

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 826 763 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
20.11.2002 Patentblatt 2002/47

(51) Int Cl.7: **C11B 9/00**, A61K 7/46,
C07C 327/28

(21) Anmeldenummer: **97114062.9**

(22) Anmeldetag: **14.08.1997**

(54) **Verwendung von 3-Acylthiohexylestern als Aroma- und Riechstoffe**

Use of 3-acylthioesters as flavouring or perfuming agents

Utilisation de 3-acylthioesters comme agents aromatisants ou parfumants

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

(30) Priorität: **27.08.1996 DE 19634520**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.03.1998 Patentblatt 1998/10

(73) Patentinhaber: **HAARMANN & REIMER GMBH**
D-37601 Holzminden (DE)

(72) Erfinder:

- **Bertram, Heinz-Jürgen, Dr.**
37603 Holzminden (DE)
- **Brüning, Jürgen, Dr.**
37603 Holzminden (DE)
- **Güntert, Matthias, Dr.**
37603 Holzminden (DE)
- **Werkhoff, Peter, Dr.**
37671 Höxter (DE)
- **Wörner, Peter**
37603 Holzminden (DE)

(74) Vertreter: **Petrovicki, Wolfgang, Dr. et al**
Bayer AG
Konzernbereich RP
Patente und Lizenzen
51368 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
CH-A- 557 423 **FR-A- 2 158 401**
US-A- 2 423 641

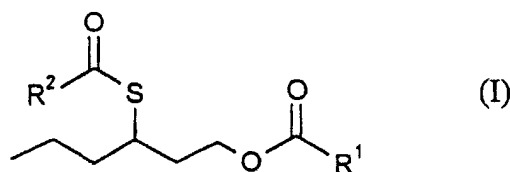
- **K-H-ENGEL ET AL: "Identification of new sulfur-containing volatiles in yellow passion fruits (Passiflora edulis f.flavicarpa)" JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY,US,AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. WASHINGTON, Bd. 39, Nr. 12, Dezember 1991 (1991-12), Seiten 2249-2252-2252, XP002100629 ISSN: 0021-8561**
- **G.HEUSINGER AND A. MOSANDL: "chirale, schwefelhaltige aromastoffe der gelben passionfrucht" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 25, Nr. 5, 1984, Seiten 507-510, XP002131303 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM.; NL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

EP 0 826 763 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von 3-Acylthiohexylestem der Formel



worin

R¹ und **R²** unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₅-C₁₂-Aryl einschließlich Furyl und Thienyl stehen, als Aroma- und/oder Riechstoffe sowie diese Verbindungen enthaltende Aroma- und Riechstoffkompositionen.

[0002] Obwohl in der Literatur vereinzelt 3-Acylthiohexylester beschrieben worden sind, ist die sensorische Relevanz dieser Verbindungen bisher nicht erkannt worden. So ist das 3-Acryloylthiohexylacetat als Nebenprodukt bei der Synthese von 3-Mercaptohexylacetat angefallen (G. Heusinger und A. Mosandl in Tetrahedron Letters 25, 507, 1984 und K.-H. Engel und R. Tressl in J. Agric. Food Chem. 39, 2251, 1991), das 3-(2-Methyl-2-phenylthio)hexylacetat wurde als Zwischenprodukt hergestellt (G. Heusinger und A. Mosandl in Tetrahedron Letters 25, 507, 1984) und das 3-Butanoylthiohexylacetat wurde als Zwischenprodukt bei der Herstellung von 3-Mercaptohexylbutyrat erhalten. Außerdem wurden 3-Acetylthiohexylacetat, 3-Butanoylthiohexylbutanoat und 3-Hexanoylthiohexylhexanoat als Nebenprodukte bei Synthesen beschrieben (K.-H. Engel und R. Tressl in J. Agric. Food Chem. 39, 2251, 1991).

[0003] Aussagen über die geruchlichen oder geschmacklichen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden aber in keinem Fall gemacht. Aussagen über physikalische Eigenschaften finden sich nur für das 3-Acetylthiohexylacetat. Dieses wird als "leicht flüchtig und entfernbar mit dem Lösungsmittel" bezeichnet (G. Heusinger und A. Mosandl in Tetrahedron Letters 25, 507, 1984).

[0004] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die 3-Acylthiohexylester der Formel I interessante organoleptische Eigenschaften aufweisen, die sie zu wertvollen Aroma- und Riechstoffen machen. Die Verbindungen sind dabei deutlich hafter und stabiler als die entsprechenden freien Thiole und zeichnen sich durch einen intensiven Geruch und Geschmack nach tropischen Früchten aus.

[0005] Dabei können die erfindungsgemäßen Verbindungen I sowohl als racemisches Gemisch wie auch in enantioselektiv angereicherter oder in optisch reiner Form zum Einsatz kommen.

[0006] Besonders bevorzugt sind 3-Propionylthiohexylpropionat, 3-Acetylthiohexylpropionat, 3-Propionylthiohexylacetat und 3-Acetylthiohexylacetat.

[0007] Neben der spezifischen Typisierung in Richtung tropische Frucht sind die Verbindungen insbesondere geeignet, in Fruchtaromakompositionen die Fülle zu verstärken und abrundend zu wirken.

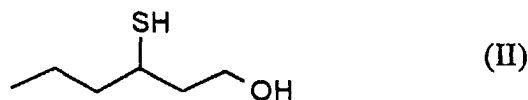
[0008] Die unter Verwendung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen hergestellten Aromakompositionen können im gesamten Nahrungs- und Genußmittelbereich eingesetzt werden. Insbesondere sind sie für Fruchtzubereitungen, Fettmassen, Backwaren, Joghurt, Speiseeis, Süßwaren und Fruchtsaftzubereitungen geeignet.

[0009] Die erfindungsgemäß zu verwendenden 3-Acylthiohexylester können in Mengen von 1 ppb bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 5 ppb bis 50 ppm, bezogen auf das verzehrfertige Lebensmittel, eingesetzt werden.

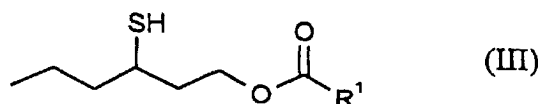
[0010] Aufgrund ihres guten Haftvermögens und ihrer guten Stabilität sind die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen darüber hinaus hervorragend für den Einsatz in Riechstoffkompositionen geeignet.

[0011] Die erfindungsgemäß zu verwendenden 3-Acylthiohexylester wirken sich in einer breiten Palette von Duftnoten, zum Beispiel solchen vom blumigen-fuchtigen Typ, vorteilhaft aus. Sie sind für den gesamten Bereich der Parfümierungen einsetzbar. Außer in der Feinparfümerie kommen derartige Kompositionen insbesondere zur Parfümierung von Kosmetika wie Cremes, Lotionen, Aerosolen, Toilettenseifen, technischen Parfümerieartikeln (Luftverbesserer, Diesel, Benzin, Heizöl, Polyurethanschaum, Latex, PVC, Insektizide), Weichspülern, Waschmittel, Desinfektionsmitteln und Textilbehandlungsmitteln zum Einsatz.

[0012] Die erfindungsgemäß zu verwendenden 3-Acylthiohexylester I können beispielsweise durch Veresterung von 3-Mercaptohexanol



oder von 3-Mercaptohexylestern



erfolgen. Die einstufige Veresterung von 3-Mercaptohexanol bietet sich vor allem für die Fälle an, in denen zwei gleiche Acylreste erwünscht sind. Die zweistufige Synthese aus 3-Mercaptohexanol über den 3-Mercaptohexylester als Zwischenstufe wird man bevorzugt dann wählen, wenn zwei verschiedene Acylreste erwünscht sind; in diesem Fall wird man zunächst die Hydroxylgruppe verestern, gegebenenfalls den erhaltenen Ester von Nebenprodukten befreien und dann die Mercaptogruppe verestern.

[0013] Geeignete Carbonsäurederivate für die Veresterung sind vor allem Säurechloride und Anhydride; die Mengen betragen bevorzugt 1 bis 3 Mol pro Mol OH bzw. SH der zu veresternden Komponente. Bei der Verwendung von Säurechloriden kann man Basen, wie z.B. Triethylamin, Dimethylbenzylamin oder Pyridin, als Säurefänger zusetzen. Die Veresterungen können in An- oder Abwesenheit organischer Lösungsmittel stattfinden; bevorzugte Lösungsmittel umfassen z.B. Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Aromaten wie Toluol und Xylol und Halogenaromaten wie Chlorbenzol. Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 50 bis 150°C. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen kann nach üblichen Methoden erfolgen.

Beispiele

A. Herstellung

Herstellung von 3-Propionylthiohexylpropionat

[0014] 1,2 Mol Propionsäureanhydrid werden vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Anschließend werden 0,5 Mol 3-Mercaptohexanol zudosiert, und das Gemisch wird für weitere 2 Stunden auf 140°C erhitzt. Man läßt auf 50°C abkühlen, fügt 50 ml Methanol hinzu und rührt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Es werden dann zunächst Methanol und Methylpropionat als Vorlauf abdestilliert, um dann das 3-Propionylthiohexylpropionat im Vakuum zu destillieren, Kp. (2,2 mbar): 113°C.

[0015] Analog diesem Verfahren können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

3-Acetylthiohexylacetat
 3-Acetylthiohexylpropionat
 3-Acetylthiohexylbutyrat
 3-Propionylthiohexylacetat
 3-Butyrylthiohexylacetat
 3-Butyrylthiohexylbutyrat
 3-Acetylthiohexylcapronat
 3-Hexylthiohexylacetat
 3-Hexylthiohexylcapronat
 3-Isobutyrylthiohexylacetat
 3-Acetylthiohexylisobutyryl
 3-Isobutyrylthiohexylisobutyryl

B. Sensorische Untersuchung

[0016] Die von einem Testpanel aus 6 speziell geschulten Prüfern ermittelten Geschmacksbeschreibungen für einige der Verbindungen I bei ihrer Anwendung in 0,5 gew.-%iger wäßriger Zuckerlösung lauten:

EP 0 826 763 B1

3-Acetylthiohexylacetat

bei einem Zusatz von 100 ppb: tropisch, fruchtig, Passionsfrucht, Fülle

3-Propionylthiohexylpropionat

bei einem Zusatz von 100 ppb: tropisch, fruchtig, Passionsfrucht, Fülle

3-Acetylthiohexylbutyrat

bei einem Zusatz von 500 ppb: tropisch, süß, fruchtig

3-Acetylthiohexylcapronat

bei einem Zusatz von 500 ppb: tropisch, Passionsfrucht, haftfest

C. Anwendung

Anwendungsbeispiel 1

[0017] Eine Fruchtaromakomposition wird durch Mischen der folgenden Bestandteile hergestellt

	Gewichtsteile
Propylenglycol	490
Ethylbutyrat	200
Ethylcapronat	100
Hexylcapronat	75
Hexylbutyrat	50
Hexanol	40
3Z-Hexenol	20
Capronsäure	10
Linalool	5
Benzylacetat	5
Benzaldehyd	2
Damascenon	1
α -Damascon	1
γ -Decalacton	1
	1000

Durch Zugabe von 1-10 Gewichtsteilen 3-Propionylthiohexylpropionat bekommt das Aroma eine deutliche Geschmacksintensivierung in Richtung tropische Frucht.

Anwendungsbeispiel 2

[0018] Eine Parfümkomposition wird durch Mischen der folgenden Komponenten hergestellt:

	Gewichtsteile
2-Phenoxyethyl-i-butyrat	200
Terpineol	150
Linalool	150
α -Amylzimtaldehyd	100
Orangenöl	100
Triethylcitrat	65
Citronellylacetat	50
Hexylsalicylat	50
Bergamotteöl	30
Ylang Ylang-Öl	25

EP 0 826 763 B1

(fortgesetzt)

	Gewichtsteile
Ambrettia	25
Citral	20
Lilial	10
Pyroprunat	10
Aldehyd C16 sog.	5
Mandarinenöl	5
Allylionon	2
Vertocitral	2
Farenal	1
	<u>1000</u>

Durch Zugabe von 1-10 Gewichtsteilen 3-Propionylthiohexylpropionat bekommt die Komposition eine deutliche Geruchsintensivierung in Richtung tropische Frucht.

D. Physikalische Werte einiger Verbindungen

[0019]

	n_D^{20}	Kp (°C / mb)
3-Acetylthiohexylacetat	1.4677	90 / 4
3-Propionylthiohexylpropionat	1.4660	113 / 2.2
3-Acetylthiohexylbutyrat	1.4651	111 / 4
3-Acetylthiohexylcapronat	1.4656	120 / 0.7

E. IR-Spektren einiger Verbindungen

(w = schwach, m = mittel, s = stark)

[0020] 3-Acetylthiohexylacetat

Wellenzahl	Intensität
2959	m
2933	m
1737	s
1689	s
1426	w
1366	m
1250	s
1112	m
1038	m
957	w

[0021] 3-Butyrylthiohexylacetat

Wellenzahl	Intensität
2962	m
2934	m
1738	s
1689	s
1467	w

EP 0 826 763 B1

(fortgesetzt)

Wellenzahl	Intensität
1366	w
1250	s
1116	m
1038	m
990	w

[0022] 3-Acetylthiohexylbutyrat

Wellenzahl	Intensität
2959	m
2933	m
1736	s
1689	s
1429	w
1366	m
1250	s
1112	m
1037	m
958	w

[0023] 3-Propionylthiohexylacetat

Wellenzahl	Intensität
2958	m
2936	m
1737	s
1691	s
1460	w
1366	m
1250	s
1091	m
1036	m
939	s

[0024] 3-Acetylthiohexylpropionat

Wellenzahl	Intensität
2958	m
2935	m
1736	s
1690	s
1464	w
1355	m
1187	s
1111	m
1036	w
960	w

[0025] 3-Propionylthiohexylpropionat

EP 0 826 763 B1

5

10

15

[0026] 3-Butyrylthiohexylbutyrat

20

25

30

[0027] 3-Isobutyrylthiohexylacetat

35

40

45

[0028] 3-Acetylthiohexylisobutytrat

50

55

Wellenzahl	Intensität
2958	m
2939	m
2874	m
1737	s
1693	s
1462	w
1186	m
1088	w
1021	w
939	m

Wellenzahl	Intensität
2961	s
2933	m
2873	m
1734	s
1688	s
1465	m
1362	m
1180	s
1114	m
989	m

Wellenzahl	Intensität
861	m
977	m
1037	m
1250	s
1365	m
1468	m
1688	s
1738	s
2934	m
2966	m

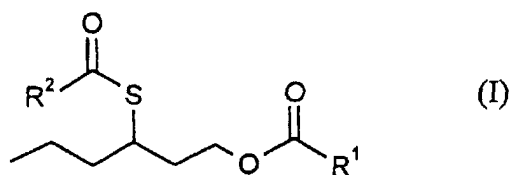
Wellenzahl	Intensität
1114	m
1161	s
1196	m
1353	m
1469	m
1690	s
1732	s

(fortgesetzt)

Wellenzahl	Intensität
2874	m
2934	m
2961	m

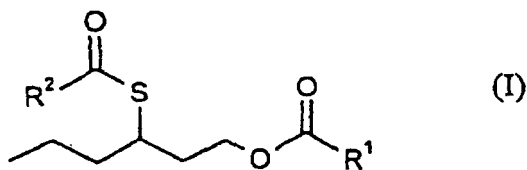
[0029] 3-Isobutrylthiohexylisobutytrat

Wellenzahl	Intensität
861	m
976	m
1160	m
1193	m
1468	m
1689	s
1734	s
2874	m
2934	m
2970	m

Patentansprüche**1.** Verwendung von Verbindungen der Formel

worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_5 - C_{12} -Aryl einschließlich Furyl und Thienyl stehen, als Aroma- und/oder Riechstoffe

2. Aroma- und Riechstoffkompositionen, die mindestens eine Verbindung I nach Anspruch 1 enthalten.**3.** 3-Propionylthiohexylpropionat**Claims****1.** Use of compounds of the formula

wherein

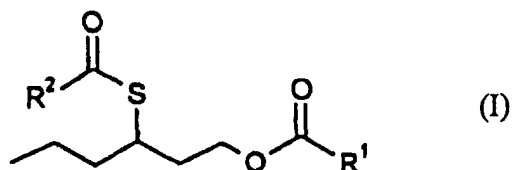
R^1 and R^2 independently of one another denote hydrogen, C_1 - C_6 alkyl or C_5 - C_{12} aryl, including furyl and thienyl, as flavouring and/or perfuming agents.

2. Flavouring and perfuming compositions containing at least one compound I according to claim 1.

3. 3-Propionylthiohexyl propionate.

Revendications

1. Utilisation de composés de formule



dans laquelle

R^1 et R^2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_6 ou aryle en C_5 - C_{12} , y compris furyle et thiényle, comme arômes et/ou comme parfums.

2. Compositions d'arômes et de parfums contenant au moins un composé I selon la revendication 1.

3. Propionate de 3-propionylthiohexyle.