(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
31. März 2016 (31.03.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/046360 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11B 9/00 (2006.01) *A23L 1/226* (2006.01)
C07D 309/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/072083

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. September 2015 (25.09.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14186627.7 26. September 2014 (26.09.2014) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: **STORK, Timon**; Mannheimer Str. 9, 68642 Bürstadt Bobstadt (DE). **RÜDENAUER, Stefan**; Marc-Aurel-Weg 42, 69469 Weinheim (DE). **KLOS, Margarethe**; Brunhildstr. 3, 67240 Bobenheim Roxheim (DE). **PELZER, Ralf**; Im Schlossgarten 3, 37699 Fürstenberg (DE). **KRAUSE, Wolfgang**; Frieda-Nadig-Str. 8, 68782 Brühl-Rohrhof (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER - KINZEBACH**; Im Zollhof 1, 67061 Ludwigshafen (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: USE OF ISOMERICALLY PURE OR HIGHLY ISOMER-ENRICHED CIS- OR TRANS-(2-ISOBUTYL-4-METHYL-TETRAHYDROPYRAN-4-YL)ACETATE

(54) Bezeichnung : VERWENDUNG VON ISOMERENREINEM ODER HOCH ISOMERENANGEREICHERTEM CIS- ODER TRANS-(2-ISOBUTYL-4-METHYL-TETRAHYDROPYRAN-4-YL)ACETAT

(57) Abstract: The invention relates to the use of isomerically pure or highly isomer-enriched cis- or trans-(2-isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetate as aroma chemicals. The invention further relates to a method for producing isomerically pure or highly isomer-enriched cis- or trans-(2-isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetate and to the products which can be obtained using said method. The invention further relates to a fragrance or aroma composition which contains isomerically pure or highly isomer-enriched cis- or trans-(2-isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetate, to a method for providing and/or reinforcing an aroma or flavor of a product, and to perfumed or flavored products which contain isomerically pure or highly isomer-enriched cis- or trans-(2-isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetate.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat für den Einsatz als Aromachemikalien. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat und die nach diesem Verfahren erhältlichen Produkte. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Duft- oder Aromastoffzusammensetzung, die isomerenreines oder hoch isomerenangereichertes cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat enthält, ein Verfahren zum Verleihen und/oder Verstärken eines Geruchs oder Geschmacks eines Produkts sowie parfümierte oder aromatisierte Produkte, die isomerenreines oder hoch isomerenangereichertes cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat enthalten.

WO 2016/046360 A1

Verwendung von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat

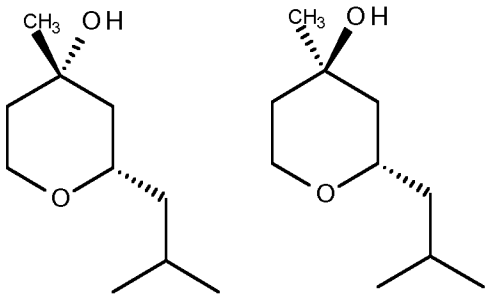
HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat für den Einsatz als Aromachemikalien. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat und die nach diesem Verfahren erhältlichen Produkte. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Duft- oder Aromastoffzusammensetzung, die isomerenreines oder hoch isomerenangereichertes cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat enthält, ein Verfahren zum Verleihen und/oder Verstärken eines Geruchs oder Geschmacks eines Produkts sowie parfümierte oder aromatisierte Produkte, die isomerenreines oder hoch isomerenangereichertes cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat enthalten.

STAND DER TECHNIK

Trotz einer Vielzahl bereits vorhandener Aromachemikalien (Riech- und Geschmacksstoffe) besteht ein ständiger Bedarf an neuen Komponenten, um die Vielzahl der für die äußerst diversen Einsatzbereiche gewünschten Eigenschaften erfüllen zu können. Dazu zählen zum einen die organoleptischen Eigenschaften, d. h. die Verbindungen sollen über vorteilhafte geruchliche (olfaktorische) oder geschmackliche (gustatorische) Eigenschaften verfügen. Des Weiteren sollen Aromachemikalien aber auch zusätzliche positive Sekundäreigenschaften besitzen, wie z. B. eine effiziente Herstellungsweise, die Möglichkeit der Bereitstellung besserer sensorischer Profile durch Synergieeffekte mit anderen Riechstoffen, eine höhere Stabilität unter bestimmten Anwendungsbedingungen, eine höhere Ausgiebigkeit, ein besseres Haftungsvermögen, etc.

2-substituierte 4-Hydroxy-4-methyl-tetrahydropyrane sind bekannte wertvolle Verbindungen für den Einsatz als Aromachemikalien. So zeichnet sich beispielsweise das cis/trans-Diastereomerengemisch des 2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyrans



durch einen angenehmen Maiglöckchenduft aus und ist in besonderem Maße zur Verwendung als Aromachemikalie, z. B. zur Herstellung von Riechstoffkompositionen, geeignet. Wünschenswert wäre, wenn sich weitere Aromachemikalien durch einfache Derivatisierung dieser 2-substituierten 4-Hydroxy-4-methyl-tetrahydropyrane herstellen ließen, so dass neue, kostengünstige Folgeprodukte resultieren. Weiterhin wünschenswert wären auch Verbindungen, die in Kombination mit 2-substituierten 4-Hydroxy-4-methyl-tetrahydropyranen ein vorteilhaftes sensorisches Profil aufweisen.

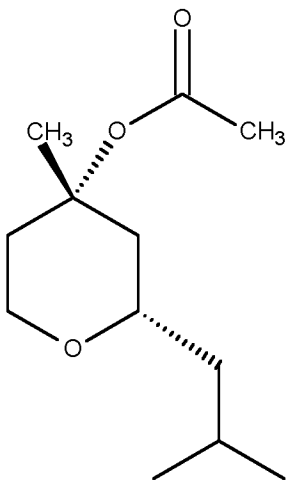
Die EP 0383446 A2 beschreibt die Synthese sowie die olfaktorischen Eigenschaften einer Vielzahl verschiedener 2,4,4-trisubstituierter Tetrahydropyranylester. Beispiel IX beschreibt die Synthese von 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-ylacetat durch Veresterung von 2-Isobutyl-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Methansulfonsäure. Zwar wurde das Reaktionsprodukt einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die erhaltenen Fraktionen wurden jedoch weder hinsichtlich der darin enthaltenen Komponenten noch bezüglich ihrer olfaktorischen Eigenschaften analysiert. Das abgebildete NMR-Spektrum (Figur 17) lässt auf ein cis/trans-Verhältnis im Bereich von 75 : 25 bis 80 : 20 schließen. Für die vereinigten Fraktionen 11 bis 17 wird ein sandelholzartiges, blumiges, rosenartiges Geruchsprofil angegeben. Dieses Dokument enthält keinen Hinweis auf die Herstellung und Eigenschaften von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Aromachemikalien mit vorteilhaften Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Diese sollen speziell über angenehme geruchliche Eigenschaften verfügen. Desweiteren sollen sie befähigt sein, in Kombination mit anderen Aromachemikalien neue vorteilhafte sensorischer Profile bereit zu stellen. Sie sollen sich zudem effektiv herstellen bzw. isolieren lassen.

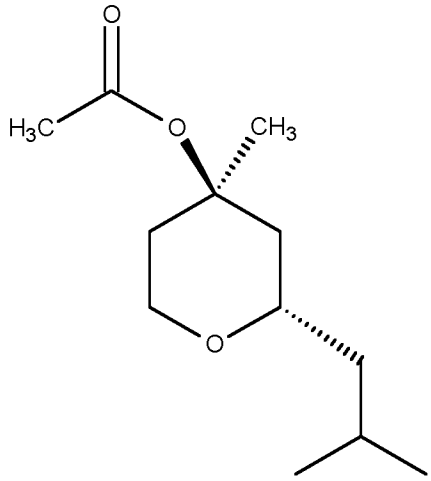
Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch isomerenreines oder hoch isomerenangereichertes cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat und dessen Verwendung als Aromachemikalie gelöst wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von isomerenreinem cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) oder von isomerenreinem trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2) oder eines Isomerengemischs aus cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2)



(I.1)



(I.2)

wobei bei Verwendung eines Isomerengemischs

der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis- 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, oder

der Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis- 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt,

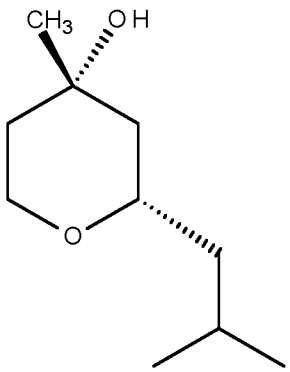
als Aromachemikalie.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von isomerenreinem cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) oder von isomerenreinem trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2)

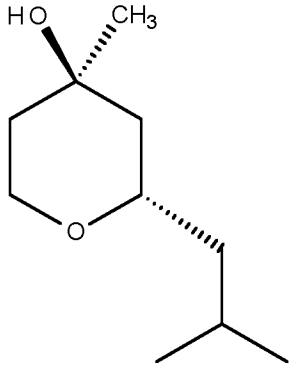
oder eines Isomerengemischs aus (I.1) und (I.2), wobei der Gewichtsanteil von (I.1) oder der Gewichtsanteil von (I.2) in dem Isomerengemisch, bezogen auf das Gesamtgewicht von (I.1) und (I.2), in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt,

bei dem man

i) ein Isomerengemisch aus cis-2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran (II.1) und trans-2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran (II.2)



(II.1)



(II.2)

mit einer Verbindung der Formel $CH_3C(=O)$-X umsetzt, worin X für Cl, Br oder $CH_3C(=O)O$ steht,

ii) gegebenenfalls das in Schritt i) erhaltene Reaktionsgemisch einer Auftrennung unter Erhalt wenigstens einer Fraktion unterzieht, die isomerenreines (I.1) oder isomerenreines (I.2) oder ein Isomerengemisch aus (I.1) und (I.2) enthält, wobei der Gewichtsanteil von (I.1) oder der Gewichtsanteil von (I.2) in dem Isomerengemisch, bezogen auf das Gesamtgewicht von (I.1) und (I.2), in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist isomerenreines cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Isomerengemisch aus cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) worin der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis- 2-Isobutyl-4-methyl-tetra-

hydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist isomerenreines trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Isomerengemische aus cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) worin der Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Duft- oder Aromastoffzusammensetzung, enthaltend

a) isomerenreines cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) oder isomerenreines trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2) oder ein Isomerengemisch aus cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2), wobei der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, oder der Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt,

b) gegebenenfalls wenigstens eine weitere, von den Verbindungen (I.1) und (I.2) verschiedene Aromachemikalie, und

c) gegebenenfalls wenigstens ein Verdünnungsmittel,

mit der Maßgabe, das die Zusammensetzung wenigstens eine Komponente b) oder c) enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Verleihen und/oder Ersetzen und/oder Verstärken eines Geruchs oder Geschmacks eines Produkts mit einer frisch-floralen Note, insbesondere einer schwertlilienartigen Note, einer Zitrusnote, insbesondere einer bergamotteartigen Note, wie z. B. der Note von Linalylacetat oder Ethyllinalylacetat, einer holzigen Note oder einer pfeffer/muskatartigen Note, bei dem das Produkt mit einer organoleptisch wirksamen Menge eines isomerenreinen cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetats der Formel (I.1) oder einem Isomerengemisch, wobei der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, in Kontakt gebracht wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Verleihen und/oder Verstärken eines Geruchs oder Geschmacks eines Produkts mit einer jasminartigen Note, einer lederartigen Note oder einer kräftigen fruchtartigen Note, bei dem das Produkt mit einer organoleptisch wirksamen Menge eines isomerenreinen trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetats der Formel (I.1) oder einem Isomerengemisch, wobei der Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, in Kontakt gebracht wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein parfümiertes oder aromatisiertes Produkt, umfassend eine organoleptisch wirksame Menge an isomerenreinem cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) oder an isomerenreinem trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2) oder hoch isomerenangereichertes (I.1) oder hoch isomerenangereichertes (I.2), oder umfassend eine organoleptisch wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Duft- oder Aromastoffzusammensetzung, wie zuvor und im Folgenden definiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von isomerenreinem cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) oder eines Isomerengemischs, wobei der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1), bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, zum teilweisen oder vollständigen Ersatz von Linalylacetat in einer Linalylacetat enthaltenden Duft-

oder Aromastoffzusammensetzung oder in einem mit Linalylacetat parfümierten oder aromatisierten Produkt.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die Erfindung weist die folgenden Vorteile auf:

- Mit isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat werden neue Verbindungen für die Verwendung als Aromachemikalie und speziell als Duftstoff bereitgestellt, die über sehr vorteilhafte olfaktorische Eigenschaften verfügen. Isomerenreines cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) und Isomerengemische mit einem Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat von wenigstens 90 Gew.-%, eignen sich zur Herstellung von Düften mit floralen und zitrusartigen Noten wie z. B. einer schwertlilienartigen Note, einer bergamotteartigen Note, einer linalylacetatartigen Note (Linalylacetat ist eine der Hauptkomponenten in Lavendelöl und Bergamotteöl), einer holzigen Note oder einer pfeffer/muskatartigen Note. Isomerenreines trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) und Isomerengemische mit einem Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat von wenigstens 90 Gew.-%, eignen sich zur Herstellung von Düften mit einer jasminartigen Note, einer lederartigen Note oder einer kräftigen fruchtartigen Note. Diese Geruchseigenschaften unterscheiden sich deutlich von denen, die dem Gemisch gemäß der EP 0383446 zugeschrieben werden.

- Isomerenreines oder hoch isomerenangereichertes cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat ermöglicht die Bereitstellung facettenreicher sensorischer Profile durch Synergieeffekte mit anderen Riechstoffen. So werden z. B. bei der Kombination von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat mit 2-substituierten 4-Hydroxy-4-methyl-tetrahydropyranen Geruchsprofile erzielt, die sich für florale Kompositionen mit Bergamotte- und Fruchtcharakter eignen. Bei der Kombination von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat mit Linalylacetat werden Geruchsprofile erzielt, die ebenfalls sehr facettenreich sind.

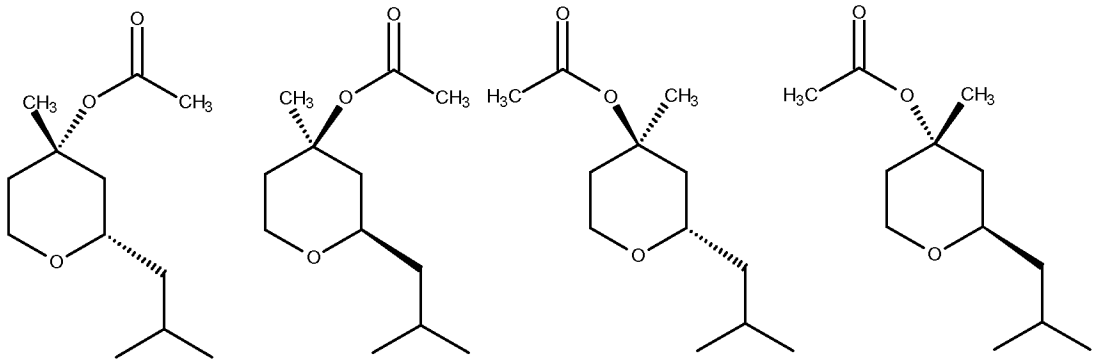
- Die Herstellung von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat lässt sich leicht in die Herstellung von 2-Isobutyl-4-Hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran integrieren. Die

Herstellung gelingt beispielsweise ausgehend von 2-Isobutyl-4-Hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran durch Veresterung und anschließende fraktionierte Destillation des Veresterungsprodukts.

Sofern im Folgenden nicht genauer angegeben, bezeichnen die Begriffe

cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und
trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2)

alle Enantiomere in Reinform, optisch aktive Gemische der Enantiomeren dieser Verbindungen sowie optisch inaktive Racemate von cis-(I.1) und trans-(I.2). Sofern im Folgenden von cis- und trans-Diastereomeren der Verbindungen (I.1) oder (I.2) die Rede ist, wird jeweils nur eine der enantiomeren Formen abgebildet. Lediglich zur Veranschaulichung werden im Folgenden die Isomeren des 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetats wiedergegeben:



(2S,4S)-(I.1) (2R,4R)-(I.1) (2S,4R)-(I.2) (2R,4S)-(I.2)

Die Verbindung der Formel (I.1) kann in stereoisomerenreiner Form oder als (2S,4S)- und (2R,4R)-Isomerengemisch eingesetzt werden.

Die Verbindung der Formel (I.2) kann in stereoisomerenreiner Form oder als (2S,4R)- und (2R,4S)-Isomerengemisch eingesetzt werden.

In einer speziellen Ausführungsform werden erfindungsgemäß optisch inaktive Racemate eingesetzt.

Im Folgenden wird ein Isomerengemisch aus cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2), wobei der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezo-

gen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, als "hoch isomerenangereichertes cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat" oder als "hoch isomerenangereichertes (I.1)" bezeichnet.

Im Folgenden wird als isomerenreines cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) das reine cis-Isomer bezeichnet. Ein isomerenreines cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) enthält kein (d. h. 0 Gew.-%) trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2). Der Begriff "isomerenrein" bezieht sich in diesem Zusammenhang nur auf die cis/trans-Isomerie und nicht die Enantiomerie.

Im Folgenden wird ein Isomerengemisch aus cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2), wobei der Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, als "hoch isomerenangereichertes trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat" oder als "hoch isomerenangereichertes (I.2)" bezeichnet.

Im Folgenden wird als isomerenreines trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) das reine trans-Isomer bezeichnet. Ein isomerenreines trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) enthält kein (d. h. 0 Gew.-%) cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1). Der Begriff "isomerenrein" bezieht sich in diesem Zusammenhang nur auf die cis/trans-Isomerie und nicht die Enantiomerie.

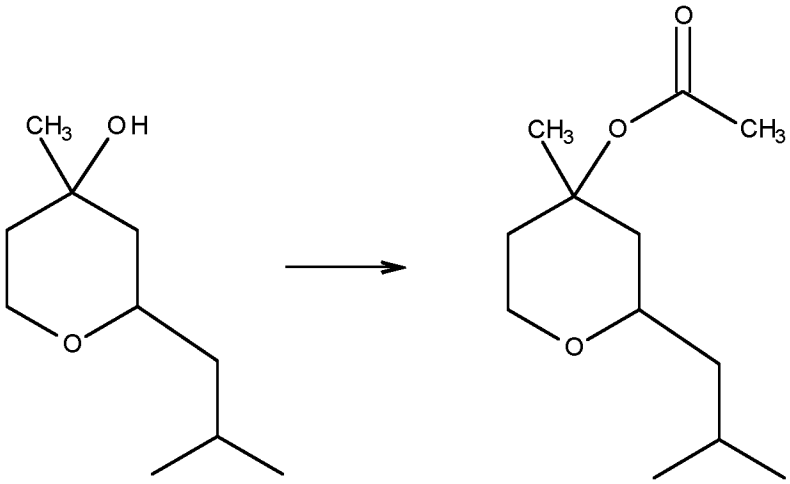
Bevorzugt weist hoch isomerenangereichertes (I.1) einen Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) von 90 bis 99,999 Gew.-%, besonders bevorzugt von 92 bis 99,99 Gew.-%, insbesondere von 95 bis 99,9 Gew.-% auf.

Bevorzugt weist hoch isomerenangereichertes (I.2) einen Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) von 90 bis 99,999 Gew.-%, besonders bevorzugt von 92 bis 99,99 Gew.-%, insbesondere von 95 bis 99,9 Gew.-% auf.

Unter einer organoleptisch wirksamen Menge ist im Rahmen vorliegenden Erfindung eine solche Menge zu verstehen, die bei sachgemäßer Anwendung ausreicht, beim Anwender bzw. Verbraucher einen Dufteindruck hervorzurufen. Dabei handelt es sich bei Verwendung von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem (I.1) speziell um den Eindruck eines angenehmen Geruchs nach Schwertlilien, Bergamotteöl oder Linalylacetat. Bei Verwendung von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem (I.2) handelt es sich speziell um den Eindruck eines angenehmen Geruchs nach Jasmin.

Herstellung von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem (2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat

Die Herstellung von isomerenreinem oder isomerenangereichertem (2-Isobutyl-4_methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat umfasst vorzugsweise eine Veresterung eines 2-Isopropyl-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyrans der allgemeinen Formel (II). Die Überführung des 2-Isopropyl-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyrans (II) in die entsprechenden Acetate der allgemeinen Formel (I) kann nach üblichen dem Fachmann bekannten Verfahren nach folgendem Schema erfolgen.



(II) (I)

Bei der Veresterungsreaktion ändert sich die Konfiguration der eingesetzten Alkoholkomponente (II) in der Regel nicht. Zur Herstellung von isomerenreinem oder isomerenangereichertem (2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat kann man somit in einer ersten Ausführungsform von einer isomerenreinen Alkoholkomponente (II) oder einer Alkoholkomponente (II) ausgehen, die bereits hinreichend hoch an dem gewünschten Isomer angereichert ist. In einer zweiten Ausführungsform wird zur Vereste-

rung ein Isomerengemisch eingesetzt, das noch nicht hinreichend hoch an dem gewünschten Isomer angereichert ist und aus dem Produkt der Veresterung anschließend eine an dem gewünschten Isomeren hinreichend angereicherte Fraktion isoliert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von isomerenreinem (I.1) oder von isomerenreinem (I.2) oder von hoch isomerenangereicherte (I.1) oder von hoch isomerenangereichertem (I.2), bei dem man

i) ein Isomerengemisch aus cis-2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran (II.1) und trans-2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran (II.2) mit einer Verbindung der Formel $CH_3C(=O)$-X umsetzt, worin X für Cl, Br oder $CH_3C(=O)O$ steht,

ii) gegebenenfalls das in Schritt i) erhaltene Reaktionsgemisch einer Auftrennung unter Erhalt wenigstens einer Fraktion unterzieht, die isomerenreines (I.1) oder isomerenreines (I.2) oder hoch isomerenangereichertes (I.1) oder hoch isomerenangereichertes (I.2) enthält.

Verfahren zur Herstellung des 2-Isopropyl-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyrans (II), z. B. durch Umsetzung von Isoprenol mit Prenal und anschließende Hydrierung, sind dem Fachmann bekannt. Geeignete Verfahren sind z. B. in der WO 2011/147919, WO 2011/154330 und WO 2010/133473 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Zur Veresterung kann das 2-Isopropyl-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran der allgemeinen Formel (II) mit Essigsäure oder einem geeigneten Derivat davon umgesetzt werden. Geeignete Derivate sind z. B. die Säurehalogenide und Säureanhydride. D. h. die Verbindung (II) wird umgesetzt mit einer Verbindung der Formel $CH_3C(=O)$-X, worin X für Cl, Br oder $CH_3C(=O)O$ steht.

Die Veresterung erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Veresterungskatalysators. Als Veresterungskatalysatoren können die dafür üblichen Katalysatoren eingesetzt werden, z. B. Mineralsäuren, wie Schwefelsäure und Phosphorsäure; organische Sulfonsäuren, wie Methansulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure; amphotere Katalysatoren, insbesondere Titan-, Zinn (IV)- oder Zirkoniumverbindungen, wie Tetraalkoxytitane, z. B. Tetrabutoxytitan, und Zinn (IV)-oxid. Der Veresterungskatalysator wird in einer wirksamen Menge eingesetzt, die üblicherweise im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Säurekomponente (oder Anhydrid) und Alkoholkomponente, liegt.

Die Veresterung kann in der Regel bei Umgebungsdruck oder vermindertem oder erhöhtem Druck erfolgen. Bevorzugt wird die Veresterung bei Umgebungsdruck oder vermindertem Druck durchgeführt.

Die Veresterung kann in Abwesenheit eines zugesetzten Lösungsmittels oder in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden. Falls die Veresterung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt wird, handelt es sich dabei vorzugsweise um ein unter den Reaktionsbedingungen inertes organisches Lösungsmittel. Dazu gehören beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische und substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe oder Ether. Bevorzugt ist das Lösungsmittel ausgewählt unter Pentan, Hexan, Heptan, Ligroin, Petrolether, Cyclohexan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzolen, Dibutylether, THF, Dioxan und Mischungen davon.

Die Veresterung wird üblicherweise in einem Temperaturbereich von 0 bis 200 °C, bevorzugt 10 bis 150 °C, durchgeführt.

Die Veresterung kann in Abwesenheit oder in Gegenwart eines Inertgases erfolgen. Unter einem Inertgas wir in der Regel ein Gas verstanden, welches unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Reaktionen mit den an der Reaktion beteiligten Edukten, Reagenzien, Lösungsmitteln oder den entstehenden Produkten eingeht. Dazu zählen z. B. Stickstoff oder Argon.

In einer speziellen Ausführungsform wird zur Herstellung eines isomerenreinen cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetats der Formel (I.1) oder eines isomerenreinen trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2) oder eines hoch isomerenangereicherten (I.1) oder eines hoch isomerenangereicherten (I.2) ein Reaktionsgemisch der 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat-Synthese einer Auftrennung unter Erhalt einer Fraktion unterzogen, die isomerenreines cis-(I.1) oder isomerenreines trans-(I.2) oder eine an dem cis-Isomeren oder an dem trans-Isomeren angereicherte Fraktion isoliert.

Die üblichen zuvor genannten Verfahren zur Herstellung von 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat führen zu Reaktionsprodukten mit einem cis/trans-Verhältnis im Bereich von etwa 80 : 20 bis 20 : 80. Dementsprechend weist auch das Reaktionsgemisch der (2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat-Synthese in der Regel ein cis/trans-Verhältnis im Bereich von etwa 80 : 20 bis 20 : 80 auf. Selbstverständlich kann zur Herstellung des 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetats grundsätzlich ein 2-Isopropyl-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran mit beliebigem cis/trans-Verhältnis eingesetzt werden. Dabei kann es sich beispielsweise um technisch verfüg-

bare Ströme aus der Synthese des 2-Isopropyl-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyrans oder deren Aufarbeitung handeln.

Bevorzugt erfolgt die Isolierung einer Fraktion, die isomerenreines (I.1) oder isomerenreines (I.2) oder hoch isomerenangereichertes (I.1) oder hoch isomerenangereichertes (I.2) enthält (= Schritt ii)) mittels fraktionierter Destillation.

Geeignete Vorrichtungen zur destillativen Auftrennung umfassen Destillationskolonnen, wie Bodenkolonnen, die mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Packungen, Füllkörpern, Ventilen, Seitenabzügen, etc. ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer, Sambay-Verdampfer, etc., und Kombinationen davon.

Die Destillationskolonnen können trennwirksame Einbauten aufweisen, die vorzugsweise ausgewählt sind unter Trennböden, geordnete Packungen, z. B. Blech- oder Gewebepackungen, wie Sulzer Mellapak®, Sulzer BX, Montz B1 oder Montz A3 oder Kühni Rombopak, oder regellose Schüttungen von Füllkörpern, wie z. B. Dixon-Ringen, Raschig-Ringen, High-Flow-Ringen oder Raschig-Super-Ringen. Besonders bewährt haben sich geordnete Packungen, vorzugsweise Blech- oder Gewebepackungen, mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 750 m^2/m^3, insbesondere 250 bis 500 m^2/m^3. Sie gestatten hohe Trennleistungen bei niedrigen Druckverlusten.

Verwendung von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat

Das zuvor beschriebene Verfahren ermöglicht die Bereitstellung von isomerenreinem oder hoch isomerenangereichertem cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat.

Das erfindungsgemäße und erfindungsgemäß verwendete cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) weist einen Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) von 90 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 90 bis 99,999 Gew.-%, besonders bevorzugt von 92 bis 99,99 Gew.-%, insbesondere von 95 bis 99,9 Gew.-% auf.

Das erfindungsgemäße und erfindungsgemäß verwendete trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2) weist einen Gewichtsanteil von trans-

(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) von 90 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 90 bis 99,999 Gew.-%, besonders bevorzugt von 92 bis 99,99 Gew.-%, insbesondere von 95 bis 99,9 Gew.-% auf.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist die Verwendung von isomerenreinem oder hoch isomerenangreichertem (I.1) zur Herstellung eines Duftes mit einer schwertlilienartigen Note, einer bergamotteartigen Note, einer linalylacetatartigen Note, einer holzigen Note oder einer pfeffer/muskatartigen Note.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Verwendung von isomerenreinem oder hoch isomerenangreichertem (I.2) zur Herstellung eines Duftes mit einer jasminartigen Note, einer lederartigen Note oder einer kräftigen fruchtartigen Note.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Verwendung von isomerenreinem oder hoch isomerenangreichertem (I.1) zum teilweisen oder vollständigen Ersatz von Linalylacetat in einer Linalylacetat enthaltenden Duft- oder Aromastoffzusammensetzung oder in einem mit Linalylacetat parfümierten oder aromatisierten Produkt.

Weitere Aromachemikalien:

Das erfindungsgemäße und erfindungsgemäß verwendete isomerenreine oder hoch isomerenangereicherte cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat wird in einer bevorzugten Ausführung der Erfindung in Kombination mit wenigstens einer weiteren, von den Verbindungen (I.1) und (I.2) verschiedenen Aromachemikalie eingesetzt. Bevorzugt handelt es sich bei den von den Verbindungen (I.1) und (I.2) verschiedenen Aromachemikalien um Riechstoffe. Erfindungsgemäße Riechstoffkomposition enthalten dann beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder mehr weitere Riechstoffe.

Weitere Aromastoffe und speziell Riechstoffe finden sich z. B. in S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 4rd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001.

Im Einzelnen seien genannt:

Extrakte aus natürlichen Rohstoffen wie etherischen Ölen, Concretes, Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen wie z. B.

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

Einzel-Riechstoffe aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, wie z. B. 3-Caren; alpha-Pinen; beta-Pinen; alpha-Terpinen; gamma-Terpinen; p-Cymol; Bisabolen; Camphen; Caryophyllen; Cedren; Farnesen; Limonen; Longifolen; Myrcen; Ocimen; Valencen; (E,Z)-1,3,5-Undecatrien; Styrol; Diphenylmethan;

der 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-methoxyoctan-2-ol; 9-Decenol; 10-Undecenol; 4-Methyl-3-decen-5-ol;

der 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; Citronellyl-oxyacetaldehyd; 1-(1-Methoxy-propoxy)-(E/Z)-3-hexen; der 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;

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

der 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;

der 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-isobutyrat; Hexylcrotonat; Ethylisovalerianat; Ethyl-2-methylpentanoat; Ethylhexanoat; Allylhexanoat; Ethylheptanoat; Allylheptanoat; Ethyloctanoat; Ethyl-(E,Z)-2,4-decadienoat; Methyl-2-octinat; Methyl-2-noninat; Allyl-2-isoamyloxyacetat; Methyl-3,7-dimethyl-2,6-octadienoat;4-Methyl-2-pentyl-crotonat;

der acyclischen Terpenalkohole wie z. B. Geraniol; Nerol; Linalool; Lavandulol; Nerolidol; Farnesol; Tetrahydrolinalool; 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, Tiglinate und 3-Methyl-2-butenoate;

der acyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B. Geranial; Neral; Citronellal; 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 7- Methoxy-3,7-dimethyloctanal; 2,6,1 0-Trimethyl-9-undecenal; Geranylaceton; sowie die Dimethyl- und Diethylacetale von Geranial, Neral, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; der 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, Tiglinate und 3-Methyl- 2-butenoate;

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);

der cyclischen Alkohole wie z. B. 4-tert.-Butylcyclohexanol; 3,3,5-Trimethylcyclohexanol; 3-Isocamphylcyclohexanol; 2,6,9-Trimethyl-Z2,Z5,E9-cyclododecatrien-1-ol; 2-Isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol;

der 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-(2,2,3trimethyl-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-(2,2,3trimethyl-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-(2,2,6Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol;

der 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;

der cyclischen und makrocyclischen Ketone wie z. B. 4-tert.-Butylcyclohexanon; 2,2,5-Trimethyl-5-pentylcyclopentanon; 2-Heptylcyclopentanon; 2-Pentylcyclo-pentanon; 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 cyclopenta-decenon; 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; 7-Cyclohexadecen-1-on; (7/8)-Cyclohexadecen-1-on; 9-Cycloheptadecen-1-on; Cyclopentadecanon; Cyclohexadecanon;

der 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;

der cycloaliphatischen Ketone wie z. B. 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-4-penten-1-on; 2,2-Dimethyl-1-(2,4-di methyl-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-naphtalenylmethylketon; Methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrienylketon; tert.-Butyl-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)keton;

der 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 Methanooctahydro-5, bzw. 6-indenylacetat;

der Ester cycloaliphatischer Alkohole wie z. B.1-Cyclohexylethylcrotonat;

der 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;

der 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;

der 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;

der araliphatischen Ether wie z. B. 2-Phenylethylmethylether; 2-Phenylethylisoamylether; 2-Phenylethyl-1-ethoxyethylether; Phenylacetaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehyddiethylacetal; Hydratropa-aldehyddimethylacetal; 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;

der 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;

der 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;

der aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z. B. Benzoesäure; Phenylessigsäure; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Hexylbenzoat; Benzylbenzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; Geranylphenylacetat; Phenylethylphe-

nylacetat; Methylcinnmat; 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;

der 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-phenylpentansäurenitril; Methylanthranilat; Methyl-N-methylanthranilat; Schiff'sche Basen von Methylanthranilat 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;

der 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;

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

der 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.

Die weitere, von den Verbindungen (I.1) und (I.2) verschiedene Aromachemikalie ist vorzugsweise ausgewählt unter 2-Isobuty-4-methyl-tetrahydro-2H-pyran-4-ol, Linalylacetat, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 4-Isopropyl-cyclohexylmethanol, 4-(Octahydro-4,7-methano-5H-inden-5-yliden)butanal, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 3-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 2,5,7,7-Tetramethyloctanal, 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal, 3-(4-tert.-butyl-

phenyl)propanal, Linalool, Ethyllinalool, Tetrahydrolinalool und 2-Methyl-4-phenyl-2-butanol).

Duft- oder Aromastoffzusammensetzung

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Duft- oder Aromastoffzusammensetzung, enthaltend

a) isomerenreines cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) oder isomerenreines trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2) oder ein Isomerengemisch aus cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2), wobei der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, oder der Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt,

b) gegebenenfalls wenigstens eine weitere, von den Verbindungen (I.1) und (I.2) verschiedene Aromachemikalie, und

c) gegebenenfalls wenigstens ein Verdünnungsmittel,

mit der Maßgabe, das die Zusammensetzung wenigstens eine Komponente b) oder c) enthält.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Duft- oder Aromastoffzusammensetzung die Komponente a) in einem Gewichtsanteil von 0,1 to 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 to 90 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Bevorzugter enthält die erfindungsgemäße Duft- oder Aromastoffzusammensetzung die Komponente a) in einem Gewichtsanteil von 0,1 bis 70 Gew.-%, stärker bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. In einer speziellen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Duft- oder Aromastoffzu-

sammensetzung die Komponente a) in einem Gewichtsanteil von 2 bis 30 Gew.-%, spezieller 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Duft- oder Aromastoffzusammensetzung die Komponente a) als alleinige Aromachemikalie.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Duft- oder Aromastoffzusammensetzung wenigstens eine weitere, von den Verbindungen (I.1) und (I.2) verschiedene Aromachemikalie b).

Geeignete weitere Aromachemikalien b) sind die zuvor genannten, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Bevorzugt liegt das Gewichtsmengenverhältnis von Komponente a) zu Komponente b) in einem Bereich von 100 : 1 bis 1 : 100, besonders bevorzugt von 50 : 1 bis 1 : 50.

Die Duft- oder Aromastoffzusammensetzung kann gegebenenfalls wenigstens ein Verdünnungsmittel c) enthalten. Geeignete Verdünnungsmittels können einzeln oder als Gemisch von 2 oder mehr als 2 Verdünnungsmitteln eingesetzt werden. Geeignete Verdünnungsmittel sind solche, wie sie üblicherweise als Lösungsmittel für Duft- oder Aromastoffe eingesetzt werden.

Bevorzugt enthält die Duft- oder Aromastoffzusammensetzung als Verdünnungsmittel c) wenigstens eine Verbindung, die bei 20 °C und 1013 mbar flüssig ist.

Bevorzugt haben die Verbindungen der Komponente a) in der Komponente c) eine Löslichkeit bei 20 °C von wenigstens 0,1 mg/ml, besonders bevorzugt von wenigstens 0,5 mg/ml. Bevorzugt haben falls vorhanden, die Verbindungen der Komponente b) in der Komponente c) eine Löslichkeit bei 20 °C von wenigstens 0,1 mg/ml, besonders bevorzugt von wenigstens 0,5 mg/ml.

Bevorzugt ist die Komponente c) ausgewählt unter aliphatischen und cycloaliphatischen Monoalkoholen, Polyolen, offenkettigen aliphatische Ethern, cyclischen Ethern, Polyolmono- und -polyethern, Estern und Mischungen davon.

Geeignete aliphatische und cycloaliphatische Monoalkohole sind z. B. Ethanol, n-Propanol, Isopropanol n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol und Cyclohexanol.

Geeignete Polyole sind Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Diethylenglycol, Dipropylenglycol oder Glycerin.

Geeignete offenkettige aliphatische Ether und cyclische Ether sind z. B. Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butyl-ether, Tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1,4-Dioxan oder Morpholin.

Geeignete Polyolmono- und -polyether sind z. B. Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycoldiethylether, Propylenglycolmonoethylether, Propylenglycoldiethylether oder Diethylenglycomonoethylether.

Geeignete Ester sind Ethylacetat, Methylacetat, Propylacetat, Isopropylacetat, n-Butylacetat, sec-Butylacetat, tert-Butylacetat, Isobutylacetat, Isoamylacetat, Ethylbutyrate, Ethyllactat, Diethylcarbonat, Ethylencarbonate, Propylencarbonat, Triethylcitrat, Isopropylmyristat, Diethylphthalat, Dialkylesters von 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, speziell 1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester (Hexamoll ® DINCH, BASF SE), etc.

Parfümiertes oder aromatisiertes Produkt

Erfindungsgemäßes und erfindungsgemäß verwendetes isomerenreines oder hoch isomerenangereichertes cis- oder trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)-acetat kann in eine Reihe von Produkten eingearbeitet bzw. auf solche Produkte appliziert werden.

Erfindungsgemäße Riechstoffe können bei der Herstellung parfümierter Artikel eingesetzt. Die olfaktorischen Eigenschaften ebenso wie die stofflichen Eigenschaften (wie Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln und Kompatibilität mit gängigen weiteren Bestandteilen derartiger Produkte) sowie die toxikologische Unbedenklichkeit der erfindungsgemäßen Riechstoffe unterstreichen ihre besondere Eignung für die genannten Einsatzzwecke. Die positiven Eigenschaften tragen dazu bei, dass die erfindungsgemäß verwendeten Riechstoffe und die erfindungsgemäßen Riechstoffkompositionen besonders bevorzugt in Parfümerzeugnissen, Körperpflegeprodukten, Hygieneartikeln, Textilwaschmittel sowie in Reinigungsmitteln für feste Oberflächen eingesetzt werden.

Der parfümierte Artikel ist z. B. ausgewählt unter Parfümerzeugnissen, Körperpflegeprodukten, Hygieneartikeln, Textilwaschmitteln und Reinigungsmitteln für feste Ober-

flächen. Bevorzugte erfindungsgemäße parfümierte Artikel sind weiterhin ausgewählt unter:

Parfümerzeugnissen, ausgewählt unter Parfüm-Extrakten, Eau de Parfums, Eau de Toilettes, Eau de Colognes, Eau de Solide, Extrait Parfum, Luftverbesserern in flüssiger, gelartiger oder auf einem festen Träger aufgebrachter Form, Aerosolsprays, Duftreinigern und -ölen;

Körperpflegeprodukten, ausgewählt unter Rasierwässern, Pre-shave-Produkten, Splash-Colognes, 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, Gesichtscremes und -lotionen, Sonnenschutzcremes-und -lotionen, After-sun-cremes und -lotionen, Handcremes und -lotionen, Fußcremes und -lotionen, Enthaarungscremes und -lotionen, After-shave-Cremes und -lotionen, Bräunungscremes und -lotionen, Haarpflegeprodukten wie z. B. Haarsprays, Haargelen, festigende Haarlotionen, Haarspülungen, Haarshampoo, permanenten und semipermanenten Haarfärbemitteln, Haarverformungsmitteln wie Kaltwellen und Haarglättungsmitteln, Haarwässern, Haarcremes und -lotionen, Deodorantien und Antiperspirantien wie z. B. Achselsprays, Roll-ons, Deosticks, Deocremes, Produkten der dekorativen Kosmetik wie z. B. Lidschatten, Nagellacke, Make-ups, Lippenstifte, Mascara, Zahnpasta, Zahnseide;

Hygieneartikeln, ausgewählt unter Kerzen, Lampenölen, Räucherstäbchen, Insektiziden, Repellentien, Treibstoffen, Rostentfernern, parfümierten Erfrischungstüchern, Achselpads, Babywindeln, Damenbinden, Toilettenpapier, Kosmetiktüchern, Taschentüchern, Spülmaschinendeo;

Reinigungsmitteln für feste Oberflächen, ausgewählt unter parfümierten sauren, alkalischen und neutralen Reinigungsmitteln, wie z. B. Fußbodenreinigern, Fensterglasreinigern, Geschirrspülmittel, Bad- und Sanitärreinigern, Scheuermilch, festen und flüssigen WC-Reinigern, pulver- und schaumförmigen Teppichreinigern, Wachsen und Polituren wie Möbelpolituren, Fußbodenwachsen, Schuhcremes, Desinfektionsmitteln, Oberflächendesinfektionsmitteln und Sanitärreinigern, Bremsenreinigern, Rohrreinigern, Entkalkern, Grill- und Backofenreinigern, Algen- und Moosentfernern, Schimmelentfernern, Fassadenreinigungsmitteln;

Textilwaschmitteln, ausgewählt unter flüssigen Waschmitteln, pulverförmigen Waschmitteln, Wäschevorbehandlungsmitteln wie Bleichmittel, Einweichmittel und Fleckenentfernern, Wäscheweichspülern, Waschseifen, Waschtabletten.

Einem weiteren Aspekt zufolge sind die erfindungsgemäß verwendeten Riechstoffe und die erfindungsgemäßen Riechstoffkompositionen für den Einsatz in tensidhaltigen parfümierten Artikeln geeignet. Gesucht werden nämlich - insbesondere für die Parfümierung von tensidhaltigen Formulierungen wie z. B. Reinigungsmittel (insbesondere Geschirrspülmittel und Allzweckreiniger) - häufig Riechstoffe und/oder Riechstoffkompositionen mit einer Rosenkopfnote und ausgeprägter Natürlichkeit.

Einem weiteren Aspekt zufolge können erfindungsgemäß verwendete Riechstoffe und erfindungsgemäße Riechstoffkompositionen als Mittel zum Versehen von (a) Haaren oder (b) textilen Fasern mit der Geruchsnote rosig verwendet werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Riechstoffe und erfindungsgemäße Riechstoffkompositionen eignen sich daher besonders gut für den Einsatz in tensidhaltigen parfümierten Artikeln.

Bevorzugt ist es, wenn der parfümierte Artikel einer der Folgenden ist:
- ein saures, alkalisches oder neutrales Reinigungsmittel, das insbesondere aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus Allzweckreinigern, Fußbodenreinigern, Fensterglasreinigern, Geschirrspülmitteln, 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,
- ein Luftverbesserer in flüssiger, gelartiger oder auf einem festen Träger aufgebrachter Form oder als Aerosolspray,
- ein Wachs oder eine Politur, die insbesondere aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus Möbelpolituren, Fußbodenwachsen und Schuhcremes, oder
- ein Körperpflegemittel, das insbesondere aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus Duschgelen und 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, Gesichtscremes und -lotionen, Sonnenschutzcremes-und -lotionen, After-sun-cremes und -lotionen, Handcremes und -lotionen, Fußcremes und -lotionen, Enthaarungscremes und -lotionen, After-shave-Cremes und -lotionen, Bräunungscremes und -lotionen, Haarpflegeprodukten wie z. B. Haarsprays, Haargelen, festigen Haarlotionen, Haarspülungen, permanenten und semipermanenten Haarfärbemitteln, Haarverformungsmitteln wie Kaltwellen und Haarglättungsmitteln, Haarwässern, Haarcremes und -lotionen, Deodorantien und An-

tiperspirantien wie z. B. Achselsprays, Roll-ons, Deosticks, Deocremes, Produkten der dekorativen Kosmetik.

Inhaltstoffe, mit denen erfindungsgemäß verwendete Riechstoffe oder erfindungsgemäße Riechstoffkompositionen vorzugsweise kombiniert werden können, sind beispielsweise: 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, Chelatbildnder, 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, reibungsverringernde 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, a-Hydroxysäuren, Polyhydroxyfettsäuren, Verflüssiger, Farbstoffe, farbschützende Mittel, Pigmente, Antikorrosiva, Aromen, Geschmackstoffe, Riechstoffe, Polyole, Tenside, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Einem weiteren Aspekt zufolge verwendet man die Riechstoffe bei der Herstellung der parfümierten Artikel in flüssiger Form, unverdünnt oder mit einem Lösungsmittel verdünnt oder in Form einer Riechstoffkomposition. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind die zuvor als Komponente c) genannt. Auf diese wird in vollem Umfang Bezug genommen.

Die in den erfindungsgemäßen parfümierten Artikeln enthaltenen Riechstoffe und/oder Riechstoffkompositionen können dabei in einer Ausführungsform an einem Trägerstoff absorbiert sein, der sowohl für eine feine Verteilung des Riechstoffs oder der Riech-

stoffkomposition im Produkt als auch für eine kontrollierte Freisetzung bei der Anwendung sorgt. Derartige Träger können poröse anorganische Materialien wie Leichtsulfat, Kieselgele, Zeolithe, Gipse, Tone, Tongranulate, Gasbeton usw. oder organische Materialien wie Hölzer und Cellulose-basierende Stoffe sein.

Die erfindungsgemäß verwendeten Riechstoffe und die erfindungsgemäßen Riechstoffkompositionen können auch mikroverkapselt, sprühgetrocknet, als Einschluss-Komplexe oder als Extrusions-Produkte vorliegen und in dieser Form dem zu parfümierenden Produkt, bzw. Artikel, hinzugefügt werden. Die Eigenschaften können durch sogenanntes "Coaten" mit geeigneten Materialien im Hinblick auf eine gezieltere Duftfreisetzung weiter optimiert werden, wozu vorzugsweise wachsartige Kunststoffe wie z. B. Polyvinylalkohol verwendet werden.

Die Mikroverkapselung kann beispielsweise durch das sogenannte Koazervationsverfahren mit Hilfe von Kapselmaterialien, 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. Einschluss-Komplexe können z. B. durch Eintragen von Dispersionen von Riechstoffkompositionen und Cyclodextrinen oder Harnstoffderivaten in ein geeignetes Lösungsmittel, z. B. Wasser, hergestellt werden. Extrusionsprodukte können durch Verschmelzen erfindungsgemäß verwendeter Riechstoffe und erfindungsgemäßer Riechstoffkompositionen mit einem geeigneten wachsartigen Stoff und durch Extrusion mit nachfolgender Erstarrung, ggf. in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Isopropanol, hergestellt werden.

Die folgenden Beispiele dienen der Verdeutlichung der Erfindung, ohne sie in irgendeiner Weise zu beschränken.

BEISPIELE

Synthese:

Die Veresterung eines Isomerengemischs aus cis-2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran (II.1) und trans-2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran (II.2) erfolgte durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid und katalytischen Mengen von Methansulfonsäure nach einem dem Fachmann bekannten Verfahren. Ein solches Verfahren ist in der EP 0383446 A2 beschrieben.

Destillation:

In einer Labor-Batch-Kolonne wurden 1,4 kg Rohprodukt aus der Pyranolacetatsynthese, enthaltend ca. 71 GC-Fl.% cis-Pyranolacetat (mittels Gaschromatographie ermittelte Flächen-%-Werte), ca. 19 GC-Fl.% trans-Pyranolacetat, ca. 6 GC-Fl.% restliches Lösungsmittel und ca. 4 GC-Fl.% nicht umgesetztes 2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran, destilliert. Die verwendete Labor-Batch-Kolonne bestand aus einer 1,6 L Siedeblase, welche elektrisch beheizbar ist. Auf die Blase ist ein 43 mm breiter Verstärkungsteil mit 1,4 m Packung (Montz A3-1000) aus Glas aufgesetzt, was in etwa 20 theoretischen Stufen entspricht. Auf der Kolonne befindet sich ein Kondensator, welcher bei 15 °C betrieben wurde. Das Kondensat wurde beim Herunterfließen auf die Kolonne durch einen Rücklaufteiler in einen Rücklaufstrom und einen Destillatstrom aufgeteilt.

Die Fraktionierung wurde bei einem Kopfdruck von 4 mbar und einem konstantem Rücklaufverhältnis von 10 : 1 durchgeführt. Dabei wurden 13 Fraktionen (siehe Diagramm 1) gewonnen. Die Kopftemperatur während der gesamten Destillation lag im Bereich von 83 bis 92 °C. In Diagramm 1 steht RT für Retentionszeit in Minuten

Diagramm 1: Zusammensetzung der Fraktionen in GC-Fl.% der Destillation von Pyranolacetat

GC-Analyse	Aufteilung			Toluol RT 4,9	trans-Pyrano-lacetat RT 23,3	cis-Pyrano-lacetat RT 26,9	Summe Pyranolacetat	Pyranol trans RT 27,1	Pyranol cis RT 28,5	Rest
	g	%	Σ %	Flächen %						
Einsatz	1417	100,00	0,00	6,26	18,49	71,22	89,71	1,90	1,83	0,30
Kühlfalle	70	4,94	4,94	94,35	0,69	0,02	0,71	0,05	0,02	4,87
Fraktion 1	88	6,21	11,15	0	89,8	0,08	89,88	9,04	0,40	0,68
Fraktion 2	94	6,63	17,78	0	88,39	0,02	88,41	8,85	2,52	0,22
Fraktion 3	58	4,09	21,88	0	78,8	2,12	80,92	9,07	9,58	0,43
Fraktion 4	95	6,70	28,58	0	36,11	45,08	81,19	4,86	13,73	0,22
Fraktion 5	96	6,77	35,36	0	12,61	82,81	95,42	1,26	3,25	0,07
Fraktion 6	52	3,67	39,03	0	9,2	87,42	96,62	0,92	2,38	0,08
Fraktion 7	109	7,69	46,72	0	2	97,18	99,18	0,22	0,59	0,01
Fraktion 8	97	6,85	53,56	0	0,57	99,07	99,64	0,13	0,21	0,02
Fraktion 9	114	8,05	61,61	0	0,18	99,68	99,86	0,00	0,12	0,02
Fraktion 10	110	7,76	69,37	0	0,01	99,95	99,96	0,00	0,02	0,02
Fraktion 11	92	6,49	75,86	0	0	99,97	99,97	0,00	0,01	0,02
Fraktion 12	121	8,54	84,40	0	0,01	99,95	99,96	0,00	0,01	0,03
Fraktion 13	95	6,70	91,11	0	0	99,97	99,97	0,00	0,00	0,03
Sumpf	119	8,40	99,51	0	0	98,06	98,06	0,16	0,01	1,77
Summe	1410,0									
Verlust	7,0									
Wieder-findung	99,50%									

Olfaktorische Bewertung der hoch isomerenangereicherten Komponenten:

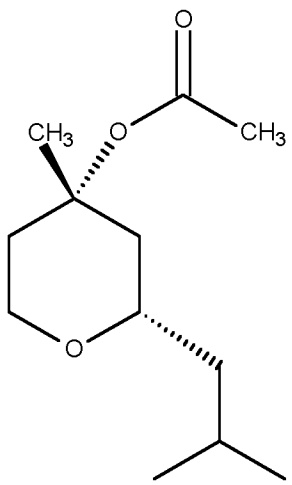
High-cis-Pyranolacetat (> 99 % cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1)): schwertlilienartige Note, eine kräftige, klare bergamotteartige Note, eine linalylacetatartige Note, eine holzige Note sowie eine pfeffer/muskatartige Note.

High-trans-Pyranolacetat (> 98 % trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)-acetat der Formel (I.2)): jasminartige Note, eine lederartige Note und eine kräftige fruchtartige Note.

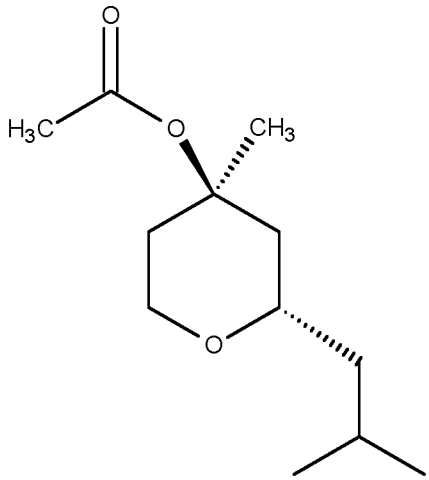
Im Vergleich dazu weist eine Mischung aus 75 % cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und 25 % trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) folgende olfaktorische Eigenschaften auf: blumig, Linalylacetat, Agrumen. Im Hinblick darauf sind sowohl die olfaktorischen Eigenschaften des High-cis-Pyranolacetats als auch des High-trans-Pyranolacetats überraschend.

Patentansprüche

1. Verwendung von isomerenreinem cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) oder von isomerenreinem trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2) oder eines Isomerengemischs aus cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2)



(I.1)



(I.2)

wobei bei Verwendung eines Isomerengemischs

der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis- 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, oder

der Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis- 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt,

als Aromachemikalie.

2. Verwendung nach Anspruch 1 in Mitteln, ausgewählt unter Parfüms, Wasch- und Reinigungsmitteln, kosmetischen Mitteln, Körperpflegemitteln, Hygieneartikeln, Produkten für die Mund- und Zahnhygiene, Duftspendern und Duftstoffen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 von isomerenreinem cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) oder eines Isomerengemischs, wobei der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis- 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, zur Herstellung eines Duftes mit einer floralen, holzigen oder zitrusartigen Note.

4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 von isomerenreinem trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2) oder eines Isomerengemischs, wobei der Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, zur Herstellung eines Duftes mit einer jasminartigen Note, einer lederartigen Note oder einer kräftigen fruchtartigen Note.

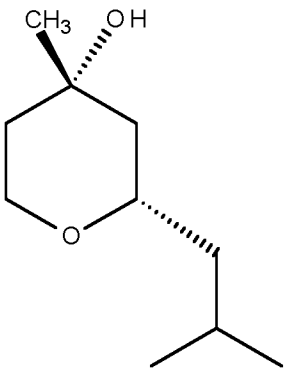
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindung der Formel (I.1) in stereoisomerenreiner Form oder als (2S,4S)- und (2R,4R)-Isomerengemisch eingesetzt wird.

6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindung der Formel (I.2) in stereoisomerenreiner Form oder als (2S,4R)- und (2R,4S)-Isomerengemisch eingesetzt wird.

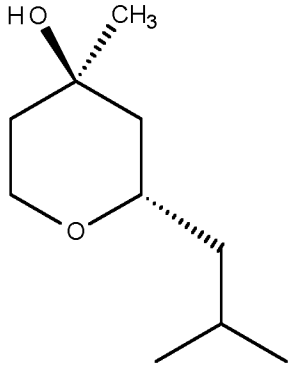
7. Verfahren zur Herstellung von isomerenreinem cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) oder von isomerenreinem trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2) oder eines Isomerengemischs aus (I.1) und (I.2), wobei der Gewichtsanteil von (I.1) oder der Gewichtsanteil von (I.2) in dem Isomerengemisch, bezogen auf das Gesamtgewicht von (I.1) und (I.2), in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt,

bei dem man

i) ein Isomerengemisch aus cis-2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran (II.1) und trans-2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran (II.2)



(II.1)



(II.2)

mit einer Verbindung der Formel $CH_3C(=O)$-X umsetzt, worin X für Cl, Br oder $CH_3C(=O)O$ steht,

ii) gegebenenfalls das in Schritt i) erhaltene Reaktionsgemisch einer Auftrennung unter Erhalt wenigstens einer Fraktion unterzieht, die isomerenreines (I.1) oder isomerenreines (I.2) oder ein Isomerengemisch aus (I.1) und (I.2) enthält, wobei der Gewichtsanteil von (I.1) oder der Gewichtsanteil von (I.2) in dem Isomerengemisch, bezogen auf das Gesamtgewicht von (I.1) und (I.2), in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt.

8. Isomerenreines cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) oder Isomerengemische aus cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)-acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) worin der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis- 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt.

9. Isomerenreines trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) oder Isomerengemische aus cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)-acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) worin der Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis- 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt.

10. Duft- oder Aromastoffzusammensetzung, enthaltend

a) isomerenreines cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.1) oder isomerenreines trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2) oder ein Isomerengemisch aus cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2), wobei der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis- 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)-acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, oder der Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)-acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis- 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt,

b) gegebenenfalls wenigstens eine weitere, von den Verbindungen (I.1) und (I.2) verschiedene Aromachemikalie, und

c) gegebenenfalls wenigstens ein Verdünnungsmittel,

mit der Maßgabe, dass die Zusammensetzung wenigstens eine Komponente b) oder c) enthält.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, enthaltend die Komponente a) in einem Gewichtsanteil von 0,1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

12. Verfahren zum Verleihen und/oder Verstärken eines Geruchs oder Geschmacks eines Produkts mit einer schwertlilienartigen Note, einer bergamotteartigen Note, einer linalylacetatartigen Note, einer holzigen Note oder einer pfeffer/muskat-artigen Note, bei dem das Produkt mit einer organoleptisch wirksamen Menge eines isomerenreinen cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetats der Formel (I.1) oder einem Isomerengemischs, wobei der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, in Kontakt gebracht wird.

13. Verfahren zum Verleihen und/oder Verstärken eines Geruchs oder Geschmacks eines Produkts mit einer jasminartigen Note, einer lederartigen Note oder einer kräftigen fruchtartigen Note, bei dem das Produkt mit einer organoleptisch wirksamen Menge eines isomerenreinen trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetats der Formel (I.1) oder einem Isomerengemischs, wobei der Gewichtsanteil von trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) bezogen auf das Gesamtgewicht von cis- 2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, in Kontakt gebracht wird.

14. Parfümiertes oder aromatisiertes Produkt, umfassend eine organoleptisch wirksame Menge an isomerenreinem cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)-acetat der Formel (I.1) oder an isomerenreinem trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat der Formel (I.2) oder eines Isomerengemischs aus cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2), wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert, oder umfassend eine organoleptisch wirksame Menge einer Duft- oder Aromastoffzusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 10 oder 11 definiert.

15. Produkt nach Anspruch 14, ausgewählt unter Duftspendern und Duftstoffen Parfüms, Wasch- und Reinigungsmitteln, kosmetischen Mitteln, Körperpflegemitteln, Hygieneartikeln, Produkten für die Mund- und Zahnhygiene, Duftspendern, Duftstoffen, pharmazeutischen Mitteln und Pflanzenschutzmitteln.

16. Verwendung von isomerenreinem cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)-acetat der Formel (I.1) oder eines Isomerengemischs, wobei der Gewichtsanteil von cis-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1), bezogen auf das Gesamtgewicht von cis-2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.1) und trans-(2-Isobutyl-4-methyl-tetrahydropyran-4-yl)acetat (I.2) in einem Bereich von 90 Gew.-% bis weniger als 100 Gew.-% liegt, zum teilweisen oder vollständigen Ersatz von Linalylacetat in einer Linalylacetat enthaltenden Duft- oder Aromastoffzusammensetzung oder in einem mit Linalylacetat parfümierten oder aromatisierten Produkt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/072083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11B9/00 C07D309/12 A23L1/226
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)
C11B C07D A23L

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 0 383 446 A2 (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC [US]) 22 August 1990 (1990-08-22) cited in the application	1-11, 14-16
A	example IX	12,13

☐ 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	Date of mailing of the international search report
8 October 2015	15/10/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Saunders, Thomas

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/072083

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0383446 A2	22-08-1990	CA 2007940 A1	09-08-1990
		DE 69019019 D1	08-06-1995
		DE 69019019 T2	05-10-1995
		EP 0383446 A2	22-08-1990
		US 4963285 A	16-10-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/072083

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C11B9/00 C07D309/12 A23L1/226
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C11B C07D A23L

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 0 383 446 A2 (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC [US]) 22. August 1990 (1990-08-22) in der Anmeldung erwähnt	1-11, 14-16
A	Beispiel IX	12,13

☐ 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
8. Oktober 2015	15/10/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Saunders, Thomas

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/072083

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0383446 A2	22-08-1990	CA 2007940 A1	09-08-1990
		DE 69019019 D1	08-06-1995
		DE 69019019 T2	05-10-1995
		EP 0383446 A2	22-08-1990
		US 4963285 A	16-10-1990