



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 49/603
C 07 C 49/403
A 23 L 1/235
A 61 K 7/46



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

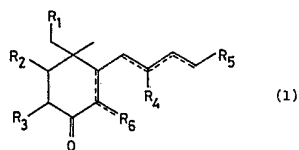
⑪

633 508

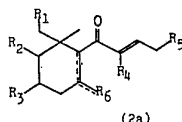
②① Gesuchsnummer:	14269/77	⑦③ Inhaber:	Naarden International N.V., Naarden-Bussum (NL)
②② Anmeldungsdatum:	22.11.1977		
③③ Priorität(en):	23.11.1976 GB 48762/76	⑦② Erfinder:	Wilhelmus Martinus Bernardus Könst, Naarden (NL) Roelof Ter Heide, Bussum (NL) Hendrik Jacob Wobben, Naarden (NL)
②④ Patent erteilt:	15.12.1982		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.12.1982	⑦④ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von neuen cycloaliphatischen gesättigten und ungesättigten Ketonen, die als Aroma- und Duftstoffe brauchbar sind.**

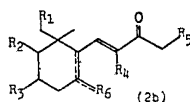
⑤⑦ Neue cycloaliphatische gesättigte und ungesättigte Ketone der Formel:



werden hergestellt aus Verbindungen der Formel:



oder der Formel:



durch

- Reduktion der Carbonylgruppe
- Abspaltung von Wasser aus der dabei erhaltenen Hydroxylverbindung und
- Oxydation zum entsprechenden Keton der Formel 1.

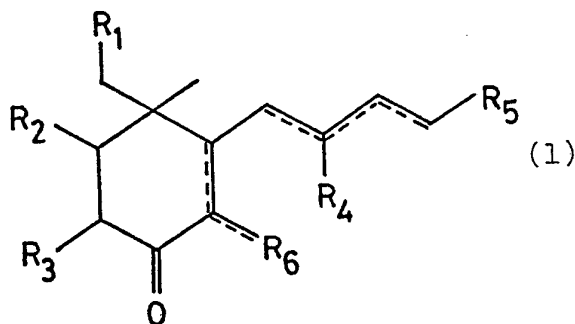
In den Formeln haben R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₆ die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

Eine Parfüm- oder Aromazubereitung enthält mindestens ein Keton der Formel 1.

Zum Aromatisieren oder Parfümieren von Nahrungsmitteln, Getränken, Tabak, Pharmazeutika, Kosmetika, Reinigungsmitteln und Raumesodorisierungsmitteln wird mindestens ein Keton der Formel 1 in diese Produkte einverleibt.

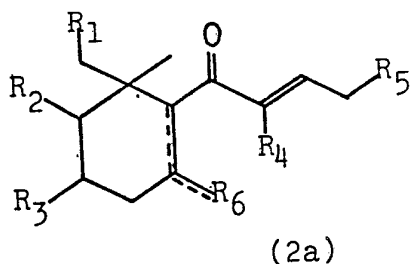
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen cycloaliphatischen gesättigten und ungesättigten Ketonen der Formel:

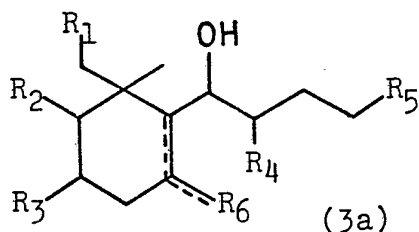


worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff oder Methyl bedeuten, die gestrichelten Linien mögliche Doppelbindungen bezeichnen, wobei die Seitenkette, die R_4 und R_5 trägt, nicht mehr als eine Doppelbindung enthält, und R_6 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl darstellt, falls die Bindung zwischen R_6 und dem Kern eine Einfachbindung ist, bzw. Methylen oder Äthyliden darstellt, falls die Bindung zwischen R_6 und dem Kern eine Doppelbindung ist, dadurch gekennzeichnet, dass man

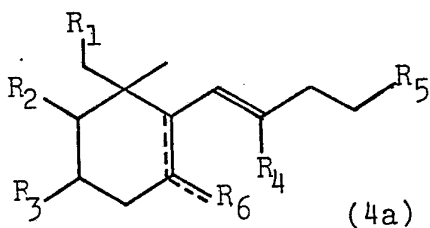
a) eine Verbindung der Formel:



reduziert, aus der erhaltenen Verbindung der Formel:

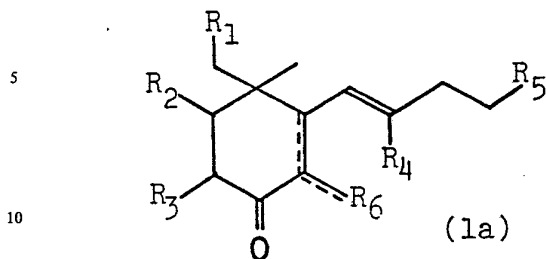


Wasser abspaltet und die erhaltene Verbindung der Formel:



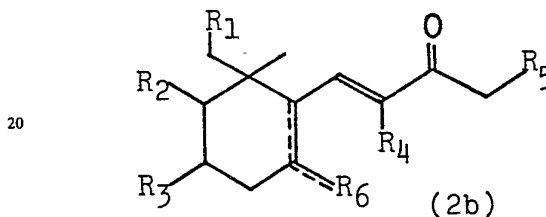
2

zu einer Verbindung der Formel:

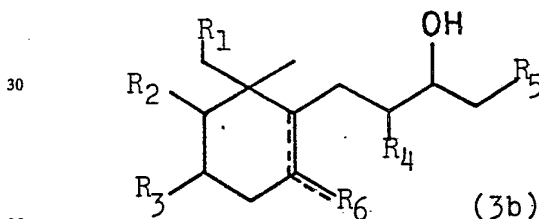


oxydiert oder

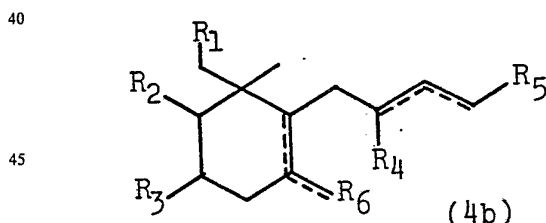
b) eine Verbindung der Formel:



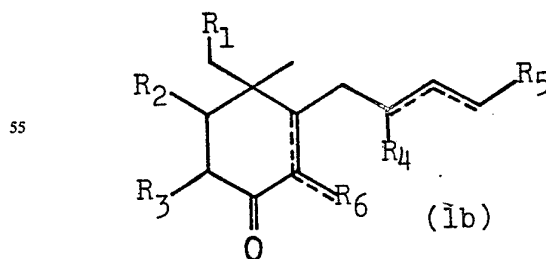
reduziert, aus der erhaltenen Verbindung der Formel:



Wasser abspaltet und die erhaltene Verbindung der Formel:



zu einer Verbindung der Formel:



oxydiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 Wasserstoff bedeutet und nur eines der Symbole R_2 , R_3 , R_4 und R_5 Methyl darstellt, während die anderen Wasserstoff bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 , R_3 , R_4 und R_5 alle Wasserstoff bedeuten.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die cis- und/oder trans-Form der Ketone der Formel 1 herstellt.

5. Parfüm- oder Aromazubereitung, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Keton der im Anspruch 1 angegebenen Formel 1 als Parfümierungs- oder Aromatisierungsmittel enthält.

6. Zubereitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Keton oder die Ketone in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-% enthält.

7. Zubereitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 Wasserstoff bedeutet und nur eines der Symbole R_2 , R_3 , R_4 und R_5 Methyl darstellt, während die anderen Wasserstoff bedeuten.

8. Zubereitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 , R_3 , R_4 und R_5 alle Wasserstoff bedeuten.

9. Zubereitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Keton oder die Ketone in der cis- und/oder trans-Form vorliegt bzw. vorliegen.

10. Verfahren zum Aromatisieren oder Parfümieren von Nahrungsmitteln, Getränken, Tabak, Pharmazeutika, Kosmetika, Reinigungsmitteln und Raumdesodorisierungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein Keton der im Anspruch 1 angegebenen Formel 1 in diese Produkte einverleibt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Produkt 0,005 bis 100 Teile des Ketons bzw. der Ketone pro Million Teile des Produktes einverleibt.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 Wasserstoff bedeutet und nur eines der Symbole R_2 , R_3 , R_4 und R_5 Methyl darstellt, während die anderen Wasserstoff bedeuten.

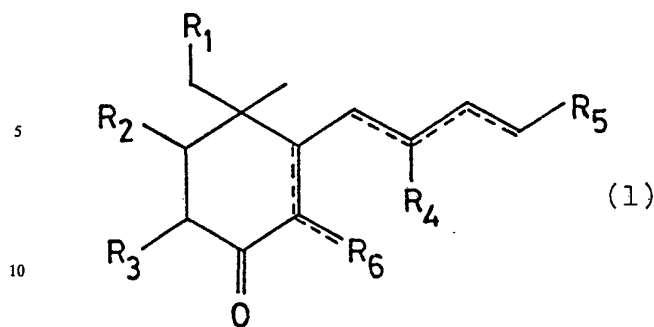
13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 , R_3 , R_4 und R_5 alle Wasserstoff bedeuten.

14. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Keton oder die Ketone in der cis- und/oder trans-Form vorliegt bzw. vorliegen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von neuen cycloaliphatischen gesättigten und ungesättigten Ketonen, die wertvolle Aroma- und Duftstoffe darstellen.

Der Herstellung und der Verwendung von künstlichen Duftstoffen und künstlichen Aromastoffen in Nahrungsmitteln, Getränken, Pharmazeutika, Tabak, Haustierfutter usw. wird erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt. Diese Aufmerksamkeit wurde nicht nur wegen der ungenügenden Menge der natürlichen Aroma- und Duftstoffe erregt, sondern, was vielleicht noch wichtiger ist, wegen des Bedarfs für Materialien, die mehrere Nuancen zu kombinieren vermögen, sich besser in Parfüm- und Aromazubereitungen mischen und parfümierte bzw. aromatisierte Produkte liefern, die spezifisch auf einen gegebenen Zweck zugeschnitten werden können. Ferner kann man von diesen künstlichen Aroma- und Duftstoffen nach Belieben Duplikate herstellen, was einen wichtigen Vorteil gegenüber natürlichen Produkten, wie ätherischen Ölen, Extrakten, Konzentraten und dergl., darstellt, da natürliche Produkte immer grossen Qualitätsschwankungen unterliegen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von neuen cycloaliphatischen gesättigten und ungesättigten Ketonen der Formel:



15 worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff oder Methylgruppen bedeuten, die gestrichelten Linien mögliche Doppelbindungen anzeigen, wobei die Seitenkette, die R_4 und R_5 trägt, nicht mehr als eine Doppelbindung enthält, und R_6 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeutet, wenn keine Doppelbindung nach R_6 vorhanden ist, bzw. Methylen oder Äthyliden bedeutet, wenn eine Doppelbindung nach R_6 vorhanden ist.

Bekanntlich sind verschiedene alkylsubstituierte Cyclohexenone als Aroma- oder Duftstoffe brauchbar. Diese Verbindungen unterscheiden sich jedoch durch die Stellungen der geminalen Dimethylgruppe und der langen Alkylseitenkette bezüglich der Ketogruppe, oder sie enthalten eine zusätzliche funktionelle Gruppe in der Seitenkette. So sind 3,5,5-Trimethyl-4-butenyl-cyclohex-2-en-1-on und mehrere Doppelbindungsisomeren in der US-PS Nr. 3 476 118 beschrieben. Andererseits sind 2,4,4-Trimethyl-3-(2'-oxo-3'-en-4'-yl)-cyclohex-2-en-1-on sowie der entsprechende Seitenkettenalkohol in der US-PS Nr. 3 746 010 beschrieben, während die entsprechende 1'-oxo-but-2'-en-1'-yl-substituierte Verbindung und einige Homologe in der DE-OS Nr. 2 353 468 beschrieben sind. Den Verbindungen der US-PS Nr. 3 476 118 und 3 746 010 wird ein starkes tabakähnliches Aroma zugeschrieben, während von den Verbindungen der DE-OS Nr. 2 353 468 angegeben wird, dass sie besonders süsse, fruchtige Aromenoten haben.

Die Verbindungen der Formel 1 wurden bisher noch nicht beschrieben und sind strukturell sehr verschieden von den Verbindungen nach dem oben zitierten Stande der Technik. Einerseits fehlt ihnen die funktionelle Gruppe in der Seitenkette, die bei den Verbindungen der US-PS Nr. 3 746 010 und der DE-OS Nr. 2 353 468 vorhanden ist, und andererseits tragen sie die Ketogruppe und die Doppelbindung im Ring in einer anderen Stellung als die Verbindungen der US-PS Nr. 3 476 118.

Es wurde gefunden, dass die neuen substituierten Cyclohexenone und Cyclohexanone der Formel 1 nützliche organoleptische Eigenschaften haben. Sie haben starke fruchtartige Düfte und Aromen mit ausgeprägten holzigen und kräuterartigen Noten. Der fruchtartige Charakter wird am besten als an Himbeeren erinnernd umschrieben. Einige der Verbindungen der Formel 1 weisen auch blütenartige Noten auf, die am besten als rosenartig umschrieben werden. Innerhalb der oben beschriebenen Gruppe der Verbindungen der Formel 1 existieren einige Schwankungen der Stärke und Beschaffenheit des Duftes und des Aromas. Als Aroma- und Duftstoffe bevorzugt werden diejenigen Verbindungen, worin R_1 Wasserstoff bedeutet und nur eines der Symbole R_2 , R_3 , R_4 und R_5 Methyl darstellt, während die anderen Wasserstoff bedeuten. Insbesondere werden diejenigen Verbindungen bevorzugt, worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 alle Wasserstoff darstellen.

Es ist für den Fachmann offensichtlich, dass mehrere Verbindungen der Formel 1 in einer cis- und einer trans-

Form existieren. Diese Isomeren können getrennt werden, insbesondere durch Säulenchromatographie und Gas-Flüssigkeit-Chromatographie. In den meisten Fällen unterscheiden sich die Isomeren hinsichtlich der organoleptischen Eigenschaften geringfügig. Das Isomerengemisch eignet sich jedoch hervorragend für die meisten Zwecke, so dass eine mühsame Trennungszurückführung überflüssig ist. Die Verbindungen der Formel 1 können als solche als Aroma- oder Duftstoffe verwendet werden oder zuerst mit Trägern oder Verdünnungsmitteln kombiniert werden. Sie können auch in herkömmlicher Weise mit anderen einzelnen Verbindungen oder Gemischen (z. B. ätherischen Ölen) zu Aroma- oder Parfümzubereitungen gemischt werden. Der Ausdruck Aroma- bzw. Parfümzubereitung soll in diesem Zusammenhang ein Gemisch aus Aroma- bzw. Duftstoff und Hilfsstoffen, gewünschtenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder mit einem geeigneten pulverigen Substrat gemischt, bedeuten, welches Gemisch verwendet wird, um verschiedenen Arten von Produkten ein erwünschtes Aroma bzw. einen erwünschten Duft zu verleihen oder das Aroma bzw. den Duft, den sie bereits haben, zu verstärken.

Beispiele von Produkten, die aromatisiert werden können, sind Nahrungsmittel, Getränke, einschliesslich alkoholischer Getränke, Tabak, Pharmazeutika usw. Produkte und Gegenstände, die parfümiert werden sollen, sind z. B. Seifen. Detergenzien, Reinigungsmittel, Raumdesodorierungsmittel, kosmetische Cremes, Salben und andere kosmetische Produkte usw.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Mengen der Verbindungen variieren in grossem Umfang und hängen weitgehend davon ab, in welchem Produkt die Aroma- und Duftstoffe der Formel 1 verwendet werden. Sie hängen auch von dem Typ und der Menge der anderen Komponenten in einer Aroma- oder Parfümzubereitung und von dem gewünschten Typ und der gewünschten Stärke der Aroma- oder Parfümzubereitung ab.

In den meisten Fällen sind bereits 0,005 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel 1 pro Million Gew.-Teile in Nahrungsmitteln und Getränken deutlich feststellbar, während Mengen von bis zu 100 Gew.-Teilen pro Million Gew.-Teile verwendet werden können, wenn das spezifische Aroma der Verbindung die Hauptaromanote in einem Nahrungsmittel darstellen soll.

In konzentrierten Parfümzubereitungen haben Mengen von nur 0,05 Gew.-% im allgemeinen eine deutlich feststellbare Wirkung auf den Geruchseindruck, aber auch Mengen von bis zu 10 Gew.-% können für Zwecke angewandt werden, bei denen ein starker Geruch erforderlich ist. Die Mengen oder Verbindungen der Formel 1 in Produkten, die mit diesen Verbindungen enthaltenden Zubereitungen parfümiert sind, können je nach der Menge der Zubereitung, die in das Produkt eingearbeitet worden ist, viel geringer sein.

Die neuen Verbindungen der Formel 1 werden nach den Reaktionsfolgen hergestellt, die in dem Reaktionsschema A und dem Reaktionsschema B der Formelblätter dargestellt sind. Diese Reaktionsschemata beziehen sich auf den spezifischen Fall, dass $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$ und R_6 Methyl oder Methylen bedeutet, treffen aber auch für die Synthese der anderen Verbindungen der Formel 1 zu. Das Reaktionsschema A geht von β - oder γ -Damascon oder dessen Homologen aus, während das Reaktionsschema B von β - oder γ -Jonon ausgeht, aber auch für die entsprechenden Irone und Methyljonone und deren Homologe zutrifft.

Die Herstellung von β - und γ -Damascon und deren Homologen ist in den GB-PS Nr. 1 240 309 und 1 305 621 sowie in der GB-AS Nr. 1 456 151 beschrieben. Als Ausgangsmaterialien für das Reaktionsschema B geeignete Jononhomologe können aus Citralhomologen hergestellt werden, die nach

der GB-PS Nr. 1 305 621 und der darin zitierten Literatur erhalten werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Synthese der Verbindungen der Formel 1 und die Verwendung dieser Verbindungen zum Aromatisieren und in der Parfümerie.

Beispiel 1

Synthese von 2,4,4-Trimethyl-3-(but-2'-en-1'-yl)-cyclohex-2-en-1-on und dessen (But-3'-en-1'-yl)-isomeren

Eine Lösung von 192 g β -Jonon in 1 Liter Äthanol wird unter Verwendung von 2% Nickelkatalysator bei 10 atü und 100 °C einer katalytischen Hydrierung unterworfen. Der Katalysator wird anschliessend abfiltriert. Das resultierende Dihydro- β -jonon wird mit einer Lösung von 14 g Natriumborhydrid in Äthanol 4 Stunden lang bei 5 bis 10 °C reduziert. Das resultierende Reaktionsgemisch wird mit Essigsäure auf pH = 4 angesäuert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. 250 ml Wasser werden zugesetzt, worauf das Gemisch 3mal mit Äther extrahiert wird. Die ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Siedepunkt 90 °C/0,5 Torr;

Ausbeute 85% (bezogen auf β -Jonon).

20 g des resultierenden Dihydro- β -jonols werden in 65 ml Hexamethylphosphorsäuretriämid gelöst und unter einer Stickstoffatmosphäre 1 Stunde lang zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und mit einem Gemisch aus Eis, gesättigter Kochsalzlösung und Pentan versetzt. Die organische Schicht wird abgetrennt und die wässrige Schicht zweimal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanschichten werden mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird verdampft. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie über Siliciumdioxid gereinigt, wobei Pentan als Eluierungsmittel verwendet wird. Ausbeute: 60%.

18 g (0,1 Mol) des resultierenden Gemisches von Alkenen werden in 18 ml Essigsäureanhydrid und 150 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Eine Lösung von 1 Mol tert.-Butylchromat in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff wird bei 40 °C langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird danach 6 Stunden lang zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 10 ml Äthanol, 50 ml Essigsäure und 100 ml Wasser zugesetzt; das Gemisch wird gut gerührt und über Hyflo filtriert. Die organische Schicht des Filtrates wird abgetrennt. Die wässrige Schicht wird schwach mit Essigsäure angesäuert und zweimal mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die vereinigten organischen Schichten werden über Magnesiumsulfat getrocknet, worauf das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt wird. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Die bei 13 Torr zwischen 120 und 140 °C siedende Fraktion wird aufgefangen und besteht aus einem Gemisch der im Titel genannten Verbindungen (einschliesslich der cis- und trans-Isomeren der But-2'-en-1'-ylverbindung).

Die Verbindungen konnten durch Gaschromatographie über eine 2-m-Säule von 10% Diäthylenglycolsuccinat (DEGS) bei 175 °C getrennt werden.

Magnetische Kernresonanzspektraldaten: (δ in ppm, bezogen auf TMS; Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff)

But-2'-en-1'-ylisomer (cis und trans):

1,14 (6H, s); 1,69 (3H, s); 2,9 (2H, m); 5,4 (2H, m).

But-3'-en-1'-ylisomer:

1,17 (6H, s); 1,73 (3H, s); 4,8–6,1 (3H, m).

Die cis-But-2'-en-1'-ylverbindung hat einen starken Himbeerduft mit einer ausgeprägten holzigen Note und einer weniger ausgeprägten Sellerienote. Die trans-Verbindung hat den gleichen Duftcharakter, aber etwas schwächer.

Die But-3'-en-1'-ylverbindung hat einen weniger ausgeprägten Himbeerduft, weist aber einen mehr blütenartigen, rosenartigen Charakter auf.

Beispiel 2

Die folgenden Verbindungen wurden nach dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellt (die Ausgangsmaterialien sind ebenfalls angegeben):

2,4,4-Trimethyl-3-(pent-3'-en-1'-yl)-cyclohex-2-en-1-on aus n-Methyljonon (β).

Magnetische Kernresonanzspektraldaten:

(cis- und trans-Isomeren zusammen)

1,17 (s) und 1,19 (s), (zusammen 6H); 1,71 (m, 3H); 5,47 (m, 2H).

Die Verbindung hat einen süßen fruchtigen Duft, der auch an Vanillin erinnert, mit ausgeprägten holzartigen und sellerieartigen Noten.

2,4,4,5-Tetramethyl-3-(but-3'-en-1'-yl)-cyclohex-2-en-1-on und dessen (But-2'-en-1'-yl)-isomer aus β -Iron.

Das Gemisch hat einen starken fruchtigen (Himbeere) und blütenartigen Duft mit einer holzigen und einer schwachen tabakartigen Note.

Beispiel 3

Synthese von 2,4,4-Trimethyl-3-(2'-methylbut-2'-en-1'-yl)-cyclohex-2-en-1-on (cis und trans) und dessen (2'-Methylbut-3'-en-1'-yl)-isomer

α -Isomethyljonon wurde bei 130 °C und 10 atü unter Verwendung von 2% Nickelkatalysator direkt zu Dihydroisomethyljonol hydriert. Aus der resultierenden Verbindung wurde in Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid Wasser abgespalten, worauf sie mit tert.-Butylchromat wie in Beispiel 1 beschrieben zu einem Gemisch der im Titel genannten Verbindungen oxydiert wurde, das gaschromatographisch getrennt werden konnte.

Magnetische Kernresonanzspektraldaten:

(2'-Methylbut-2'-en-1'-yl)-isomer (cis und trans):

1,0–1,2 (6H); 1,5–1,7 (6H); 2,8–3,2 (m, 2H); 4,9–5,4 (m, 1H).

(2'-Methylbut-3'-en-1'-yl)-isomer:

0,9–1,2 (9H); 1,5–1,7 (3H); 4,8–6,1 (m, 3H).

Das Gemisch hat einen frischen fruchtigen und rosenartigen Duft.

Beispiel 4

Synthese von 2,4,4-Trimethyl-3-butylcyclohexan-1-on

Das nach Beispiel 1 ausgehend von β -Jonon erhaltene Gemisch von Verbindungen wird in Methanol gelöst und unter Atmosphärendruck und bei Raumtemperatur unter Verwendung von 5%igem Palladium auf Kohle als Katalysator hydriert.

Magnetische Kernresonanzspektraldaten:

0,8–1,1 (m, 12H); 1,1–1,9 (m, 9H); 1,9–2,4 (m, 3H).

Beispiel 5

Synthese von 2,4,4-Trimethyl-3-(but-1-yl)-cyclohex-2-en-1-on

18 g des durch Wasserabspaltung aus Dihydro- β -jonol wie in Beispiel 1 beschrieben erhaltenen Gemisches von Alkenen wurden in 150 ml Methanol gelöst und bei Atmosphärendruck unter Verwendung von 0,5 g eines 5%igen Palladium-auf-Kohle-Katalysators hydriert. Die Hydrierung wurde abgebrochen, als die Wasserstoffaufnahme ausgeprägt verlangsamt wurde. Ein Gemisch aus 1,3,3-Trimethyl-2-(but-1-yl)-cyclohex-1-en und 1,3,3-Trimethyl-2-(but-1-yl)-cyclohexan im Verhältnis 1:1 wurde erhalten. Dieses Gemisch wurde wie in Beispiel 1 beschrieben mit tert.-Butylchromat oxydiert, wobei ein Gemisch aus der im Titel ge-

nannten Verbindung und 1,3,3-Trimethyl-2-but-1-yl)-cyclohexan erhalten wurde. Das Gemisch wurde fraktioniert, wobei 6,75 g der im Titel genannten Verbindung vom Siedepunkt 90 bis 92 °C bei 4 Torr erhalten wurde.

Die Verbindung hat einen süßen fruchtigen Duft mit ausgeprägter holziger, kräuterartiger und heuartiger Note.

Beispiel 6

Himbeeraromakonzentrat

Eine Standard-Himbeeraromazubereitung wurde nach folgendem Rezept hergestellt:

Geraniol	20 Gew.-Teile
Vanillin	50 Gew.-Teile
Phenyläthanol	50 Gew.-Teile
Maltol	25 Gew.-Teile
p-Hydroxybenzylacetone	50 Gew.-Teile
α -Jonon	150 Gew.-Teile
Benzylacetat	100 Gew.-Teile
Isobutylacetat	100 Gew.-Teile
Äthylacetat	150 Gew.-Teile
Amylacetat	100 Gew.-Teile
Veilchenwurzelöl	20 Gew.-Teile
Hex-3-en-1-ol	60 Gew.-Teile
Anisylacetat	25 Gew.-Teile
	900 Gew.-Teile

50 g dieser Standard-Aromazubereitung wurden mit 950 g Äthylalkohol verdünnt, um ein gebrauchsfertiges Aromakonzentrat herzustellen.

Ein weiteres gebrauchsfertiges Aromakonzentrat wurde hergestellt, indem man 100 mg des in Beispiel 1 erhaltenen Gemisches von Verbindungen zu 1000 g eines wie oben beschrieben erhaltenen Aromakonzentrats zusetzte.

Kohlensäurehaltige Getränke wurden aus beiden

Aromakonzentraten hergestellt, wobei man 1 g des Aromakonzentrates pro Liter des fertigen Getränks verwendete.

In einem paarweisen Test zeigte eine Gruppe von 12 Personen eine einstimmige Bevorzugung für das Getränk, das die erfindungsgemässen Verbindungen enthielt, weil es nicht nur ein stärkeres, sondern auch ein natürlicheres Himbeeraroma hatte.

Beispiel 7

Apfelaromazubereitung

Eine Standard-Apfelaromazubereitung wurde nach dem folgenden Rezept hergestellt:

Isoeugenol	4 Gew.-Teile
Benzylpropionat	4 Gew.-Teile
Citronellylformiat	8 Gew.-Teile
Citral	8 Gew.-Teile
γ -Undecalacton	8 Gew.-Teile
Hex-3-en-1-ylacetat	15 Gew.-Teile
Amylformiat	20 Gew.-Teile
Äthylheptanoat	20 Gew.-Teile
Acetaldehyd	20 Gew.-Teile
Amylpentanoat	100 Gew.-Teile
Äthylpentanoat	40 Gew.-Teile
Heptylacetat	40 Gew.-Teile
2-Methylbutanal	50 Gew.-Teile
Äthylformiat	80 Gew.-Teile
Hex-3-en-1-ylformiat	80 Gew.-Teile
Hexylacetat	350 Gew.-Teile
Äthylacetat	153 Gew.-Teile
	1000 Gew.-Teile

75 g dieser Standard-Aromazubereitung wurden mit 925 g Äthylalkohol zu einem gebrauchsfertigen Aromakonzentrat verdünnt.

Ein weiteres gebrauchsfertiges Aromakonzentrat wurde hergestellt, indem man 1 g der nach Beispiel 3 erhaltenen Verbindung zu 1000 g des wie oben beschrieben erhaltenen Aromakonzentrates gab.

Aus beiden Aromakonzentraten wurden kohlensäurehaltige Getränke hergestellt, wobei man 1 g des Konzentrates pro Liter des fertigen Getränkes verwendete.

In einem Dreieckstest zeigten 8 von 10 Personen eine klare Bevorzugung des Getränkes mit der erfindungsgemässen Verbindung, weil es ein abgerundeteres Apfelaroma hatte.

Beispiel 8

Ein Parfümkonzentrat für Rasierwasser (Aftershave) wurde nach dem folgenden Rezept hergestellt:

Abrettolid	40 Gew.-Teile
Ketonmoschus	30 Gew.-Teile
Benzoecharz Siam	30 Gew.-Teile
Mousse de chène absolue	20 Gew.-Teile
Cumarin	10 Gew.-Teile
Galbanumharz	10 Gew.-Teile
Patschuliöl	250 Gew.-Teile
Acetylcedren	150 Gew.-Teile
α -Isomethyljonon	100 Gew.-Teile
Bergamottöl	100 Gew.-Teile
Vetivervylacetat	50 Gew.-Teile
12-Oxahehexadecanolid	50 Gew.-Teile
Phenyläthanol	30 Gew.-Teile
Ylang-Ylang-Öl	20 Gew.-Teile
Castoreumharz ¹	50 Gew.-Teile
Amberoxide ²	10 Gew.-Teile
Basilikumöl ²	10 Gew.-Teile
Addition A	40 Gew.-Teile
	<u>1000 Gew.-Teile</u>

¹ 10%ige Lösung in Benzylalkohol

² 10%ige Lösung in Diäthylphthalat

Die folgenden Lösungen von erfindungsgemässen Verbindungen in Diäthylphthalat wurden mit Erfolg als «Addition A» ausprobiert:

10% in Beispiel 1 erhaltenes Gemisch von Verbindungen

5 10% 2,4,4-Trimethyl-3-(but-2'-en-1'-yl)-cyclohex-2-en-1-on (cis- und trans-Gemisch).

10% 2,4,4-Trimethyl-3-(but-3'-en-1'-yl)-cyclohex-2-en-1-on

20% 2,4,4-Trimethyl-3-(pent-3'-en-1'-yl)cyclohex-2-en-1-on.

10

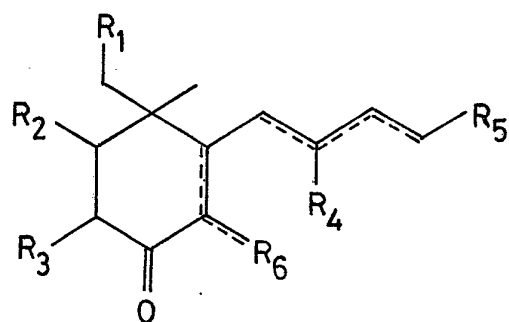
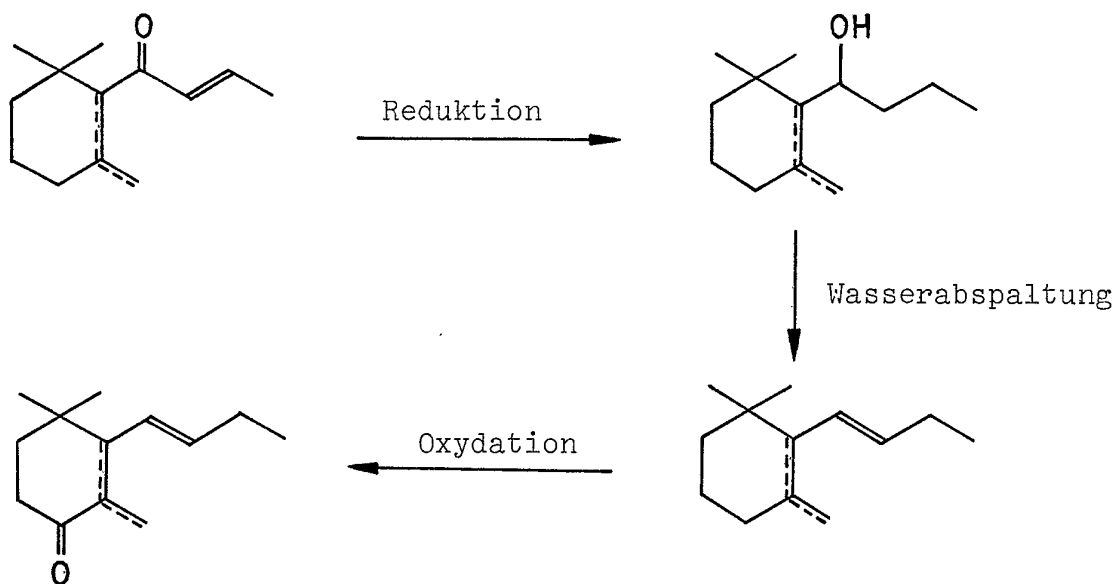
Beispiel 9

Ein Parfümkonzentrat für Cremes wurde nach dem folgenden Rezept hergestellt:

	Benzoecharz Siam	25 Gew.-Teile
15	Musk R ₁ ¹	20 Gew.-Teile
	Benzylsalicylat	200 Gew.-Teile
	α -Hexyl-zimtaldehyd	100 Gew.-Teile
	Hydroxycitronellal	100 Gew.-Teile
	α -Isomethyljonon	80 Gew.-Teile
20	Citronellol	70 Gew.-Teile
	Bergamottöl	65 Gew.-Teile
	Benzylacetat	50 Gew.-Teile
	Phenyläthanol	50 Gew.-Teile
	Rosenholzöl	40 Gew.-Teile
25	Acetylcedren	40 Gew.-Teile
	Ylang-Ylang-Öl	40 Gew.-Teile
	3-Isocamphylcyclohexanol	30 Gew.-Teile
	Vetivervylacetat	20 Gew.-Teile
	γ -Undecalacton	5 Gew.-Teile
30	Kardamomöl ²	20 Gew.-Teile
	Kalmusöl ²	15 Gew.-Teile
	Produkt von Beispiel 1 ²	30 Gew.-Teile
		<u>1000 Gew.-Teile</u>

¹ Parfümverbindung der Patentinhaberin.

35 ² 10%ige Lösung in Diäthylphthalat.

1.Reaktionsschema AReaktionsschema B