 21.82 (3-C), 33.01 (7-C), 66.63 (8-C), 72.87 (6-C), 104.67 (5-C), 123.76 (2-C), 133.81 (3-C) ppm.

[208] Ausführungsbeispiel 7a: Synthese von 2-(2-Methylprop-1-enyl)-1,3-dioxan **32**:

**32**

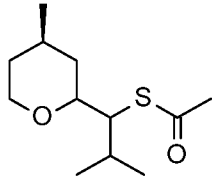
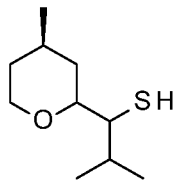
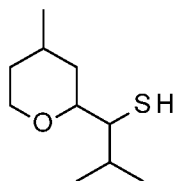
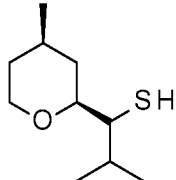
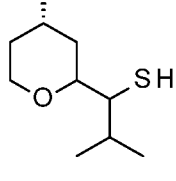
In Anlehnung an die Durchführung aus **Beispiel 6** wurde dieses Acetal **32** synthetisiert.

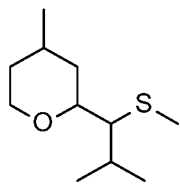
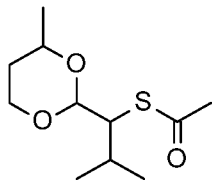
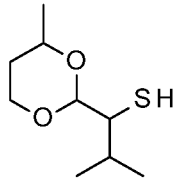
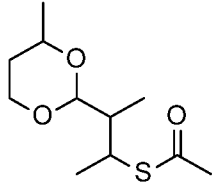
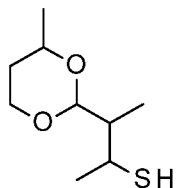
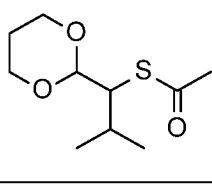
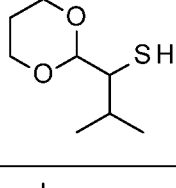
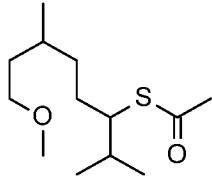
[209] Ausführungsbeispiel 7b: Synthese von 4-Methyl-2-(2-methylprop-1-enyl)-1,3-dioxan **33**:

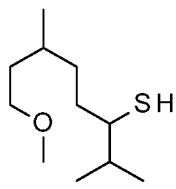
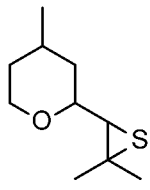
**33**

In Anlehnung an die Durchführung aus **Beispiel 6** wurde dieses Acetal **33** synthetisiert.

[210] Tabelle 1: Übersicht der neuen Riechstoffe und ihre parfümistische Charakterisierung:

Ausführungsbeispiel	Verbindungsnummer	Struktur	Geruch /Geschmack
1	12		Gummi, Knoblauch, schwefelig
1	8		stark, fruchtig, tropische Frucht, Guave, Grapefruit, grün, schwefelig Geschmack: Passionsfrucht (25 ppm in 5% Sucrose-Lsg.); schwefelig (25 ppm in 0.5% Salzlsg.)
2a	7		fruchtig, grün, schwefelig, tropische Frucht, Grapefruit
2b	17	AND Enantiomer 	grün, schwefelig, fruchtig, Grapefruit
2c	18		fruchtig, exotische Frucht, Grapefruit Geschmack: blumig (25 ppm in 5% Sucrose-Lsg.)

3	27		würzig, Knoblauch, grün
2f	21		schwach, fleischig, Schwefel
2g	22		fruchtig, floral, Rhabarber
2h	23		Cassis, Minze
2i	24		fleischig, Gummi
2j	25		fleischig, würzig, schwefelig mit Facetten von Zwiebel.
2k	26		Grapefruit, schwefelig, verbrannt, exotische Frucht und Zwiebel
2d	19		schwefelig, fruchtig, Minze, Gummi

2e	20		Cassis, fruchtig
5	29		Floral, Rose, Gummi, grün

[211] Ausführungsbeispiel 8: Parfumölkomposition I

Das nachfolgende angegebene Parfumöl kann zur Parfümierung von Shampoos und Duschgels benutzt werden.

[212] Tabelle 2:

Riechstoff	Gew. (mg)
BENZALDEHYD DD 10% DPG	7
DIPROPYLENGLYCOL	246,4
ETHYLMETHYLBUTYRAT-2	10
AGRUMEX LC	60
ALDEHYD C11 UNDECANAL	0,6
ALDEHYD C12 LAURIN	4,5
ALDEHYD C14 SOG	35
ALDEHYD C16 SOG.	0,6
ALKOHOL C 6 KOSCHER	0,8
ALLYLCYCLOHEXYLPROPIONAT	7,5
ALLYLHEPTYLAT	26
AMYLZIMTALDEHYD ALPHA	20
BENZYLACETAT	28
BOURGEONAL	1
BUTYLACETAT	0,8
CYCLAMENALDEHYD	6

DAMASCENON TOTAL	1,5
DAMASCON ALPHA	2
DAMASCONE DELTA	1
DECALACTON GAMMA	20
DIHYDROMYRCENOL	35
DIMETHYLBENZYL CARBINYL BUTYRAT	25
ETHYLACETAT	1
ETHYLBUTYRAT	1
FLORAZON	1
FLOROSA	8
GERANIOL SUPRA	1
GERANYLACETAT PUR	13
GLOBALIDE®	30
HEDION	5
HERBAFLORAT	23,5
HEXENAL TRANS-2 10% DPG	3
HEXENOL CIS-3	2,5
HEXENYLACETAT CIS-3	3,5
HEXENYLBENZOAT CIS-3	4
HEXENYLPROPIONAT CIS-3	0,6
HEXYLACETAT	10
HEXYLISOBUTYRAT	6,5
HEXYLSALICYLAT	30
HEXYLZIMTALDEHYD ALPHA	67
IONON BETA	25,5
ISOAMYLACETAT	1,4
ISOAMYLALKOHOL 10% DPG	2
ISOAMYLBUTYRAT	6,5
JASMAPRUNAT	16
LEAFOVERT®	0,5
LINALOOL	19
LINALOOLOXID 10% DPG	2
MANZANATE	5,5

NEOFOLIONE	0,8
PHENIRAT®	70
PHENYLETHYLBUTYRAT 10% DPG	1,5
PHENYLETHYLISOBUTYRAT	16
PRENYLACETAT	2,5
TAMARINE TYPE BASE	6
UNDECAVERTOL	7
VERTOCITRAL	6,5
FRAMBINON® 10% DPG	2
HEXENOL CIS-3 10% DPG	10

[213] Das hergestellte Parfümöl wurde in zwei gleiche Teile geteilt. Um Verdünnungseffekte auszuschließen, wurde ein erster Teil des Parfümöls mit 0,4 Gew.-% Dipropylenglycol (DPG) versetzt, bezogen auf die Gesamtmenge des ersten Teils des Parfümöls. Der zweite Teil des Parfümöls wurde mit 0,4 Gew.-% 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8** 1% DPG versetzt (also eine 1%ige Lösung von Verbindung **8** in DPG), bezogen auf die Gesamtmenge des Teils des Parfümöls. Die resultierenden Kompositionen wurden olfaktorisch miteinander verglichen.

[214] Der Zusatz von 0,4 Gew.-% 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8** 1% DPG verleiht der Komposition eine überraschende starke vibrierende Fruchtigkeit. Die frischen und saftigen Aspekte der Komposition werden hervorgehoben, so dass die Komposition mehr Ausdruck von Eleganz gewinnt.

[215] Ausführungsbeispiel 9: Parfümölkomposition II

Das nachfolgende angegebene Parfümöl kann zur Parfümierung von Shampoos und Duschgels benutzt werden.

[216] Tabelle 3:

Riechstoff	Gew [mg]
DIPROPYLENGLYCOL	308
AGRUMEX LC	4

ALDEHYD C14 SOG 10% DPG	2
ALDEHYD C18 SOG. 10% DPG	4
ALLYLCAPRONAT 10% DPG	3
AMBERWOOD® F	15
ANETHOL SUPRA	1
BERGAMOT IDENTOIL®	150
BUCCOXIME® 1% DPG	18
CANTHOXAL	20
CITRONENOEL ITAL.	5
DAMASCENON TOTAL 10% DPG	6
DAMASCONE DELTA 10% DPG	5
DEWFRUIT TYPE BASE	25
ETHYLENBRASSYLAT	75
ETHYLLINALOOL	38
ETHYLMALTOL	20
ETHYLVANILLIN	30
GERANYLACETAT 60	1
GLOBALIDE®	60
GLOBANONE®	20
GUAJYLACETAT	5
HEDION	145
HEXENYLSALICYLAT CIS-3	13
HEXYLACETAT 10% DPG	3
IONON BETA	20
IRON ALPHA	1
IRONAL	1
ISO E SUPER	115
ISORALDEIN 70	12
LIMETTENOEL TERPENE	5
LINALOOL	5
MENTHA ARV. OEL DMO 10% DPG	5
PATCHOULIOEL ENTF. DM	1,5

PRUNELLA TYPE BASE	6
SANDALWOOD MYSORE TYPE BASE REPL.	1
STYROLYLACETAT	2
SULFUROL	1
TERRANOL® 10% DPG	10
VANILLIN	25
VERTOCITRAL	1,5
YSAMBER® K	12

[217] Das hergestellte Parfümöl wurde in zwei gleiche Teile geteilt. Um Verdünnungseffekte auszuschließen, wurde ein erster Teil des Parfümöls mit 4 Gew.-% Dipropylenglycol (DPG) versetzt, bezogen auf die Gesamtmenge des ersten Teils des Parfümöls. Der zweite Teil des Parfümöls wurde mit 4 Gew.-% 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8** 1% DPG versetzt (also eine 1%ige Lösung von Verbindung **8** in DPG), bezogen auf die Gesamtmenge des Teils des Parfümöls. Die resultierenden Kompositionen wurden olfaktorisch miteinander verglichen.

[218] Der Zusatz von 4 Gew.-% 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8** 1% DPG verleiht der Komposition eine starke verspielte Fruchtigkeit. Im Einzelnen harmonisieren sonnengreifte exotische Noten mit spritzigen Aspekten nach Grapefruit. Die pudrige Note von schwarzer Johannisbeere verleiht der Komposition zudem mehr Fülle.

[219] Ausführungsbeispiel 10: Parfümölkomposition III

Das nachfolgende angegebene Parfümöl kann zur Parfümierung von Shampoos, Duschgels und Air Care Produkten benutzt werden.

[220] Tabelle 4:

Riechstoff	Gew [mg]
ALDEHYD C14 SOG	60
ALDEHYD C18 SOG.	30

ALKOHOL C 6 KOSCHER	140
APRIFLOREN®	30
BENZYL BENZOAT M	168
CALONE	10
DIMETHYLBENZYL CARBINYL BUTYRAT	40
DIMETHYLSULFID 10% BB	10
DIPHENYLOXID	30
ETHYLMALTOL	2
ETHYLVANILLIN 10% BB	20
FURANEOL	25
HELIONAL	80
HERBYLPROPIONAT	10
HEXENOL CIS-3	90
HEXENYLPROPIONAT CIS-3	60
METHYLPHENYLACETAT 10% BB	5
NEROL 900	30
NONALACTON DELTA	20
ORANGENOEL	100
PENTANDION-2,3 10% BB	5
THIOMENTHANON-8,3 10% BB	10
TROPICOL 0,1% IPM	25

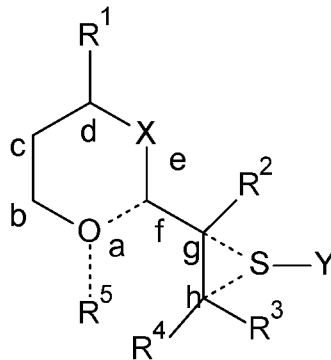
[221] Das hergestellte Parfümöhl wurde in zwei gleiche Teile geteilt. Um Verdünnungseffekte auszuschließen, wurde ein erster Teil des Parfümöls mit 2 Gew.-% Dipropylenglycol (DPG) versetzt, bezogen auf die Gesamtmenge des ersten Teils des Parfümöls. Der zweite Teil des Parfümöls wurde mit 2 Gew.-% 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8** 1% DPG versetzt, bezogen auf die Gesamtmenge des Teils des Parfümöls. Die resultierenden Kompositionen wurden olfaktorisch miteinander verglichen.

[222] Der Zusatz von 2 Gew.-% 2-Methyl-1-[(4*R*)-4-methyltetrahydropyran-2-yl]propane-1-thiol **8** 1% DPG verleiht der Komposition den Eindruck einer fleischigen gelben Mango mit Aspekten von natürlich grüner Mangoschale und deren Fasern.

Insgesamt zeichnet sich die Komposition dadurch durch mehr samtiges Volumen aus.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



wobei,

X ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe darstellt,

R¹ ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt,

R² ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Wasserstoffatom, darstellt,

R³ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt,

R⁴ ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt,

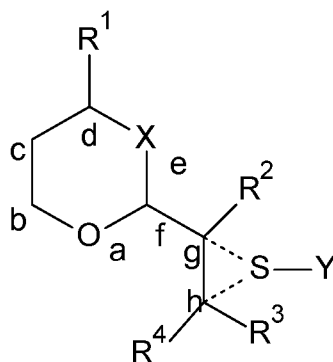
R⁵ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt oder R⁵ entfällt,

Y ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen oder eine Acetylgruppe darstellt oder Y entfällt,

wobei am Ort einer gestrichelt dargestellten Linie zwischen O_a-Atom und C_f-Atom keine Bindung oder eine Einfachbindung vorliegt, wobei bei Vorliegen einer Einfachbindung in Formel (I) die Gruppe R⁵ entfällt,

wobei am Ort einer der gestrichelt dargestellten Linien zwischen S-Atom und C_g-Atom bzw. zwischen S-Atom und C_h-Atom jeweils keine Bindung oder eine Einfachbindung vorliegt, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der gestrichelten Bindungen als Einfachbindung vorliegt, wobei bei Vorliegen von jeweils einer Einfachbindung zwischen S-Atom und den C-Atomen C_g und C_h in Formel (I) die Gruppe Y entfällt.

2. Verbindungen der Formel (II)



wobei

X ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe darstellt,

R¹ ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt,

R² ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Wasserstoffatom, darstellt,

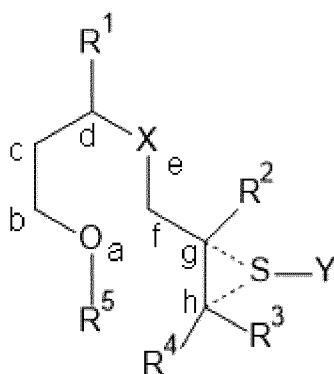
R³ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt,

R⁴ ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt,

Y ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen oder eine Acetylgruppe darstellt oder Y entfällt,

wobei am Ort einer der gestrichelt dargestellten Linien zwischen S-Atom und C_g-Atom bzw. zwischen S-Atom und C_h-Atom jeweils keine Bindung oder eine Einfachbindung vorliegt, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der gestrichelten Bindungen als Einfachbindung vorliegt, wobei bei Vorliegen von jeweils einer Einfachbindung zwischen S-Atom und den C-Atomen C_g und C_h in Formel (II) die Gruppe Y entfällt.

3. Verbindungen der Formel (III)



wobei,

X ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe darstellt,

R¹ ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt,

R² ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Wasserstoffatom, darstellt,

R³ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt,

R⁴ ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt,

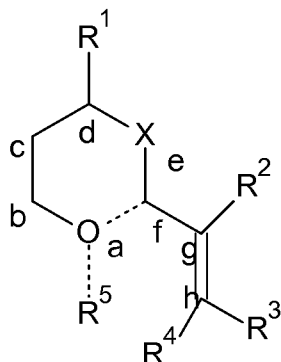
R⁵ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methylgruppe, darstellt,

Y ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen darstellt, oder Y entfällt,

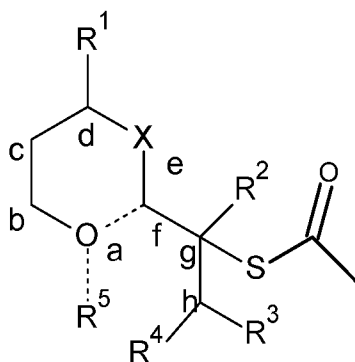
wobei am Ort einer der gestrichelt dargestellten Linien zwischen S-Atom und C_g-Atom bzw. zwischen S-Atom und C_h-Atom jeweils keine Bindung oder eine Einfachbindung vorliegt, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der gestrichelten Bindungen als Einfachbindung vorliegt, wobei bei Vorliegen von jeweils einer Einfachbindung zwischen S-Atom und den C-Atomen C_g und C_h in Formel (III) die Gruppe Y entfällt.

4. Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Verbindungen in Form eines Positions-Isomerengemisches der zwei Verbindungsvarianten mit jeweils einer einzigen Bindung von den C-Atomen C_g oder C_h zum S-Atom vorliegen.
5. Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Verbindungen in Form eines Diastereomeren-Gemisches mit Stereozentren an zwei oder mehreren der Positionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: C_d, C_f, C_g, C_h, vorliegen.
6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2, 4 oder 5, wobei die Verbindungen an der Position C_d (*R*)-konfiguriert vorliegen.
7. Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Verbindungen an der Position C_d (*R*)-konfiguriert und an der Position C_f (*S*)-konfiguriert vorliegen.

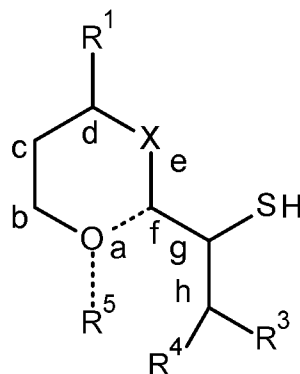
8. Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Verbindungen in Form eines cis:trans-Isomerengemisches an den Positionen C_d:C_f vorliegen, mit überwiegender cis-Konfiguration.
9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung (I), (II) oder (III) nach einem der vorangehenden Ansprüche umfassend zumindest die Schritte (i), (ii) und (iii), dadurch gekennzeichnet, dass das entsprechende Edukt der Formel (IV)



- (i) mit Thioessigsäure, bevorzugt unter radikalischer Katalyse, umgesetzt wird, um mit einer Regioselektivität größer oder gleich 95% die Verbindung der Formel (V) zu erhalten:



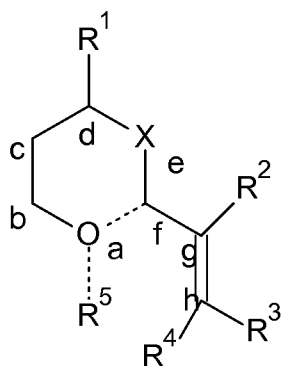
- (ii) optional anschließend die Acetylgruppe abgespalten wird, um die folgende Verbindung der Formel (VI) zu erhalten:



(iii) und optional daran anschließend die Thiolgruppe alkyliert wird, um die Verbindungen (I), (II) oder (III) zu erhalten,

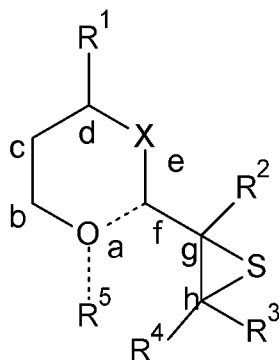
wobei die Gruppen X, Y, R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ sowie die gestrichelten Linien jeweils die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung (I), (II) oder (III) nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 8, umfassend zumindest die Schritte (i) und (ii), dadurch gekennzeichnet, dass die Doppelbindung des entsprechenden Edukts der Formel (IV):



(i) mit einer Persäure, bevorzugt mit *meta*-Chlorperbenzoesäure, epoxidiert wird,

(ii) und anschließend das unter (i) gebildete Oxiran, vorzugsweise mit Ammoniumthiocyanat, zum Thiiran der untenstehenden Formel (VII) umgesetzt wird:



wobei die Gruppen X, Y, R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ sowie die gestrichelten Linien jeweils die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

11. Riechstoff oder Geschmackstoff umfassend eine Verbindung der Formeln (I) bis (VII) nach einem der vorangehenden Ansprüche.
12. Riechstoff- oder Geschmackstoffmischung mit einem Riechstoff oder Geschmackstoff nach dem vorhergehenden Anspruch weiterhin umfassend einen oder mehrere zusätzliche Riechstoffe und/oder Aromastoffe, wobei die zusätzlichen bzw. ein, mehrere oder sämtliche Riechstoffe und/oder Aromastoffe ausgewählt ist bzw. sind aus der Gruppe bestehend aus: Extrakten aus natürlichen Rohstoffen, vorzugsweise Etherische Öle, Concretes, Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen und/oder Einzel-Riechstoffen, vorzugsweise aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, der aliphatischen Alkohole, der aliphatischen Aldehyde und deren Acetale, der aliphatischen Ketone und deren Oxime, der aliphatischen schwefelhaltigen Verbindungen, der aliphatischen Nitrile, der Ester von aliphatischen Carbonsäuren, der acyclischen Terpenalkohole, der acyclischen Terpenaldehyde und -ketone, der cyclischen Terpenalkohole, der cyclischen Terpenaldehyde und -ketone, der cyclischen Alkohole, der cycloaliphatischen Alkohole, der cyclischen und cycloaliphatischen Ether, der cyclischen und makrocyclischen Ketone, der cycloaliphatischen Aldehyde, der cycloaliphatischen Ketone, der Ester cyclischer Alkohole, der Ester cycloaliphatischer Alkohole, der araliphatischen Alkohole, der Ester von araliphatischen Alkoholen und aliphatischen Carbonsäuren, der araliphatischen Ether, der aromatischen und araliphatischen

Aldehyde, der aromatischen und araliphatischen Ketone, der aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester, der stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen, der Phenole, Phenylether und Phenylester, der heterocyclischen Verbindungen, und der Lactone.

13. Riechstoff- oder Geschmackstoffmischung nach dem vorangehenden Anspruch, wobei die Gesamtmenge der erfindungsgemäßen Verbindungen (I) bis (VII) bezogen auf das Gesamtgewicht der Riech- oder Geschmackstoffmischung 0,00001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,00001 bis 1 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,0005 bis 0,01 Gew.-%, beträgt.
14. Parfümiertes Produkt umfassend einen Riechstoff oder eine Riechstoffmischung nach einem der Ansprüche 11 bis 13 und ein Ergänzungsmittel, bevorzugt einen Trägerstoff, wobei der Trägerstoff einen oder mehrere Stoffe umfasst, ausgewählt aus der folgende Gruppe: poröse anorganische Materialien, wie vorzugsweise Leichtsulfat, Kieselgele, Zeolithe, Gipse, Tone, Tongranulate, Gasbeton oder organische Materialien wie vorzugsweise Hölzer, Cellulose basierende Stoffe, Zucker oder Kunststoffe wie vorzugsweise PVC, Polyvinylacetate oder Polyurethane.
15. Parfümiertes Produkt umfassend einen Riechstoff oder eine Riechstoffmischung nach einem der Ansprüche 11 bis 13 oder das parfümierte Produkt nach dem vorangehenden Anspruch weiterhin umfassend einen oder mehrere Zusatzstoffe, ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Konservierungsmittel, Abrasiva, Antiakne-Mittel, Mittel gegen Hautalterung, anitbakterielle Mittel, Anticellulitis-Mittel, Antischuppen-Mittel, entzündungshemmende Mittel, irritationsverhindernde Mittel, irritationshemmende Mittel, antimikrobielle Mittel, Antioxidantien, Adstringentien, schweißhemmende Mittel, antiseptische Mittel, Antistatika, Binder, Puffer, Trägermaterialien, Chelatbildner, Zellstimulantien, reinigende Mittel, pflegende Mittel, Enthaarungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, deodorierende Mittel, Antiperspirantien, Weichmacher, Emulgatoren, Enzyme, ätherische Öle, Fasern, Filmbildner, Fixateure, Schaumbildner, Schaumstabilisatoren, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Schaumbooster, Fungizide,

gelierende Mittel, gelbildende Mittel, Haarpflegemittel, Haarverformungsmittel, Haarglättungsmittel, feuchtigkeitsspendende Mittel, anfeuchtende Substanzen, feuchthaltende Substanzen, bleichende Mittel, stärkende Mittel, flecken-entfernende Mittel, optisch aufhellende Mittel, imprägnierende Mittel, schmutz-abweisende Mittel, reibungsverringende Mittel, Gleitmittel, Feuchtigkeitscremes, Salben, Trübungsmittel, plastifizierende Mittel, deckfähige Mittel, Politur, Glanzmittel, Polymere, Pulver, Proteine, rückfettende Mittel, abschleifende Mittel, Silicone, hautberuhigende Mittel, hautreinigende Mittel, hautpflegende Mittel, hautheilende Mittel, Hautaufhellungsmittel, hautschützende Mittel, hauterweichende Mittel, kühlende Mittel, hautkühlende Mittel, wärmende Mittel, hautwärmende Mittel, Stabilisatoren, UV-absorbierende Mittel, UV-Filter, Waschmittel, Weichspüler, suspendierende Mittel, Hautbräunungsmittel, Verdickungsmittel, Vitamine, Öle, Wachse, Fette, Phospholipide, gesättigte Fettsäuren, ein- oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren, α -Hydroxysäuren, Polyhydroxyfettsäuren, Verflüssiger, Farbstoffe, farbschützende Mittel, Pigmente, Antikorrosiva, Aromen, Geschmackstoffe, Riechstoffe, Polyole, Tenside, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

16. Parfümöl umfassend einen Riechstoff oder eine Riechstoffmischung nach einem der Ansprüche 11 bis 13 und/oder ein parfümiertes Produkt nach einem der Ansprüche 14 oder 15.
17. Modifiziertes Parfümöl umfassend ein Parfümöl nach dem vorangehenden Anspruch, wobei das Parfümöl mikroverkapselt, sprühgetrocknet, als Einschlusskomplex oder als Extrusionsprodukt vorliegt.
18. Parfümölkomposition für ein Shampoo oder Duschgel umfassend einen Riechstoff oder eine Riechstoffmischung nach einem der Ansprüche 11 bis 13 und/oder ein parfümiertes Produkt nach einem der Ansprüche 14 oder 15 oder ein Parfümöl nach Anspruch 16 und/oder ein modifiziertes Parfümöl nach Anspruch 17, wobei die Parfümölkomposition weiterhin noch für Shampoos oder Duschgele geeignete Zusatzstoffe umfasst.

19. Waschmittel, Hygieneprodukt, Pflegeprodukt, Shampoo oder Duschgel umfassend einen Riechstoff oder eine Riechstoffmischung nach einem der Ansprüche 11 bis 13 und/oder ein parfümiertes Produkt nach einem der Ansprüche 14 oder 15 und/oder ein Parfümöl nach Anspruch 16 und/oder ein modifiziertes Parfümöl nach Anspruch 17 und/oder eine Parfümölkomposition nach Anspruch 18.
20. Verwendung einer Verbindung der Formeln (I) bis (VII) nach einem der vorangehenden Ansprüche als Riech- oder Geschmackstoff oder Riech- oder Geschmackstoffmischung.
21. Verwendung einer Verbindung der Formeln (I) bis (VII) nach einem der vorangehenden Ansprüche zum Vermindern oder Maskieren eines unangenehmen Geruchs und/oder zum Verstärken positiver Geruchseindrücke und/oder zum Verstärken von blumigen und fruchtigen Geruchseindrücken.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/071389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D309/04 C07D319/06 C07C43/00 C07D409/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 458 666 A1 (FLEXITRAL INC [US]) 22 September 2004 (2004-09-22) claim 1; paragraph [0010]; paragraph [0027]; -----	1-21
X	JANES J F ET AL: "Reaction of Monoterpenoids with Hydrogen Sulphide to Form Thiols and epi-Sulphides of Potential Organoleptic Significance", FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL, WILEY, NEW YORK, NY, GB, vol. 8, no. 5, 1 September 1993 (1993-09-01), pages 289-294, XP002595664, ISSN: 0882-5734, DOI: 10.1002/FFJ.2730080510 [retrieved on 2006-06-26] page 289, last paragraph; page 290, Fig. 1; -----	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2017

Date of mailing of the international search report

13/10/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolf, Claudia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/071389

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1458666	A1	22-09-2004	AT 338017 T 15-09-2006
		AU 2002318237 A1	09-07-2003
		AU 2002323273 A1	09-07-2003
		AU 2002332586 A1	09-07-2003
		AU 2002366778 A1	09-07-2003
		AU 2009200217 A1	12-02-2009
		CA 2469602 A1	03-07-2003
		CA 2469604 A1	03-07-2003
		DE 60214427 T2	26-04-2007
		DK 1458666 T3	27-11-2006
		EP 1458665 A1	22-09-2004
		EP 1458666 A1	22-09-2004
		ES 2274985 T3	01-06-2007
		GB 2383327 A	25-06-2003
		JP 2005513119 A	12-05-2005
		JP 2006506316 A	23-02-2006
		WO 03053887 A1	03-07-2003
		WO 03053901 A1	03-07-2003
		WO 03053902 A1	03-07-2003
		WO 03053903 A1	03-07-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07D309/04 C07D319/06 C07C43/00 C07D409/04 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D C07C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 458 666 A1 (FLEXITRAL INC [US]) 22. September 2004 (2004-09-22) claim 1; paragraph [0010]; paragraph [0027];	1-21
X	----- JANES J F ET AL: "Reaction of Monoterpenoids with Hydrogen Sulphide to Form Thiols and epi-Sulphides of Potential Organoleptic Significance", FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL, WILEY, NEW YORK, NY, GB, Bd. 8, Nr. 5, 1. September 1993 (1993-09-01), Seiten 289-294, XP002595664, ISSN: 0882-5734, DOI: 10.1002/FFJ.2730080510 [gefunden am 2006-06-26] page 289, last paragraph; page 290, Fig. 1; -----	1-21
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. September 2017		13/10/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Wolf, Claudia

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/071389

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1458666	A1	22-09-2004	AT 338017 T 15-09-2006
		AU 2002318237 A1	09-07-2003
		AU 2002323273 A1	09-07-2003
		AU 2002332586 A1	09-07-2003
		AU 2002366778 A1	09-07-2003
		AU 2009200217 A1	12-02-2009
		CA 2469602 A1	03-07-2003
		CA 2469604 A1	03-07-2003
		DE 60214427 T2	26-04-2007
		DK 1458666 T3	27-11-2006
		EP 1458665 A1	22-09-2004
		EP 1458666 A1	22-09-2004
		ES 2274985 T3	01-06-2007
		GB 2383327 A	25-06-2003
		JP 2005513119 A	12-05-2005
		JP 2006506316 A	23-02-2006
		WO 03053887 A1	03-07-2003
		WO 03053901 A1	03-07-2003
		WO 03053902 A1	03-07-2003
		WO 03053903 A1	03-07-2003
