



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 214 588 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **26.09.90**

51 Int. Cl.⁵: **C 07 C 251/42,**
C 07 C 251/34, C 11 B 9/00

21 Anmeldenummer: **86112050.9**

22 Anmeldetag: **01.09.86**

54 **Cyklisches Oxim.**

30 Priorität: **13.09.85 CH 3974/85**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.03.87 Patentblatt 87/12

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
26.09.90 Patentblatt 90/39

64 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL

56 Entgegenhaltungen:
EP-A-0 045 861
FR-A-2 433 941

**BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE
FRANCE, Nr. 5, 1961, Seiten 1005-1007, Paris,
FR; J. WIEMANN et al.: "Sélectivité dans la
transposition de Beckmann. Application à
l'oxime du pentaméthyl-1,3,3,4,4, acétyl-2
cyclopentène"**

73 Patentinhaber: **L. GIVAUDAN & CIE Société
Anonyme**
CH-1214 Vernier-Genève (CH)

72 Erfinder: **Kaiser, Roman**
Weidstrasse 6
CH-8610 Uster (CH)

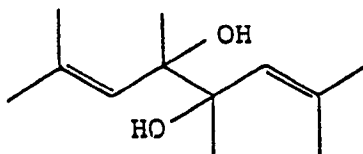
74 Vertreter: **Urech, Peter, Dr. et al**
Grenzacherstrasse 124 Postfach 3255
CH-4002 Basel (CH)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Courier Press, Leamington Spa, England.

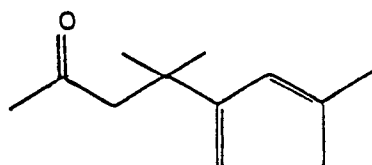
EP 0 214 588 B1

EP 0 214 588 B1

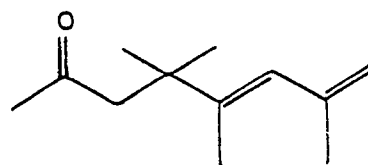


II'''

Ein II-reiches Produkt kann nun leicht durch Behandlung des genannten Produktgemisches mit einer Base, wie wässriger Natronlauge, und Aufarbeitung des angesäuerten Reaktionsgemisches erhalten werden. Das nach Abdestillieren der leichterflüchtigen Verbindungen zurückbleibende Produkt enthält nun beispielsweise 67% II neben den acyclischen Ketonen IIb (ca. 15%), IIc (Ca. 7%) und IId (ca. 8%)

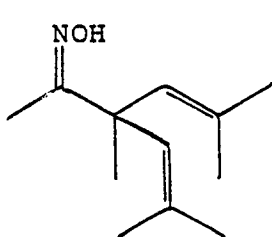


IIc

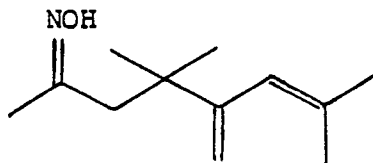


IId

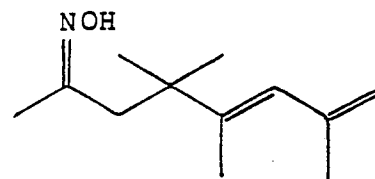
Durch Dehydratisierung wurde dabei II' in II übergeführt.
II kann aus diesem Produktgemisch gegebenenfalls durch Säulenchromatographie in reiner Form, oder aber durch Destillation in stark angereicherter Form gewonnen werden und zu I umgesetzt werden. Dies ist aber nicht nötig, da die bei der Oximierung von II sich ebenfalls bildenden acyclischen Oxime Ib—IId



Ib



Ic



IId

den olfaktischen Wert von I in keiner Weise negativ beeinflussen.

Die Verbindung I, bzw. das oben beschriebene Oximgemisch weist besondere organoleptische Eigenschaften auf, auf Grund derer es sich vorzüglich als Riechstoff eignet.

Die Erfindung betrifft demgemäß die Verwendung der Verbindung I, bzw. dessen Gemisch mit den obigen acyclischen Oximen Ib—IId als Riechstoff.

Das erfindungsgemässe Oxim bzw. Oximgemisch zeichnet sich durch eine besondere Kombination von wertvollen Eigenschaften aus. Es ist farblos, leicht zugänglich, die einzelnen Ansätze sind konstant im Geruch, nicht irritierend, stabil und bequem in der Handhabung.

Die Verbindung der Formel I weist insbesondere den charakteristischen Geruchsaspekt der frischen Blüten von *Salvia sclarea* (Muskatellersalbei) auf, dieser Geruch ist begleitet von krautigen Nuancen.

Die Geruchsnoten der acyclischen Oxime sind:

Ib: holzig-Ambrig,

Ic: krautig mit den typischen Aspekten von Rhabarber- und Tomatenblättern,

IId: süß, anis-artig, Aspekte von Basilikum und Grapefruit.

Geruch des Gemisches von I mit den acyclischen Oximen im angegebenen, d.h. bei der Herstellung anfallenden Verhältnis:

Harmonische Kombination der oben aufgeführten Geruchsaspekte, wobei die charakteristische, an blühenden Muskatellersalbei erinnernde Note eindeutig dominiert.

Es sind zwar eine Reihe von Oximen mit interessanten organoleptischen Eigenschaften bekannt geworden, ein organoleptisch aktives, cycloaliphatisches Oxim wird jedoch nur in DT-OS 3,129,934 (Dragoco) beschrieben. Der Geruch dieses bekannten 1,5-Dimethyl-8-hydroximino-bicyclo[3.2.1.]octans, also einer Verbindung mit einer Oximgruppierung direkt an einem Ring-Kohlenstoffatom, ist der von schwarzen Johannisbeeren.

EP 0 214 588 B1

Die organoleptischen Eigenschaften von I sind demgemäss völlig verschieden von den organoleptischen Eigenschaften dieses bekannten Oxims, und insbesondere auch völlig verschieden von den geruchlichen Eigenschaften der Verbindung II: warm, würzig, pfeffrig, camphrig, holzig (siehe FR—A—2 433 941). Eine solche geruchliche "Verschiebung" kann auch im Fall der Ketone/Oxime von

5 E—A—0 045 861 nicht beobachtet werden.

Eine weitere wichtige und typische Eigenschaft des erfindungsgemässen neuen Oxims I besteht in seinem hohen Integrationsvermögen bei der Kreation von Parfümkompositionen. Im Gegensatz zur Mehrzahl der vorbekannten Oxime, die entsprechend ihrer olfaktischen Charakteristik insbesondere zu Modifikation der "Kopfnote" von Kompositionen eingesetzt wurden, entfaltet das neue Oxim I seine volle

10 Wirkung besonders im mittelflüchtigen bis schwerflüchtigen Bereich der Komposition, indem es gewünschte Geruchskomplexe bereichert, harmonisiert bzw. modifiziert und dieselben ausgezeichnet fixiert.

Das Oxim I bzw. dessen Gemisch eignet sich aufgrund seiner olfaktischen Eigenschaften, seines hohen Integrationsvermögens und seiner fixierenden Eigenschaften insbesondere zur Modifizierung von

15 — blumigen Kompositionen,

z.B. vom Typ "Weisse Blumen" (wie Maiglöckchen, Geissblatt, etc.) indem hier die olfaktischen Aspekte von Monoterpenderivaten wie Linalool und Citronellol mit denjenigen der Sesquiterpenderivate wie Nerolidol und Farnesol harmonisierend miteinander in Einklang gebracht werden und so diesem Geruchsaspekt zusätzlich mehr Ausstrahlungskraft verliehen wird,

20 vom Typ "Exotische Blumen" (wie Champaca, Osmanthus, etc.), indem der Komposition durch Unterstreichung der frisch-blumigen Aspekte mehr Diffusion und Transparenz verliehen wird.

— Kompositionen des Cologne-Typs, indem hier die Effekte der verschiedenen Agrumen-Oele in harmonischen Einklang gebracht werden und ein eleganter Uebergang zu den Holznoten in Erscheinung tritt.

25 — Kompositionen mit ausgeprägter Holznote, wo ein homogener Uebergang von den leichterflüchtigen zu den schwererflüchtigen Bestandteilen bewirkt wird, und die entstandene Komposition durch die dem Oxim I eigenen olfaktischen Eigenschaften erheblich an Eleganz gewinnt.

Die Verbindung I verbindet sich mit zahlreichen bekannten Riechstoffingredienzien natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wobei die Palette der natürlichen Rohstoffe sowohl leicht-, als auch mittel- und schwerflüchtige Komponenten, und diejenige der Synthetika Vertreter aus praktisch allen Stoffklassen umfassen kann, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

— *Naturprodukte*, wie Angelikasamenöl, Baummoos-Absolue, Basilikumöl, Beifussöl, Bergamotteöl, Castoreum, acetyliertes Cedernholzöl (z.B. Vertofix® IFF bzw. Cedartone® Givaudan), Corianderöl, Eichenmoos, Elemiöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Jasmin Absolue und seine Substitute, Kamillenöl, Lavandinöl, 35 Lavendelöl, Madarinenöl, Mastix Absolue, Nelkenknospenöl, Neroliöl, Patchouliöl, Petitgrainöl Paraguay, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Styrax, Vetiveröl, Wermutöl, Ylang-Ylang-Oel, Ysopoel, Zibetöl, Zitronenöl.

— *Alkohole*, wie Citronellol, Dimethylbenzylcarbinol, Dimetol® Giv. (2,6-Dimethyl-2-heptanol), Geraniol, Linalool, Menthol, 3-Methyl-5-(2'-2'-3'-trimethyl-cyclopent-3'-en-1'-yl)-pentan-2-ol (Sandalore® 40 Givaudan), Nerol, Phenyläthylalkohol, Phenylpropylalkohol, natürliches Rhodinol, α -Terpineol, Zimtalkohol, Farnesol.

— *Aldehyde*, wie α -Amylzimtaldehyd, Citral, Cyclamenaldehyd, Decanal, 3,5-Dimethyl-cyclohex-3-en-carboxaldehyd, n-Dodecanal, Heliotropin, α -Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, Methylnonylacetaldehyd, p-tert. Butyl- α -methyldihydrozimtaldehyd (z.B. Lilial® Givaudan), n-Undecen-10-al.

45 — *Ester*, wie Aethylacetoacetat, 3-Aethyl-1,1-dimethylcyclohex-3-en-2-carbonsäureäthylester (Givescone® Givaudan), 3-Aethyl-1,1,4-trimethyl-cyclohex-3-en-2-carbonsäureäthylester (Myrascone® Givaudan), Amylsalicylat, Benzylacetat, Benzylsalicylat, Bornylacetat, Cedrylacetat, Cinnamylformiat, cis-3-Hexenylacetat, cis-3-Hexenylbenzoat, Geranylacetat, Hexylsalicylat, Isobutylsalicylat, Linalylacetat, Linalylanthranilat, Methyldihydrojasmonat, 4-[4-Methyl-3-pentenyl]-cyclohex-3-en-1-yl-carbinylacetat (z.B. 50 Myraldylacetat® Givaudan), Oxyoctalinformiat Givaudan (Δ -1,5,9,10-Tetramethyl-5-formoxy-octalin), Phenyläthylacetat, Styralylacetat, Terpenylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Benzylbenzoat.

— *Lactone*, wie Cumarin, γ -Decalacton, γ -Dodecalacton, γ -Nonalacton, γ -Undecalacton.

— *verschiedene weitere, in der Parfümerie oft benützten Komponenten*, wie Acetaldehyd-propylphenyläthylacetal (Acetal® Givaudan), Cyclocitrylidenacetonitril, 1,1-Dimethyl-4-acetyl-6-tert.-butylindan, 55 Eugenol, Galaxolid® IFF, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin (Fixolide® Givaudan), Indol, Isobutylchinolin, p-Methan-8-thiol-3-on, Methyleugenol, Methyl-1-methyl-cyclododecyläther (z.B. Madrox® Givaudan), 8,12-Oxido-13,14,15-16-tetranorlabdan (Fixateur 404®, Ambroxan®).

Die mit I hergestellten Kompositionen lassen sich für alle Arten von parfümierten Verbrauchsgütern einsetzen (Eaux de Cologne, Eaux de Toilette, Extraits, Lotionen, Crèmes, Shampoos, Seifen, Salben, 60 Puder, Desodorantien, Detergentien, Tabak, etc.).

Dank seines erstaunlich hohen Integrationsvermögens kann der Gehalt an I in (neuartigen) Parfümeriebasen ohne weiteres bis zu 80% betragen und in den damit hergestellten Parfümerie-Kompositionen können hierauf zu Erzielung gewünschter Effekte problemlos bis zu 20—30% dieser Base eingesetzt werden.

65 Andererseits kann aber der erfahrene Parfümeur bereits mit Konzentrationen von 0,1—0,5% interes-

EP 0 214 588 B1

sante Geruchsnuancierungen erzielen, sodass die zum Einsatz kommenden Konzentration einen recht grossen Bereich abdecken.

Die bevorzugten Konzentrationen bewegen sich überlicherweise zwischen 0,05 und 10%. Die mit I hergestellten Kompositionen lassen sich, wie oben gesagt, für alle Arten von parfümierten Verbrauchsgütern einsetzen.

Die Verbindungen I können demgemäss bei der Herstellung von Kompositionen und — wie obige Zusammenstellung zeigt — unter Verwendung einer breiten Palette bekannter Riechstoffe, verwendet werden. Bei der Herstellung solcher Kompositionen können die oben aufgeführten bekannten Riechstoffe nach (dem Parfümeur bekannter) Art und Weise verwendet werden, wie z.B. aus W. A. Poucher, *Perfumes, Cosmetics and Soaps* 2, 7. Auflage, Chapman und Hall, London, 1974 hervorgehend.

Beispiel 1

In einem mit Rührer, Thermometer und Kühler versehenen 5-Liter-Sulfierkolben werden 250 g Hydroxylaminchlorhydrat in 2,5 l Aethanol und 250 g Pyridin gelöst. Man rührt eine Viertelstunde bei Raumtemperatur und gibt zu der Lösung 250 g eines Ketongemisches II, IIb, IIc, IId. Man hält das Reaktionsgemisch während 2 Stunden bei Rückflusstemperatur und entfernt dann ca. 3/4 des eingesetzten Aethanols durch Destillation. Nach dem Abkühlen giesst man auf Eiswasser und extrahiert das Produkt mit Aether. Die Aetherphase wird 3 mal mit verdünnter Salzsäure und 3 mal mit Kochsalzlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation des nach Abdampfen des Aethers erhaltenen Rohproduktes über eine 30 cm-Widmer-Kolonne ergibt 160 g olfaktisch gutes Oximgemisch vom Siedepunkt 100—101°/0,06 mmHg, welches rund 67% I, 15% Ib, 7% Ic und 8% Id enthält.

Zur Charakterisierung der Verbindungen, I, Ib, Ic und Id wird das so erhaltene Oxim-Produktgemisch durch Säulenchromatographie an der 100fachen Menge Kieselgel unter Verwendung von Hexan/Aether 10:1 als Elutionsmittel in die einzelnen Bestandteile aufgetrennt.

I: 2-(1'-Hydroximino-äthyl)-1,3,3,4,4-pentamethylcyclopenten

IR(CHCl₃): 3580, 3230, 980, 890, 870 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz): 0,90 und 0,92 (je 2 zusammenfallende s, 2 CH₃—C(3) und 2CH₃—C(4)); 1,65 (s, CH₃—C(1)); 1,98 (s, CH₃—C(1')); 2,08 (s, 2H—C(5)).

MS: 195 (M⁺, 20), 180 (100), 162 (13), 148 (23), 138 (11), 122 (19), 107 (9), 95 (11), 91 (14), 79 (10), 67 (7), 55 (15), 41 (43).

Ib: 3,5-Dimethyl-3-(2'-methyl-propen-1'-yl)-4-hexen-2-on oxim

IR: 3260, 1655, 1060, 1000, 940, 910, 835 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz): 1,37 (s, 3H); 1,59 und 1,70 (je 2s mit Feinaufspaltung, je 6H); 1,81 (s, 3H); 5,40 (2 zusammenfallende s mit Feinaufspaltung, 2H).

MS: 195 (M⁺, 5), 178 (100), 163 (28), 148 (41), 136 (11), 122 (54), 107 (27), 95 (34), 91 (28), 79 (21), 67 (25), 55 (40), 41 (83).

Ic: 5-Methylen-4,4,7-trimethyl-6-octen-2-on oxim

IR: 3230, 1655, 1618, 1125, 1062, 1028, 965, 900 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz): 1,08 (2 zusammenfallende s, 6H); 1,73 und 1,80 (je s mit Feinaufspaltung, je 3H); 1,74 (s, 3H); 2,28 (s, 2H); 4,80 und 5,05 (je s mit Feinaufspaltung, je 1H); 5,83 (s mit Feinaufspaltung, 1H); 8,0—8,5 (breites Signal des Oxim-Protons).

MS: 195 (M⁺, 7); 180 (18), 178 (35), 162 (4), 152 (8), 139 (14), 122 (47), 110 (51), 107 (26), 95 (37), 91 (22), 81 (100), 69 (41), 67 (41), 59 (36), 55 (32), 41 (8).

Id: 4,4,5,7-Tetramethyl-5,7-octadien-2-on oxim.

IR: 3220, 1630, 1120, 1038, 965, 890 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz): 1,10 (2 zusammenfallende s, 6H); 1,79 und 1,82 (je s mit Feinaufspaltung, je 3H); 1,80 (s, 3H); 2,30 (s, 2H); 4,72 und 4,98 (je s mit Feinaufspaltung, je 1H); 5,66 (s, 1H); ca. 8,0—8,5 (breites Signal des Oxim-Protons).

MS: 195 (M⁺, 1); 180 (7), 139 (24), 138 (24), 123 (63), 122 (96), 107 (19), 95 (29), 91 (22), 81 (100), 67 (30), 55 (7), 41 (56).

Herstellung des Ausgangsmaterial

200 g durch reduktive Dimerisierung von Mesityloxid erhaltenes Produktgemisch (vgl. M. Kolobielski, *Ann. Chim.* 10, (1955), 271 seq., insbesondere 291) werden in 300 ml Methanol gelöst, mit 10 ml 40%-iger Natronlauge versetzt und das Gemisch hierauf während einer Stunde bei Rückflusstemperatur gerührt. Anschliessend wird auf 0—10°C abgekühlt, vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und während 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung verbleiben 150 g Rohprodukt, aus denen durch Destillation über eine 20 cm Widmerkolonne 60 g Ketongemisch, bestehend aus II (ca. 67%), Ib (ca. 15%), IIc (ca. 7%) und IId (ca. 8%) gewonnen werden.

In den folgenden Beispielen 2 und 3 wird unter der "neuen Verbindung I" immer ein Gemisch von I in Kombination mit den acyclischen Oximen verstanden, wie dies z.B. gemäss Beispiel I zugänglich ist.

EP 0 214 588 B1

Beispiel 2

	Blumige Komposition	Gewichtsteile
5	Rhodinol (natürlich)	200
	Hydroxycitronellal	200
10	Benzylbenzoat	100
	Farnesol	180
	Linalool	80
15	cis-3-Hexenylbenzoat	50
	Methyldihydrojasmonat	40
20	Lilial®	30
	Sandelholzöl	30
25		910

Durch Zugabe von 50 Teilen der neuen Verbindung I gewinnt diese blumige, an Maiglöckchen erinnernde Komposition erheblich an Ausstrahlungskraft, indem nun die Rhodinolnote in der Komposition sehr vorteilhaft unterstrichen und in harmonischen Einklang mit den schwerer flüchtigen Bestandteilen ist. Ein sehr natürlich wirkender Frischeaspekt verleiht der Komposition zudem den Eindruck von taufrischen Blumen. Diese äusserst positiven Aspekte können sogar noch in der Fondnote der Komposition festgestellt werden. Durch Zugabe von 100 Teilen der neuen Verbindungen wird die Komposition in ähnlicher Richtung modifiziert, wobei nun aber in der Fondnote zusätzlich ein elegant-wirkender, holziger und an Muskateller-salbei erinnernder Aspekt verstärkt in Erscheinung tritt.

EP 0 214 588 B1

Beispiel 3

	Cologne-Komposition	Gewichtsteile
5	Bergamotteöl	300
	Zitronenöl	300
10	Petitgrainöl Paraguay	50
	Mandarinenöl	50
15	Hydroxycitronellal	50
	Methyldihydrojasmonat	40
	Basilikumöl	30
20	Madrox®	30
	Givescone®	20
25	Sandalore®	20
	Galaxolide®	20
	Rhodinol (natürlich)	20
30	Vetivenylacetat	20
	Baummoos absolute, 50% in	
35	Dipropylenglykol	10
	Eugenol	10
	Ylang-Ylang-Oel	10
40		980

45

Ein Zusatz von 50 Teilen der neuen Verbindung I wirkt sich hier außerordentlich positiv auf die Kopfnote aus, indem die verschiedenen vorhandenen Agrumenöle eine Harmonisierung erfahren, die als ideal bezeichnet werden kann. Zudem gewinnt der in der Fondnote auftretende Holzaspekt bedeutend an Eleganz und Ausstrahlungskraft. Ferner tritt in der Kopf- und in der Fondnote eine amber-artige und an Muskatellersalbei erinnernde Note in Erscheinung. Ähnliche Effekte werden bereits durch Zugabe von 20 Teilen der neuen Verbindung I bewirkt.

55 Patentansprüche

1. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 2-(1'-Hydroximino-äthyl)-1,3,3,4,4-pentamethyl-cyclopenten.
2. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 2-(1'-Hydroximino-äthyl)-1,3,3,4,4-pentamethyl-cyclopenten in Kombination mit 3,5-Dimethyl-3-(2'-methyl-propen-1'-yl)-4-hexen-2-on oxim, 5-Methylen-4,4,7-trimethyl-6-octen-2-on oxim und 4,4,5,7-Tetramethyl-5,7-octadien-2-on oxim.
3. Verwendung von 2-(1'-Hydroximino-äthyl)-1,3,3,4,4-pentamethyl cyclopenten als Riechstoff.
4. Verwendung von 2-(1'-Hydroximino-äthyl)-1,3,3,4,4-pentamethyl cyclopenten in Kombination mit 3,5-Dimethyl-3-(2'-methyl-propen-1'-yl)-4-hexen-2-on oxim, 5-Methylen-4,4,7-trimethyl-6-octen-2-on oxim und 4,4,5,7-Tetramethyl-5,7-octadien-2-on oxim als Riechstoff.

Revendications

1. Composition de parfum, caractérisé en ce qu'elle comporte du 2-(1'-hydroximino-éthyl)-1,3,3,4,4-pentaméthyl-cyclopentène.

5 2. Composition de parfum, caractérisé en ce qu'elle comporte du 2-(1'-hydroximino-éthyl)-1,3,3,4,4-pentaméthyl-cyclopentène en combinaison avec la 3,5-diméthyl-3-(2'-méthyl-propène-1'-yl)-4-hexène-2-one oxime, la 5-méthylène-4,4,7-triméthyl-6-octène-2-one oxime et la 4,4,5,7-tétraméthyl-5,7-octadiène-2-one oxime.

3. Utilisation de 2-(1'-hydroximino-éthyl)-1,3,3,4,4-pentaméthyl-cyclopentène comme parfum.

10 4. Utilisation de 2-(1'-hydroximino-éthyl)-1,3,3,4,4-pentaméthyl-cyclopentène en combinaison avec la 3,5-diméthyl-3-(2'-méthyl-propène-1'-yl)-4-hexène-2-one oxime, la 5-méthylène-4,4,7-triméthyl-6-octène-2-one oxime et la 4,4,5,7-tétraméthyl-5,7-octadiène-2-one oxime comme parfum.

Claims

15 1. An odorant composition, characterized by a content of 2-(1'-hydroximino-ethyl)-1,3,3,4,4-pentamethyl-cyclopentene.

2. An odorant composition, characterized by a content of 2-(1'-hydroximino-ethyl)-1,3,3,4,4-pentamethyl-cyclopentene in combination with 3,5-dimethyl-3-(2'-methyl-propen-1'-yl)-4-hexen-2-one oxime, 5-methylene-4,4,7-trimethyl-6-octen-2-one oxime and 4,4,5,7-tetramethyl-5,7-octadien-2-one oxime.

20 3. The use of 2-(1'-hydroximino-ethyl)-1,3,3,4,4-pentamethyl-cyclopentene as an odorant.

4. The use of 2-(1'-hydroximino-ethyl)-1,3,3,4,4-pentamethyl-cyclopentene in combination with 3,5-dimethyl-3-(2'-methyl-propen-1'-yl)-4-hexen-2-one oxime, 5-methylene-4,4,7-trimethyl-6-octen-2-one oxime and 4,4,5,7-tetramethyl-5,7-octadien-2-one oxime as an odorant.

25

30

35

40

45

50

55

60

65