(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
13. Februar 2025 (13.02.2025)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2025/031576 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 49/21 (2006.01) *C11B 9/00* (2006.01)
C07C 49/255 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2023/071904

(22) Internationales Anmeldedatum:
08. August 2023 (08.08.2023)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

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

(72) Erfinder: **KRAFT, Philip**; Pollmannsgrund 3a, 37603 Holzminden (DE). **MANSFELD, Marc**; Hohe Feldstraße 3, 37647 Polle (DE). **DÜKER, Carolin**; Wachlange 33, 37671 Höxter (DE).

(74) Anwalt: **EISENFÜHR SPEISER PATENTANWÄLTE RECHTSANWÄLTE PARTGMBB**; Postfach 31 02 60, 80102 München (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

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

(54) **Title:** NEW PERFUMES AND USES THEREOF

(54) **Bezeichnung:** NEUE RIECHSTOFFE UND DEREN VERWENDUNGEN

(57) **Abstract:** The present invention relates to new 4-(3',8',8'-trimethyl-2',3',4',7',8',8a'-hexahydro-1H-3a',7'-methanoazulen-6'-yl)butan-2-one, optionally methoxy-substituted at positions C-1 and C-3, of formula (I) as defined herein, and to the use thereof as ambergris-like perfumes. In particular, the present invention relates to the use of compounds (1), (2) and (3) as perfumes and as fixatives, and to the use thereof in perfume compositions in combination with other perfumes. The present invention also relates to a method for perfuming a product with the compounds according to the invention and to a corresponding perfumed product.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft neue, optional an Position C-1 und C-3 Methoxy-substituierte 4-(3',8',8'-Trimethyl-2',3',4',7',8',8a'-hexahydro-1H-3a',7'-methanoazulen-6'-yl)butan-2-one der Formel (I) wie hierin definiert und deren Verwendung als ambraartige Riechstoffe. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der Verbindungen (1), (2) und (3) als Riechstoffe und als Fixateure sowie deren Einsatz in Riechstoffzusammensetzungen in Kombination mit anderen Riechstoffen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Parfümieren eines Produkts mit den erfindungsgemäßen Verbindungen und ein entsprechendes parfümiertes Produkt.

WO 2025/031576 A1

München, 8. August 2023
Unser Zeichen: SM 6787-01WO SOE/MCL

Anmelder: Symrise AG
Amtsaktenzeichen: Neuanmeldung

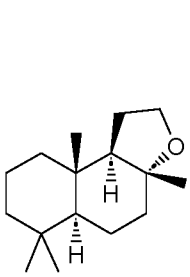
Symrise AG
Mühlenfeldstraße 1, 37603 Holzminden,

Neue Riechstoffe und deren Verwendungen

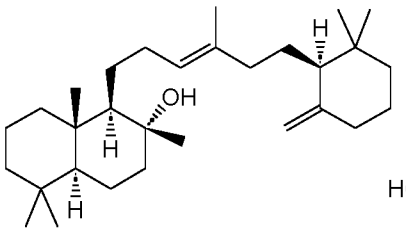
Die vorliegende Erfindung betrifft neue, optional an Position C-1 und C-3 Methoxy-substituierte 4-(3‘,8‘,8‘-Trimethyl-2‘,3‘,4‘,7‘,8‘,8a‘-hexahydro-1*H*-3a‘,7‘-methanoazulen-6‘-yl)butan-2-one der Formel (I) wie hierin definiert und deren Verwendung als ambraartige Riechstoffe. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der Verbindungen (1), (2) und (3) als Riechstoffe und als Fixateure sowie deren Einsatz in Riechstoffzusammensetzungen in Kombination mit anderen Riechstoffen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Parfümieren eines Produkts mit den erfindungsgemäßen Verbindungen und ein entsprechendes parfümiertes Produkt.

‘Graue Ambra’ oder ‘Ambergris’ vom Französischen “*ambre gris*” war schon um Eintausend vor Christi Geburt bei den Küstenbewohnern am Indischen Ozean wegen ihres außergewöhnlichen Geruchs, ihrer großen Seltenheit und ihrer vermeintlich aphrodisierenden Eigenschaften hoch begehrt und wurde gegen ihr Gegengewicht in Gold aufgewogen (G. Ohloff, Irdische Düfte – Himmlische Lust – Eine Kulturgeschichte der Duftstoffe, Birkhäuser Verlag, Basel/Boston/Berlin, 1992, S. 137–139). Die ersten Belege für die Verwendung von Ambra in der Parfümerie stammen von Ibn Chordadhbeh (* um 820; † um 912), einem Geographen und Verwaltungsbeamten aus Dschibal im westlichen Persien. Bereits im neunten Jahrhundert brachten arabische Seeleute Ambra aus dem Nahen und Fernen Osten, Nordafrika und Indien nach Europa (G. Ohloff, ‚The Fragrance of Ambergris‘, in E. T. Theimer, Fragrance Chemistry – The Science of the Sense of Smell, Academic Press, Orlando, 1982, S. 535–573). Die hell- bis dunkelgraue, wachsartige Substanz ist ein pathologisches Stoffwechselprodukt des Pottwals *(Physeter macrocephalus* L.), das sich nach

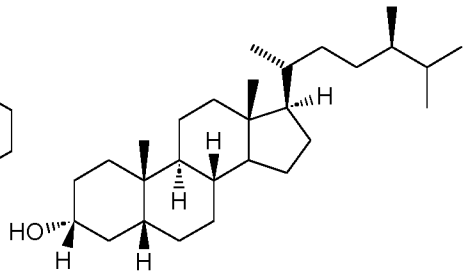
mechanischer Verletzung des Verdauungstraktes durch scharfkantige Gegenstände als eine Art Wundschorf bildet und später in Klumpen von 15–150 kg ausgeschieden wird. Durch oxidative Alterungsprozesse im Meer unter Einwirkung von Sonnenlicht entfaltet es über Jahre einen typischen exotisch-marinen, trocken-holzig-tabakartigen Geruch von hoher Substantivität und fixierende Haftkraft. Dieser hochkomplexe Geruch hat Aspekte von: 1. Nassem moosigen Waldboden. 2. Getrockneten Tabakblättern. 3. Balsamisch-cremigem Sandelholz. 4. Warm-animalischem Alderholz. 5. Seetang und Meerwasser. 6. Fäkalien (G. Ohloff, ‚Chemie der Geruchs- und Geschmackstoffe', in A. Davison, M.J.S. Dewar, K. Hafner, E. Heilbronner, U. Hofmann, K. Niedenzu, K. Schäfer, G. Wittig (Hgg.),, F. Boschke (Schriftl.), Fortschritte der *chemischen* Forschung, Springer Verlag, Heidelberg, 1969, Bd. 12 Heft 2, S. 185).



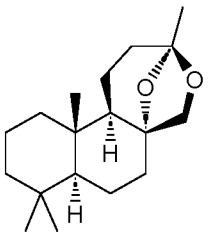
Ambroxid



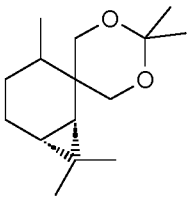
(–)-Ambrein



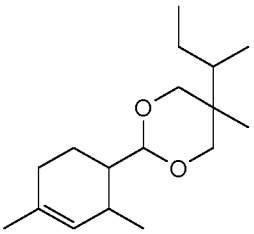
(+)-*epi*-Coprosterin



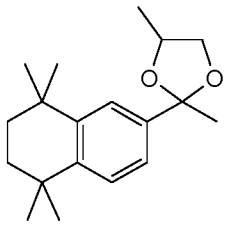
Amberketal



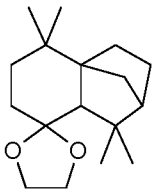
Spirambren



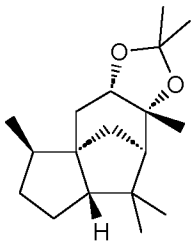
Karanal



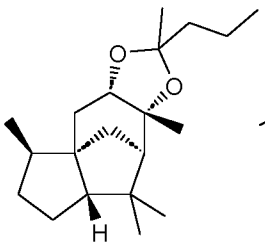
Okoumal



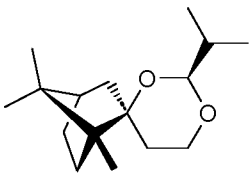
Ysamber K



Ambrocenid



Ambrostar



Belambre

Dieses spezielle holzig-trockene, warm-balsamische und marin-tabakartige Ambra-Profil von cremig-animalischer Tonalität und hoher Originalität, das die natürlichen Ambra zu dem kostbarsten Riechstoff in der Parfümerie machte, findet sich in perfekter Balance im Ambroxid (alternative Handelsnamen: Ambrox, Amboxan, Ambrofix, Ambermore, Cetalor) wieder, dem natürlichen riechenden Prinzip des Ambergris, in dem es nur zu <0.3% als Spurenbestandteil vorkommt. Ambroxid ist seit den 1950er Jahre semisynthetisch aus Sclareol, einem Inhaltsstoff des Muskatellersalbeis zugänglich, mittlerweile auch biotechnologisch und über Cyclisierung vermittels Squalen-Hopen-Cyclase (G. Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft, F. Grau, Scent and Chemistry – The Molecular World of Odors, Wiley-VCH, Weinheim, 2022, p. 243). Die hervorragenden fixativen Eigenschaften des natürlichen Ambras erklären sich aus seinem Gehalt an (+)-*epi*-Coprosterin (20–40%) und (–)-Ambrein (25-45%), wobei aus letzterem auch das Ambroxid in der Natur gebildet wird. Wenn heute noch natürliche Ambra oder daraus isoliertes (–)-Ambrein eingesetzt wird und dies ist nur noch in einer sehr kleinen Zahl von Nischen-Düften der Fall, so einzig aufgrund dieser fixativen Eigenschaften. Wegen des geringen Gehalts an natürlichem Ambroxid und auch wegen hygienischer Bedenken sowie dem Preis, spielt natürliche Ambra in der kommerziellen Feinparfümerie keine Rolle mehr, da die Konsumenten an viel höhere Dosierungen von Ambroxid aus semisynthetischen Quellen gewöhnt sind. Ambroxid hat daher mittlerweile seine Exklusivität verloren, was auch an dem Preisverfall von > 1200 €/kg in den 1980er Jahren zu heute unter 200 €/kg in den 2020er Jahren zu erkennen ist.

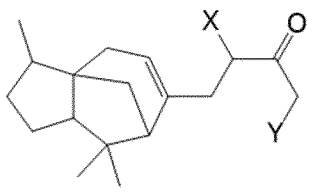
Neben dem typischen Ambra-Geruchsprofil des Ambroxids spielten aber gerade in letzter Zeit Ketale eine große Rolle, die ambraartige Noten besitzen, die in der Geruchsrichtung zwischen Ambra und Alderholz (pilzinfiziertes Holz der Spezies *Aquilaria malaccensis*, *Aquilaria crassna*, *Aquilaria microcarpa* oder *Aquilaria filaria*) liegen, also eher metallisch-mineralisch statt tabakartig-balsamisch marin und vor allem sehr viel trockener in ihrem Holzcharakter und statt moosig-warm im Angeruch eine bisweilen fast als stechend empfundene scharfe animalische Süße. Das erste dieser ambraartigen Ketale war das Ambraketal oder Jegers Ketal, nach seinem Erfinder dem ETH-Professor Oskar Jeger, der es 1952 bei Abbaustudien vom Manool aus *Halocarpus biformis* (Hook.) Quinn entdeckte. Von einigen Menschen als sehr intensiv empfunden, zeigt es jedoch eine hohe Anosmierate, ist also für viele andere geruchslos. Weitere ambraartige Ketale sind Spirambren (1986) mit zusätzlichen würzig-aldehydigen Akzenten, Karanal (1987) mit kerzenwaxartigen Nuancen und Anklängen an heißen Teer, sowie Okoumal (1992) und Ysamber K (1993). Mit Ausnahme von Ysamber K als Ethylenglykol-Ketal sind diese hochsubstituierten Ketale nicht bioabbaubar und Karanal war sogar der erste Riechstoff, der wegen seiner hohen

Persistenz und sehr großen Bioakkumulation (vPvB, Artikel 57e) von der ECHA (Europäische Chemikalien Agentur) als besonders besorgniserregender Stoff (SVHC-Substances of very high concern) eingestuft wurde. Ab dem 27. August 2023 darf Karanal in der EU nicht mehr verwendet werden. Es besteht daher großer Bedarf an neuartigen ambaraartigen Riechstoffen ohne Ketalfunktion aber mit ähnlichen ambaraartige Geruchseigenschaften wie diese Ambraketale, um den Trend um diese trocken-holzigen, mineralisch-metallischen ambraartigen Noten zu bedienen, der seit „1 Million“ (2008) und „Invictus“ (2013) die maskuline Parfümerie beherrscht.

Dieser Trend wurde von hochpotenten Ambrakörpern wie Ambrocenid initiiert (W. Pickenhagen, D. Schatkowski, für Dragoco, Eur. Pat. Appl. EP 857,723 A1, 12.08.1998), das zwar selbst auch ein Ketal und nicht bioabbaubar ist, aber doch so intensiv ist, das die Umweltbelastung relativ klein ist. Sein Erfolg und seine nachhaltige Synthese aus Cedren führte in der Industrie zu einer Welle neuer hochintensiver Ambrakörper, wie etwa Ambrostar (E. Dilk, M. Eh, H. Surburg, US 2012/0077722 A1, 28.09.2011), das substantivere und besser fixierende 2-Pentanon-Derivat des Ambrocenids, und Belambre aus Campher (J. A. Bajgrowicz, EP761664 A1). Diese „high-impact“ Ambraketale reduzierten die Umweltexposition und im Fall von Ambrostar brachten sie auch verbesserte fixative Eigenschaften in den Anwendungsformen, aber es sind nach wie vor Ketale mit all ihren Problemeigenschaften, insbesondere der Bioakkumulation.

Es war daher eine Aufgabe der vorliegenden Verbindung, neue ambraartige Riechstoffe bereitzustellen, die einen ambraartigen Geruch sowie fixative Eigenschaften besitzen und im Gegensatz zu den bisherigen Riechstoffen dieser Geruchsfamilie keine Ketale sind.

Überraschenderweise wurde nun eine engumgrenzte Familie von optional an den C-1 oder C-3 Methoxy-substituierten 2-Butanonen, der allgemeinen Formel (I),

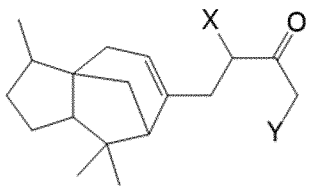


(I),

wobei X und Y = H oder –OMe, und
X = H wenn Y = –OMe, und
Y = H wenn X = –OMe oder
X = Y = H ist,

gefunden, die die interessanten und sehr typischen ambraartige Gerüche der zuvor erwähnten Ambraketale besitzen und sehr gute fixative Eigenschaften besitzen, ohne selber Ketale zu sein. Der Substituent in Position C-4 leitet sich vom erneuerbaren Sesquiterpen Cedren ab.

Die oben definierte Aufgabe wird daher gelöst durch eine Verbindung oder eine Mischung von Verbindungen der Formel (I) einschließlich sämtlicher Stereoisomere,



(I),

wobei X und Y = H oder –OMe, und

X = H wenn Y = –OMe, und

Y = H wenn X = –OMe oder

X = Y = H ist.

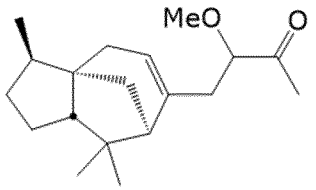
Die Verbindungen der Formel (I) stellen ambraartige Riechstoffe dar, die zusätzlich in der Lage sind, Ambranoten anderer Riechstoffe zu fixieren, d.h. ihre Haftung zu verlängern sowie zu modifizieren. Die Verbindungen lassen sich daher vorteilhaft in einer Reihe von Riechstoffmischungen integrieren und eignen sich für eine breite Anwendung in verschiedenen Produkten. Zudem sind die Verbindungen durch die Sauerstoff-Subsituenten polarer, so dass sie eine geringe Bioakkumulation zeigen.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer Verbindung oder Mischung von Verbindungen wie oben definiert als Riechstoff, insbesondere als ambraartiger Riechstoff und/oder zum Verstärken und/oder Modifizieren einer ambraartigen und/oder Adlerholz-Note anderer Riechstoffe und/oder als Fixateur, insbesondere zur Verlängerung der Haftung einer ambraartigen und/oder Adlerholz-Note anderer Riechstoffe.

Im Kontext der vorliegenden Erfindung sind ambraartige Riechstoffe solche Riechstoffe, die in der Geruchsrichtung zwischen Ambra und Alderholz (pilzinfiziertes Holz der Spezies *Aquilaria malaccensis*, *Aquilaria crassna*, *Aquilaria microcarpa* oder *Aquilaria filaria*) liegen. Im Vergleich zu Ambra sind sie eher metallisch-mineralisch statt tabakartig-balsamisch marin und vor allem sehr viel trockener in ihrem Holzcharakter und statt moosig-warm im Angeruch haben sie oftmals eine fast als stechend empfundene scharfe animalische Süße.

Unter einem Fixateur ist im Kontext der vorliegenden Erfindung eine Substanz zu verstehen, die in der Lage ist, die Haftung von Geruchsnoten anderer Riechstoffe zu verlängern, d.h. einen länger anhaltenden Duft bei einem Produkt zu gewährleisten.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung einer Verbindung wie oben beschrieben, wobei Verbindung (1)

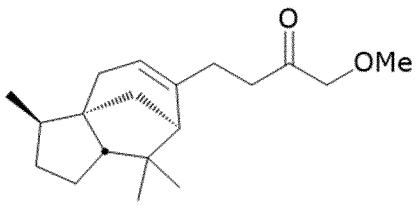


(1)

verwendet wird, um eine ambraartige und/oder Adlerholz-Note zu vermitteln, zu verstärken, zu modifizieren und/oder zu fixieren.

Eine Adlerholznote ist im Vergleich zu einer Ambranote deutlich animalischer und balsamisch-süßer in ihrem Holzcharakter. Neben der manchmal als stechend empfundenen scharfe animalische Süße, zeichnet sie sich durch ergänzende würzig-bittere Facetten aus.

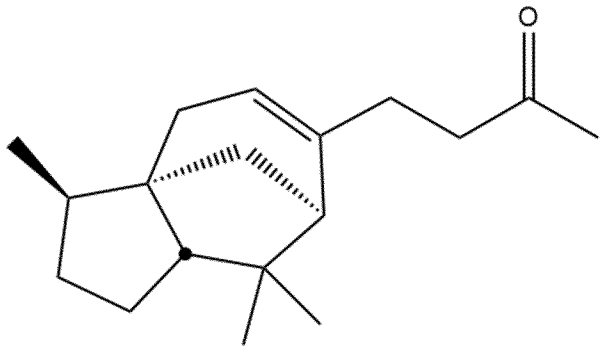
Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung einer Verbindung wie oben beschrieben, wobei Verbindung (2)



(2)

verwendet wird, um eine holzige, ambraartige, Adlerholz-, pfefferige und/oder grüne Note zu vermitteln, zu verstärken, zu modifizieren und/oder zu fixieren.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer Verbindung wie oben beschrieben, wobei Verbindung (3)



(3)

verwendet wird, um eine holzige, ambraartige oder Adlerholz-, pfefferige und/oder grüne Note zu vermitteln, zu verstärken, zu modifizieren und/oder zu fixieren.

Neben dem trocken-holzigen ambra- und adlerholzartigen Hauptcharakter und den fixativen Eigenschaften, die allen Vertretern gemein ist, vermitteln, verstärken oder modifizieren die Verbindungen (1)–(3) noch zusätzliche unterschiedliche Nebennoten. Die Verbindung (1) unterstreicht dunkle süße, warm animalische und tabakartige Akzente, so daß sie besondes gut mit balsamisch-cremigem Sandelholzriechstoffen harmonisiert, während die

Verbindung (2) eher moschusartig vibriert, erogen und sauber wirkt, wodurch sie frische, hesperidisch-citrische Noten hervorhebt, was durch den grün-moosigen Einschlag noch verstärkt wirkt. Die Verbindung (3) wiederum unterstreicht weiche warm-würzige Duftbausteine durch ihren transparenten Weihrauch- und Pfeffer-Charakter und harmoniert so besonders gut mit säuerlich fruchtigen Duftbausteinen.

Gemäß eines weiteren Aspektes, betrifft die vorliegende Erfindung eine Riechstoffzusammensetzung umfassend oder bestehend aus einer Verbindung oder Mischung von Verbindungen wie oben definiert, insbesondere umfassend Verbindung (1), Verbindung (2) und/oder Verbindung (3), und einen oder mehrere weitere Riechstoff(e).

Eine erfindungsgemäße Riechstoffzusammensetzung kann jede der Verbindungen (1) bis (3) allein oder zwei der Verbindungen (1) bis (3) oder alle Verbindungen (1) bis (3) in Kombination enthalten.

Die Anwesenheit der Verbindungen (1), (2) und/oder (3) wirkt sich vorteilhaft auf Riechstoffzusammensetzungen aus, wie den Anwendungsbeispielen weiter unten zu entnehmen ist. Insbesondere die Kombination mit Ambra- oder Adlerholz-Riechstoffen bringt vorteilhafte Effekte mit sich.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung daher eine Riechstoffzusammensetzung wie oben beschrieben umfassend oder bestehend aus Verbindung (1), Verbindung (2) und/oder Verbindung (3) und mindestens einen Ambra- oder Adlerholz-Riechstoff.

Besonders bevorzugt ist die Kombination von einer der Verbindungen (1), (2) oder (3) mit Ambrocenid und/oder Ambrostar.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Riechstoffzusammensetzung wie oben beschrieben, machen die Verbindungen (1), (2) und/oder (3) jeweils 0,001 bis 10 Gew.-% der Riechstoffzusammensetzung aus, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%.

Weiterhin bevorzugt ist eine Riechstoffzusammensetzung wie oben beschrieben, wobei der oder die Ambra-Riechstoff(e) und/oder Adlerholz-Riechstoff(e) ausgewählt ist bzw. sind aus der Gruppe bestehend aus den stereoisomeren 2,2,5,8,8,9a-Hexamethyloctahydro-4*H*-4a,9-methanoazuleno[5,6-*d*][1,3]dioxole, 2,5,8,8,9a-Pentamethyl-2-propyloctahydro-4*H*-4a,9-methanoazuleno[5,6-*d*][1,3]dioxole, 2,5,8,8,9a-Pentamethyl-2-(prop-1-en-1-yl)octahydro-4*H*-4a,9-methanoazuleno[5,6-*d*][1,3]dioxole, 2-(Methoxymethyl)-2,5,8,8,9a-pentamethyloctahydro-4*H*-4a,9-methanoazuleno[5,6-*d*][1,3]dioxole, 2,4-Dimethyl-2-

(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-1,3-dioxolane, 2',2',3,7,7-Pentamethylspiro[bicyclo[4.1.0]heptane-2,5'-[1,3]dioxane], 2'-Isopropyl-1,7,7-trimethylspiro[bicyclo[2.2.1]heptane-2,4'-[1,3]dioxane], 1-(2',2',6'-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol, 2-Methyl-5-(5',5',6'-trimethylbicyclo[2.2.1hept-2'-yl)cyclohexanone, Decahydro-2,2,6,6,7,8,8-heptamethyl-2*H*-indeno[4,5-*b*]furane, 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5*H*)-indanone, 1a,3,3,4,6,6-Hexamethyl-1a,2,3,4,5,6,7,7a-octahydronaphtho[2,3-*b*]oxirene, 7,7,8,9,9-Pentamethyl-4,4a,5,6,7,8,9,9b-octahydroindeno[4,5-*d*][1,3]dioxine, 7,7,8,9,9-Pentamethyl-6,6a,7,8,9,9a-hexahydro-5*H*-cyclopenta[*h*]quinazoline, 7,7,8,9,9-pentamethyl-6,7,8,9-tetrahydro-5*H*-cyclopenta[h]quinazoline, 2,6,6,7,8,8-Hexamethyldecahydro-2*H*-indeno[4,5-*b*]furane, 2,2,6,6,7,8,8-Heptamethyldecahydro-2*H*-indeno[4,5-*b*]furane, 2,2,7,7,8,9,9-Heptamethyldecahydroindeno[4,3a-*b*]furane, 7-Methoxy-1,1,5,5-tetramethyl-1,3,4,5,6,7-hexahydro-2*H*-2,4a-methanonaphthalene, 5,5-Dimethyl-2-propylhexahydro-2*H*-2,4a-methanonaphthalen-1(5*H*)-one, 2,2,9,11-Tetramethylspiro[5.5]undec-8-en-1-yl acetat, 3,8,8,11a-Tetramethyldodecahydro-5*H*-3,5a-epoxynapht[2,1-C]oxepine, 3a,6,6,9a-Tetramethyl-1,2,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahydronaphtho[2,1-*b*]furane und 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-*b*]furane sowie den Reaktionsprodukten aus der säurekatralysierten Cyclisierung von 1-(1',6'-Dimethyl-4'-(4''-methylpent-3''-en-1''-yl)cyclohex-3'-en-1'-yl)ethan-1-on.

Gemäß eines weiteren Aspektes betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Parfümieren eines Produkts umfassend die Schritte:

(i) Bereitstellen einer Verbindung oder Mischung von Verbindungen der Formel (I) wie oben definiert oder einer Riechstoffzusammensetzung wie oben definiert, und

(ii) Hinzufügen der Verbindung oder der Mischung von Verbindungen oder der Riechstoffzusammensetzung zu dem zu parfümierenden Produkt, vorzugsweise in einer sensorisch effektiven Menge, insbesondere in einer Menge, die ausreichend ist, um eine olfaktorische Note zu vermitteln, zu verstärken und/oder zu modifizieren.

Eine „sensorisch effektive Menge“ ist eine Menge, in der die Verbindung bzw. Mischung von Verbindungen oder die Riechstoffzusammensetzung in dem parfümierten Produkt von einem Verbraucher wahrgenommen werden kann im Vergleich zu einem Produkt, welches keine entsprechende Verbindung, Mischung von Verbindungen oder Riechstoffzusammensetzung enthält.

Bevorzugt ist ein Verfahren wie oben beschrieben, wobei in Schritt (ii) Verbindung (1) zu dem zu parfümierenden Produkt hinzugefügt wird, um eine ambraartige und/oder Adlerholz-Note zu vermitteln, zu verstärken, zu modifizieren und/oder zu fixieren und/oder wobei Verbindung (2) zu dem zu parfümierenden Produkt hinzugefügt wird, um eine holzige, ambraartige, Adlerholz-, pfefferige und/oder grüne Note zu vermitteln, zu verstärken, zu modifizieren und/oder zu fixieren und/oder wobei in Schritt (ii) Verbindung (3) zu dem zu parfümierenden Produkt hinzugefügt wird, um eine holzige, ambraartige, Adlerholz-, pfefferige und/oder grüne Note zu vermitteln, zu verstärken, zu modifizieren und/oder zu fixieren.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein parfümiertes Produkt umfassend eine Verbindung oder Mischung von Verbindungen wie oben definiert oder eine Riechstoffzusammensetzung wie oben beschrieben.

Eine erfindungsgemäße Riechstoffzusammensetzung eignet sich vorteilhafterweise für eine breite Anwendung in verschiedensten Produkten.

Bevorzugt ist das parfümierte Produkt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Waschmitteln und Reinigungsmitteln, Hygiene- und Pflegeprodukten, bevorzugt im Bereich Körper- und Haarpflege, Kosmetik und Haushalt, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Parfümextrakten, Eau de Parfums, Eau de Toilettes, Aftershavelotionen, Eau de Colognes, Pre-Shaveprodukten, parfümierten Feuchttüchern, sauren, alkalischen oder neutralen Detergenzien, Textilfreshener, Bügelhilfen, flüssigen Waschmitteln, pulverförmigen Waschmitteln, Wäschebehandlungsmittel, Weichspüler, Waschseifen, Waschmitteltabs, Desinfektionsmitteln, Oberflächendesinfektionsmitteln, Lufterfrischern, Aerosolsprays, Wachsen und Lacken, Körperpflegeprodukten, Handcremes und -lotionen, Fußcremes und -lotionen, Enthaarungscremes und -lotionen, Aftershavecremes und -lotionen, Bräunungscremes und -lotionen, Haarpflegeprodukten, Deodorants, Antitranspirantien, dekorativen kosmetischen Produkten, Kerzen, Lampenölen, Räucherstäbchen, Insektiziden, Abwehrmitteln und Treibmitteln.

Bereits geringe Mengen an der erfindungsgemäßen Riechstoffzusammensetzung in einem Produkt sind ausreichend, um einen angenehmen, langanhaltenden Duft zu gewährleisten.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Produkts liegt die Gesamtmenge der Riechstoffzusammensetzung in einem Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Produkts.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand einiger Beispiele näher beschrieben.

Beispiel 1: Herstellung von 1-Methoxy- und 3-Methoxy-4-(3',8',8'-trimethyl-2',3',4',7',8',8a'-hexahydro-1'*H*-3a',7'-methanoazulen-6'-yl)butan-2-one durch Claisen-Umlagerung

Synthese des 1,2,2-Trimethoxypropans

In einer 1-Liter-Dreihalskolben-Rührapparatur mit Magnetrührer, Thermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden bei Raumtemperatur 157 g (4.91 mol) Methanol, 600 mg (6.12 mmol) Schwefelsäure und 190 g (1.79 mol) Trimethylorthoformiat vorgelegt. Innerhalb von 30 min wurden 150 g (1.70 mol) 1-Methoxypropan-2-on zugetropft, wobei die Temperatur auf 50 °C anstieg. Anschließend wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt (52 °C). Die Heizung wurde entfernt, der Ansatz bei Raumtemperatur mit 3.50 g (33.7 mmol) Natriumcarbonat versetzt und anschließend an einer 30-cm-Füllkörperkolonne mit Raschigringen und Kolonnenkopf unter Vakuum fraktioniert destilliert. Ausbeute: 204 g (89%) 1,2,2-Trimethoxypropan (GC-Reinheit: 96 %) als farblose klare Flüssigkeit.

GC-IR (GC-Reinheit 96%): $\tilde{\nu}$ = 2994/2945/2838 (m), 1464 (w), 1381 (w), 1255 (w), 1136 (s), 1066 (m), 850 (w).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.41 (s, 6 H, 2-MeO_2), 3.37 (s, 3 H, 1-MeO), 3.23 (s, 1-H_2), 1.35 (s, 3 H, 3-H_3) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 100.0 (s, C-2), 74.1 (t, C-1), 59.3 (q,1-MeO), 48.2/48.2 (2q, 2-MeO_2), 20.1 (q, C-3) ppm.

GC-MS (70eV): *m/z* (%) = 41 (25), 43 (60), 45 (15), 47 (12), 53 (1), 57 (7), 71 (45), 89 (100), 103 (47), 119 (6).

Eliminierung einer Methoxygruppe zum entsprechenden Enolether

In einer 250-ml-Destillationsapparatur mit Thermometer, Magnetrührer, Kolonne (10 cm Raschig- Ringe) und Kolonnenkopf wurden 82.0 g (0.61 mol) des zuvor synthetisierten 1,2,2-Trimethoxypropans, 1.00 g (12.6 mmol) Pyridin und 400 mg (4.08 mmol) 85%ige Phosphorsäure vorgelegt und unter Normaldruck erhitzt. Das Gemisch begann bei 119 °C zu sieden. Bei einem Rücklaufverhältnis von R:D = 25:1, einer Sumpftemperatur von 120–150 °C und einer Kopftemperatur von 104–108 °C wurden 43.7 g Destillat erhalten (GC-

Reinheit: 88 %. Zusammensetzung: 41 % (*E*)-1,2-Dimethoxyprop-1-en, 17 % (*Z*)-1,2-Dimethoxyprop-1-en, 30 % 2,3-Dimethoxyprop-1-en).

GC-IR (GC-Reinheit 88%): $\tilde{\nu}$ = 2998/2941/2839 (m), 1668 (w), 1625 (w), 1460 (w), 1220 (s), 1136 (s), 1082 (m).

(*E*)-1,2-Dimethoxyprop-1-en:

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.97 (d, *J* = 1.0 Hz, 3 H, 3-H_3), 3.16 (s, 3 H, 2-MeO), 3.19 (s, 3 H, 1-MeO), 5.57 (q, *J* = 1.0 Hz, 1 H 1-H).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 14.1 (q, C-3), 54.8 (q, 2'-MeO), 59.8 (q, 1'-MeO), 127.1 (d, C-1), 144.9 (s, C-2).

GC-MS (70eV): *m/z* (%) = 27 (8), 39 (9), 43 (48), 59 (100), 87 (84), 102 (90), 103 (5).

(*Z*)-1,2-Dimethoxyprop-1-en:

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.52 (d, *J* = 1.0 Hz, 3 H 3-H_3), 3.14 (s, 3 H, 1-MeO), 3.62 (s, 3 H, 2-MeO), 5.08 (q, *J* = 1.0 Hz, 1 H, 1-H).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 15.9 (q, C-3), 57.5 (q, 2'-MeO), 59.5 (q, 1'-MeO), 129.1 (d, C-1), 137.0 (s, C-2).

GC-MS (70eV): *m/z* (%) = 29 (32), 43 (53), 59 (99), 87 (95), 102 (100), 103 (5).

2,3-Dimethoxyprop-1-en:

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 3.13 (*s*, 3 H, 3-MeO), 3.20 (*s*, 3 H, 2-MeO), 3.81 (*d*, *J* = 1.0 Hz, 2 H, 3-H_2), 3.96 (*d*, *J* = 2.0 Hz, 1 H, 1-H_b), 4.26 (*dt*, *J* = 2.0, 1.0 Hz, 1 H, 1-H_a).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 54.4 (q, 2'-MeO), 58.0 (q, 3'-MeO), 72.8 (t, C-3), 82.1 (t, C-1), 161.0 (s, C-2).

GC-MS (70eV): *m/z* (%) = 29 (19), 42 (38), 45 (38), 59 (13), 72 (100), 102 (9).

Herstellung von 5-((1',2'-Dimethoxypropan-2'-yl)oxy)-3,8,8-trimethyl-6-methylenoctahydro-1*H*-3a,7-methanoazulen

In einer 25-ml-Dreihalskolbenrührapparatur mit Magnetrührer, Thermometer und Rückflusskühler wurden 2.00 g (9.09 mmol) 3,8,8-Trimethyl-6-methyleneoctahydro-1*H*-3a,7-methanoazulen-5-ol, 8.00 g (78.4 mmol) einer Mischung aus 65%igem (*E/Z*)-1,2-Dimethoxyprop-1-en, 35%igem 2,3-Dimethoxyprop-1-en und 420 mg (7.00 mmol) Essigsäure unter Stickstoffatmosphäre 16 h bei 90 °C gerührt. Daraufhin wurde die Heizung entfernt

und der Ansatz bei Raumtemperatur unter Rühren mit 20 ml Methyl–*tert.*–butylether verdünnt. Es wurde zweimal mit je 20 ml 5-%iger Sodalösung gewaschen und dann eingeengt. Der Rückstand wurde in der Wärme mit 10 ml Hexan versetzt und dann 3 h bei 5 °C auskristallisieren gelassen. Der so erhaltene Rückstand wurde abfiltriert und die Mutterlauge eingeengt, wobei 2.00 g Rohprodukt erhalten wurden (GC-Reinheit: 48%, 33% Rohausbeute). Nach Säulenchromatographie (Büchi PrepChrom C-700, 80 g Kieselgel 60, Eluent: Laufmittel Hexan/Essigester = 99:1→95:5, 71 min, 20 ml/min bei 20 ml je Fraktion, DC: R_f = 0.44 (SiO_2 60, Hexan/Essigester = 10:1) wurden 640 mg (22%) der Titelverbindung erhalten (GC-Reinheit: 99%).

Ersteluierende Komponente: GC-IR (GC 34 %, Thermo Nicolet 6700): $\tilde{\nu}$ = 2949 (s) 1643 (w), 1463 (w), 1384 (w), 1131 (m), 1050 (m).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 0.83 – 0.88 (m, 3 H, 1'-Me), 0.92 – 1.00 (m, 6 H, 8'-Me_2), 1.23 – 1.37 (m, 3 H, 2'-, 4'-, 9'-H_b), 1.37 – 1.50 (m, 4 H, 3-Me, 1'-H_b), 1.51 – 1.64 (m, 1 H, 1'-H_a), 1.68 – 1.80 (m, 2 H, 3'-H, 9'-H_a), 1.80 – 1.91 (m, 2 H, 8a'-H, 2'-H_a), 1.91 – 2.07 (m, 1 H, 4'-H_a), 2.34 (d, *J* = 4.5 Hz, 1 H, 7'-H), 3.33 (s, 3 H, 2-MeO), 3.34 – 3.39 (m, 4 H, 1-MeO, 1-H_b), 3.49 (d, *J* = 10.0 Hz, 1 H, 1-H_a), 4.46 – 4.61 (m, 1 H, 5'-H), 4.68 – 4.77 (m, 1 H, H_bC=C-6', *exo*-Methylen), 5.04 (t, *J* = 2.5 Hz, 1 H, H_aC=C-6', exo-Methylen).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 15.4 (q, 3'-Me), 21.9 (q, C-3), 25.9 (t, C-1'), 26.1 / 26.8 (2q, 8'-Me), 36.9 (t, C-2'), 41.7 (d, C-3'), 42.1 (s, C-8'), 43.7 (t, C-4'), 45.0 (t, C-9'), 49.6 (q, 3-MeO), 54.7 (s, C-3a'), 57.1 (d, C-8a'), 59.3 (q, 1-MeO), 60.9 (d, C-7'), 69.7 (d, C-5'), 75.8 (t, C-1), 101.1 (s, C-2), 107.6 (t, H_2C=C-6'), 152.3 (s, C-6').

GC/MS: *m/z* (%): 41 (21), 55 (9), 71 (51), 95 (18), 103 (100), 119 (24), 133 (14), 147 (22), 203 (34), 220 (7), 245 (4), 290 (1).

Letzteluierende Komponente: GC-IR (GC 65 %, Thermo Nicolet 6700): $\tilde{\nu}$ = 2949 (s), 1644 (w), 1463 (w), 1384 (w), 1131 (m), 1050 (m).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 0.86 (m, 3H, 3'-Me), 0.92 – 1.00 (m, 6 H, 8'-Me_2), 1.23 – 1.37 (m, 3 H, 2'-, 4'-, 9'-H_b), 1.37 – 1.50 (m, 4 H, 3-Me, 1'-H_b), 1.51 – 1.64 (m, 1H, 1''-H_a), 1.68 – 1.80 (m, 2 H, 3'-H, 9'-H_a), 1.80 – 1.91 (m, 2 H, 2'-H_a, 8a'-H), 1.91 – 2.07 (m, 1 H, 4'-H_a), 2.34 (d, *J* = 4.5 Hz, 1 H, 7a'-H), 3.30 (s, 3 H, 2-MeO), 3.34 – 3.39 (m, 2 H, 1-H_b), 3.41 (s, 3 H, 1-MeO), 3.54 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H 1-H_a), 4.46 – 4.61 (m, 1 H, 5'-H), 4.68 – 4.77 (m, 1 H, H_bC=C-6'), 4.95 (t, *J* = 2.5 Hz, 1 H, H_aC=C-6').

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 15.5 (q, 3'-Me), 21.1 (q, C-3), 25.9 (t, C-1'), 26.2 / 26.8 (2 q, 8'-Me_2), 36.9 (t, C-2'), 41.7 (d, C-3'), 42.1 (s, C-8'), 43.4 (t, C-4'), 45.0 (t, C-9'), 49.2 (q, 3-MeO), 54.8 (s, C-3a'), 57.1 (d, C-8a'), 59.3 (q, 1-MeO), 60.8 (d, C-7'), 69.3 (d, C-5'), 75.1 (t, C-1), 101.1 (s, C-2), 107.6 (t, H_2C=C-6'), 152.4 (s, C-6').

m/z (%) = 41 (22), 55 (9), 71 (52), 95 (23), 103 (100), 119 (29), 133 (18), 147 (28), 203 (48), 220 (4), 290 (1).

Herstellung von 3-Methoxy-4-(3',8',8'-trimethyl-2',3',4',7',8',8a'-hexahydro-1*H*-3a',7'-methanoazulen-6-yl)butan-2-on und 1-Methoxy-4-(3',8',8'-trimethyl-2',3',4',7',8',8a'-hexahydro-1*H*-3a',7'-methanoazulen-6'-yl)butan-2-on durch Claisen-Umlagerung

1.50 g (4.66 mmol) 5-((1',2'-Dimethoxypropan-2'-yl)oxy)-3,8,8-trimethyl-6-methylenoctahydro-1*H*-3a,7-methanoazulen wurden an einer Kugelrohrdestillationsapparatur (Büchi Glass Oven B-585) bei 160 °C und 100 mbar 4 h lang erhitzt, wonach die Heizung entfernt wurde. Im Rückstand verblieben 1.09 g Rohprodukt (GC-Reinheit: 78%). Nach Säulenchromatographie (Büchi PrepChrom C-700, 80 g Kieselgel 60, Eluent: Laufmittel Hexan/Essigester = 98:2→92:8, 71 min, 20 ml/min bei 20 ml je Fraktion, DC: R_f = 0.33 und 0.25 (SiO_2 60, Hexan/Essigester = 10:1) wurden 38.0 mg 3-Methoxy-4-(3',8',8'-trimethyl-2',3',4',7',8',8a'-hexahydro-1*H*-3a',7'-methanoazulen-6'-yl)butan-2-on (GC-Reinheit: 94 %) und 513 mg 1-Methoxy-4-(3',8',8'-trimethyl-2',3',4',7',8',8a'-hexahydro-1*H*-3a',7'-methanoazulen-6'-yl)butan-2-one (GC-Reinheit: 94 %) erhalten.

3-Methoxy-4-(3',8',8'-trimethyl-2',3',4',7',8',8a'-hexahydro-1*H*-3a',7'-methanoazulen-6'-yl)butan-2-on (1:1 Gemisch von zwei Diastereomeren, **[Verbindung (1)]**)

GC-IR (GC-Reinheit 94 %, Thermo Nicolet 6700): $\tilde{\nu}$ = 2949/2901/2835 (s), 1729 (w), 1468 (w), 1358 (w), 1109 (m).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.83 / 0.84 (d, *J* = 7.0 Hz, 6 H, 3'-Me_2), 0.96 / 1.01 (2s, 12 H, 8'-Me_4), 1.28 – 1.45 m, 6 H, (1'-H_b, 2'-H_b, 9'-H_b)$_2$), 1.53 – 1.63 (m, 2 H, (1'-H_a)$_2$), 1.64 – 1.80 (m, 6 H, (3'-H, 8$_a$'-H, 9'-H_a)$_2$), 1.80 – 1.88 (m, 4 H, (2'-H_a, 4'-H_b)$_2$), 1.89 / 1.90 (2s, 2 H, 7-H), 2.13 / 2.17 (2s, 6 H, (1-H_3)$_2$), 2.15 – 2.38 (m, 6 H, (4-H_2)$_2$, (4'-H_a)$_2$), 3.34 / 3.35 (2s, 6 H, 3-MeO_2), 3.65 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 H, 3-H) / 3.62 – 3.72 (m, 1 H, 3-H), 5.29 (dd, *J* = 4.0, 3.0 Hz, 1 H, 5'-H) / 5.31 – 5.38 (m, 1 H, 5'-H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.4 / 15.4 (2q, 3'-Me), 24.8 / 24.8 (2t, C-1'), 25.0 / 25.4 (2q, C-1), 25.6 / 25.6 / 27.6 / 27.6 (4q, 8'-Me), 36.2 / 36.2 (2t, C-2'), 38.9 / 38.9 (t, C-4'), 40.5 / 40.5 / 40.6 / 40.7 (4t, C-4), 41.5 / 41.5 (2d, C-3'), 48.5 / 48.5 (2s, C-8'), 52.7 / 53.5

(2s, C-7'), 53.8 / 53.9 (2s, C-3a'), 57.9 / 58.5 (2q, 3-MeO), 59.1 / 59.2 (d, C-8a'), 86.3 / 87.1 (2d, C-3), 122.5 / 122.8 (2d, 5'=CH_2), 139.2 / 139.4 (2s, C-6'), 210.8 / 211.7 (2s, C-2).

MS (EI): m/z (%): 43 (33), 55 (16), 69 (21), 79 (18), 91 (42), 105 (33), 119 (33), 131 (24), 147 (26), 159 (32), 173 (15), 187 (7), 203 (8), 215 (100), 247 (68), 258 (68), 275 (1), 290 (1).

Geruchsbeschreibung: ambraartig und trocken holzig-ambriert, mit animalischen Akzenten in Richtung Adlerholz und Cashmeran (1,1,2,3,3-Pentamethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-4*H*-inden-4-on).

1-Methoxy-4-(3',8',8'-trimethyl-2',3',4',7',8',8a'-hexahydro-1*H*-3a',7'-methanoazulen-6'-yl)butan-2-on [Verbindung (2)]

GC-IR (GC Reinheit 94%, Thermo Nicolet 6700): $\tilde{\nu}$ = 2948 (s), 1732 (w), 1464 (w), 1110 (w).

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.84 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H, 3'-Me), 0.95 / 1.00 (2s, 6 H, (8'-Me)$_2$), 1.31 – 1.43 (m, 3 H, 1'-,2'-,9'-H_a), 1.53 – 1.62 (m, 1 H, 1'-H_b), 1.65 – 1.71 (m, 2 H, 8$_a$'-H, 9'-H_b), 1.71 – 1.77 (m, 1 H 3'-H), 1.78 – 1.90 (m, 3 H, 2'-H_b, 4'-H_a, 7'-H), 2.12 – 2.21 (m, 2 H, 4'-H_b, 4-H_a), 2.27 – 2.36 (m, 1 H, 4-H_b), 2.45 – 2.61 (m, 1 H, 3-H_2), 3.42 (s, 3 H, 1-MeO), 4.02 (s, 2 H, 1-H_2), 5.17 – 5.22 (m, 1 H, 5'-H).

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.4 (q, 3'-Me), 24.8 (t, C-1'), 25.6 / 27.6 (2q, (8'-Me)$_2$), 31.3 (t, C-4), 36.1 (t, C-2'), 37.2 (t, C-3), 38.8 (t, C-4'), 40.7 (t, C-9'), 41.4 (d, C-3'), 48.4 (s, C-8'), 53.5 (d, C-7'), 54.0 (s, C-3a'), 59.0 (d, C-8a'), 59.3 (q, 1-MeO), 77.7 (t, C-1), 119.1 (d, 5'=CH_2), 142.8 (s, C-6'), 208.6 (s, C-2).

MS (EI): m/z (%) = 41 (44), 55 (32), 69 (100), 81 (24), 91 (28), 109 (34), 118 (32), 135 (39), 149 (15), 162 (30, 177 (25), 187 (13), 205 (10), 220 (10).

Geruchsbeschreibung: trocken holzig-ambriert, ambraartig in Richtung Ambrocenid (2,2,5,8,8,9a-hexamethyloctahydro-4*H*-4a,9-methanoazuleno[5,6-*d*][1,3]dioxol), mit einem pfeffrigen, an Rotundon ((3*S*,5*R*,8*S*)-3,4,5,6,7,8-Hexahydro-3α,8α-dimethyl-5α-(1-methylethenyl)azulen-1(2*H*)-on) erinnernden Einschlag und grünen Nuancen.

Beispiel 2: Herstellung von 4-(3',8',8'-Trimethyl-2',3',4',7',8',8a'-hexahydro-1'*H*-3a',7'-methanoazulen-6'-yl)butan-2-on durch Claisen-Umlagerung

Synthese des 2-Ethoxyprop-1-ens

In einer 250-ml-Destillationsapparatur mit Thermometer, Magnetrührer, Kolonne (10 cm, Raschig-Ringe) und Kolonnenkopf wurden 100 g (758 mmol) 2,2 Diethoxypropan, 1.20 g (15.2 mmol) Pyridin und 500 mg (4.34 mmol) 85-%ige Phosphorsäure unter Normaldruck erhitzt, wobei Reaktionsgemisch bei 107 °C zu sieden begann. Bei einem Rücklaufverhältnis von R:D = 10:1, einer Sumpftemperatur von 107–122 °C und einer Kopftemperatur von 72–92 °C wurden 91.0 g (76 %) der Titelverbindung destillativ isoliert (GC-Reinheit: 55 %).

GC-IR (Thermo Nicolet 6700): $\tilde{\nu}$ = 3121/2990/2941 (m), 1657 (m), 1599 (w), 1449/1376 (m), 1283/1277 (s), 1098/1085 (s), 798 (m).

^{1}H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 1.08 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, 1'-Me), 1.79 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H C-3), 3.48 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, 1'-H_2), 3.83 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H, 3-H_b), 3.89 (dq, *J* = 2.0, 1.0 Hz, 1H, 3-H_a).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 14.6 (q, C-2'), 21.2 (q, C-3), 62.7 (t, C-1'), 81.3 (t, C-1), 160.1 (s, C-2).

GC–MS (70eV): *m/z* (%) = 29 (32), 39 (20), 43 (100), 58 (89), 86 (94).

5-((2'-Ethoxypropan-2'-yl)oxy)-3,8,8-trimethyl-6-methylenoctahydro-1*H*-3a,7-methanoazulen

In einer 10-ml-Einhalskolbenrührapparatur mit Magnetrührer, Thermometer und Rückflusskühler ließ man unter Stickstoffatmosphäre 1.00 g (4.55 mmol) 3,8,8-Trimethyl-6-methyleneoctahydro-1*H*-3a,7-methanoazulen-5-ol, 5.00 g (58.1 mmol) 2-Ethoxyprop-1-en und 200 mg (3.33 mmol) Essigsäure bei 75 °C für 6 h rühren. Die Heizung wurde entfernt, der Ansatz bei Raumtemperatur unter Rühren mit 50 ml Methyl-*tert.*-butylether verdünnt, einmal mit 20 ml 5-%iger Soda-Lösung gewaschen und dann am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt, wobei 1.10 g (79 %) Produkt isoliert wurden (GC-Reinheit: 80 %).

GC-IR (Thermo Nicolet 6700): $\tilde{\nu}$ = 2949/2919/2882 (s), 1645 (w), 1464 (w), 1384 (w), 1278 (w), 1204 (w), 1164 (w), 1050 (m).

^{1}H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.87 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H, 3-Me), 0.90 / 1.06 (s, 6 H, 8-Me_2), 1.16 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, 2''-H_3), 1.22 – 1.31 (m, 1 H, 2-H_b), 1.32 – 1.39 (m, 2 H, 1-H_b, 9-H_b), 1.41 / 1.45 (2s, 6 H, 1'-H_3, 3'-H_3), 1.46 – 1.53 (m, 2 H, 1-H_a, 4-H_b), 1.57 – 1.67 (m, 1 H, 3-H), 1.65 – 1.74 (m, 1 H, 9-H_a), 1.74 – 1.80 (m, 1 H, 2-H_a), 1.80 – 1.89 (m, 1 H, 8a-H), 2.06 (ddd, *J* = 12.0, 7.5, 3.0 Hz, 1 H, 4-H_a), 2.37 (d, *J* = 4.5 Hz, 1 H, 7-H), 3.46 (dq, *J* = 9.0, 7.0

Hz, 1 H, 1''-H_b), 3.60 (dq, *J* = 9.0, 7.0 Hz, 1 H, 1''-H_a), 4.62 (ddt, *J* = 10.0, 7.5, 2.5 Hz, 1 H, 5-H), 4.88 / 5.29 (t, *J* = 3.0 Hz, 2 H, H_2C=C-6).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 15.8 (q, 3-Me), 15.8 (q, C-2''), 25.8 / 26.3 (2q, C-1', -3'), 26.2 (t, C-1), 26.4 / 27.0 (2q, 8-Me_2), 37.2 (t, C-2), 42.0 (d, C-3), 42.3 (s, C-8), 44.0 (t, C-4), 45.6 (t, C-9), 55.2 (s, C-3a), 56.7 (t, C-1''), 57.4 (d, C-8a), 61.3 (d, C-7), 69.7 (d, C-5), 100.7 (s, C-2'), 108.0 (t, 5=CH_2), 153.1 (s, C-6).

GC–MS (70eV): m/z (%) = 59 (39), 69 (4), 79 (2), 87 (100), 91 (5), 105 (3), 119 (4), 147 (3), 161 (2), 176 (3), 203 (3), 217 (2), 248 (2), 260 (2).

4-(3',8',8'-Trimethyl-2',3',4',7',8',8a'-hexahydro-1'*H*-3a',7'-methanoazulen-6'-yl)butan-2-on [Verbindung (3)]

1.10 g (2.88 mmol) 5-((2-Ethoxypropan-2-yl)oxy)-3,8,8-trimethyl-6-methyleneocta-hydro-1*H*-3a,7-methanoazulene (GC-Reinheit 80 %) wurden an einer Kugelrohrdestillationsapparatur (Büchi Glass Oven B-585) 4 h bei 160 °C und 100 mbar erhitzt. Die Heizung wurde entfernt und das Produkt auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wobei im Rückstand 800 mg Rohprodukt verblieben (GC-Reinheit 33 %, 35 % Rohausbeute). Nach Säulenchromatographie (Büchi PrepChrom C-700, 80 g Kieselgel 60, Eluent: Laufmittel Hexan/Essigester = 97:3→92:8, 71 min, 20 ml/min bei 20 ml je Fraktion, DC: R_f = 0.20 (SiO_2 60, Hexan/Essigester = 20:1)) wurden 240 mg (32 %) der Titelverbindung erhalten (GC-Reinheit 99%).

Geruchsbeschreibung: trocken-pfeffrig, holzig-ambraartig, mit deutlichen Aspekten von Zedernholz und schwarzem Pfeffer, sowie einer säuerlich-würzigen Apfelnote im Angeruch.

GC-IR (Thermo Nicolet 6700): $\tilde{\nu}$ = 2950/2908/2838 (s), 1732 (m), 1467 (w), 1363 (w), 1273 (w), 1221 (w), 1157 (w).

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.84 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H, 3'-Me), 0.95 / 1.00 (2s, 6 H, Me_2C-8'), 1.32 – 1.42 (m, 3 H, 1'-, 2'-, 9'-H_b,), 1.53 – 1.61 (m, 1 H, 1'-H_a), 1.68 (ddd, *J* = 11.0, 4.5, 1.5 Hz, 2 H, 8a'-H, 9'-H_a), 1.71 – 1.78 (m, 1 H, 3'-H), 1.78 – 1.84 (m, 2 H, 4a'-H_b, 7'-H), 1.84 – 1.90 (m, 1 H, 2'-H_a), 2.10 – 2.21 (m, 5 H, 1-H_3, 4-, 4'-H_b), 2.24 – 2.35 (m, 1 H, 4-H_a), 2.48 (ddd, *J* = 16.0, 9.5, 6.0 Hz, 1 H, 3-H_b), 2.57 (ddd, *J* = 16.5, 10.0, 5.5 Hz, 1 H, 3-H_a), 5.18 (dt, *J* = 4.0, 2.0 Hz, 1 H, 5'-H).^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ = 15.4 (q, 3'-Me), 24.8 (t, C-1'), 25.6 / 27.6 (2q, Me_2C-8'), 29.9 (q, C-1), 31.7 (t, C-4), 36.1 (t, C-2'), 38.7 (t, C-4'), 40.7 (t, C-9'), 41.4 (d, C-3'), 42.0 (t, C-3), 48.3 (s, C-8'), 53.5 (d, C-7'), 54.0 (s, C-3a'), 59.0 (d, C-8a'), 118.8 (d, C-5'), 143.0 (s, C-6'), 208.9 (s, C-2).

GC-MS (70eV): m/z (%): 43 (44), 55 (17), 69 (26), 79 (15), 91 (98), 105 (28), 118 (25), 131 (18), 147 (12), 159 (34), 175 (100), 187 (9), 202 (46), 217 (24), 245 (3), 260 (16).

Beispiel 3: Anwendung der Verbindungen in einer facettenreich trocken-holzigen Ambra-Komposition mit frisch-zitrischem Kontrast

Parfümkomposition 3.1

CAS Nr.	Mat. Name	Dos.
56973-85-4	DYNASCONE	1
67635-15-5	FLORAZON	1,5
18479-58-8	DIHYDROMYRCENOL	100
107-75-5	HYDROXYCITRONELLAL	12
93-29-8	ISOEUGENOLACETAT	2
1205-17-0	HELIONAL	20
8007-75-8	BERGAMOTTOEL ECHT	40
106-24-1	GERANIOL SUPRA	10
127-51-5	METHYL IONONE 95	10
6790-58-5	AMBROXIDE	15
81782-77-6	UNDECAVERTOL	2
39255-32-8	MANZANATE	2
2050-08-0	AMYLSALICYLAT	8
8016-20-4	GRAPEFRUITOEL	15
111879-80-2	GLOBALIDE®	30
107898-54-4	POLYSANTOL	3
106-22-9	CITRONELLOL 950	15
8022-15-9	LAVANDINOEL GROSSO NAT. CENSO	6
4940-11-0	ETHYLMALTOL	0,5
134-20-3	METHYLANTHRANILAT	4
91-64-5	CUMARIN	18
5471-51-2	FRAMBINON®	0,5
121-33-5	VANILLIN	5
24851-98-7	HEDION	60
4707-47-5	EVERNYL	3
18127-01-0	BOURGEONAL	2
19870-74-7	CEDRAMBER	10
10339-55-6	ETHYLLINALOOL	35
24720-09-0	DAMASCON ALPHA	1
67634-00-8	ALLYLAMYLGLYCOLAT	5
13828-37-0	MAYOL	2

54464-57-2	ISO E SUPER	150
23726-93-4	DAMASCENON	1
28940-11-6	CALONE	8
25265-71-8	DIPROPYLENGLYCOL	96
949495-68-5	ROSA PFEFFER BLAETTEROEL MADAG.	5
63314-79-4	MUSCENONE	2,5
67674-46-8	AMAROCIT®	8
70788-30-6	TIMBEROL®	6
33704-61-9	CASHMERAN	25
91770-14-8	JASMIN ABS. SAMBAC 10% DPG	5
28219-61-6	SANDRANOL®	15
20298-69-5	AGRUMEX LC	55
65405-77-8	HEXENYLSALICYLAT CIS-3	30
130169-57-2	C12-C15 ALDEHYDE	2
141773-73-1	HELVETOLIDE	20
142-92-7	HEXYLACETAT	10
106-72-9	MELONAL	2
236391-76-7	ECOMUSK R	10
118-58-1	BENZYLSALICYLAT	75
68901-15-5	CYCLOGALBANAT®	6
2245967-74-0	PEARADISE	6
84238-39-1, 8014-09-3	PATCHOULIOEL ENTF.	4
	VERBINDUNG (2) 10% DPG	**20**
		1000

Verbindung (2) verleiht der Komposition durch den dunkel-holzig ambraartigen Kontrast mehr Performance, Charakter und eine typische Signatur. Sie bringt eine ambrierte Dynamik ein, die den holzigen Grundcharakter des Duftes verstärkt. Darüberhinaus harmoniert Verbindung (2) mit der frisch zitrischen Kopfnote und verleiht dieser mehr Strahlungskraft. Verbindung (2) macht außerdem den gesamten Duft langanhaltend und gut haftend.

Parfümkomposition 3.2

CAS Nr.	**Mat. Name**	**Dos.**
56973-85-4	DYNASCONE	1
67635-15-5	FLORAZON	1,5
18479-58-8	DIHYDROMYRCENOL	100
107-75-5	HYDROXYCITRONELLAL	12
93-29-8	ISOEUGENOLACETAT	2

1205-17-0	HELIONAL	20
8007-75-8	BERGAMOTTOEL ECHT	40
106-24-1	GERANIOL SUPRA	10
127-51-5	METHYL IONONE 95	10
6790-58-5	AMBROXIDE	15
81782-77-6	UNDECAVERTOL	2
39255-32-8	MANZANATE	2
2050-08-0	AMYLSALICYLAT	8
8016-20-4	GRAPEFRUITOEL	15
111879-80-2	GLOBALIDE®	30
107898-54-4	POLYSANTOL	3
106-22-9	CITRONELLOL 950	15
8022-15-9	LAVANDINOEL GROSSO NAT. CENSO	6
4940-11-0	ETHYLMALTOL	0,5
134-20-3	METHYLANTHRANILAT	4
91-64-5	CUMARIN	18
5471-51-2	FRAMBINON®	0,5
121-33-5	VANILLIN	5
24851-98-7	HEDION	60
4707-47-5	EVERNYL	3
18127-01-0	BOURGEONAL	2
19870-74-7	CEDRAMBER	10
10339-55-6	ETHYLLINALOOL	35
24720-09-0	DAMASCON ALPHA	1
67634-00-8	ALLYLAMYLGLYCOLAT	5
13828-37-0	MAYOL	2
54464-57-2	ISO E SUPER	150
23726-93-4	DAMASCENON	1
28940-11-6	CALONE	8
25265-71-8	DIPROPYLENGLYCOL	96
949495-68-5	ROSA PFEFFER BLAETTEROEL MADAG.	5
63314-79-4	MUSCENONE	2,5
67674-46-8	AMAROCIT®	8
70788-30-6	TIMBEROL®	6
33704-61-9	CASHMERAN	25
91770-14-8	JASMIN ABS. SAMBAC 10% DPG	5
28219-61-6	SANDRANOL®	15
20298-69-5	AGRUMEX LC	55
65405-77-8	HEXENYLSALICYLAT CIS-3	30
130169-57-2	C12-C15 ALDEHYDE	2
141773-73-1	HELVETOLIDE	20

142-92-7	HEXYLACETAT	10
106-72-9	MELONAL	2
236391-76-7	ECOMUSK R	10
118-58-1	BENZYLSALICYLAT	75
68901-15-5	CYCLOGALBANAT®	6
2245967-74-0	PEARADISE	6
84238-39-1, 8014-09-3	PATCHOULIOEL ENTF.	4
	VERBINDUNG (1) 10% DPG	**20**
		1000

Verbindung (1) macht den gesamten Geruchseindruck stärker und langanhaltender. Darüber hinaus verleiht die Verbindung (1) der Komposition einen unverwechselbaren maskulinen Charakter und harmoniert exzellent mit den süßen und pudrigen Facetten des Parfums und hebt diese hervor.

Parfümkomposition 3.3

CAS Nr.	**Mat. Name**	**Dos.**
56973-85-4	DYNASCONE	1
67635-15-5	FLORAZON	1,5
18479-58-8	DIHYDROMYRCENOL	100
107-75-5	HYDROXYCITRONELLAL	12
93-29-8	ISOEUGENOLACETAT	2
1205-17-0	HELIONAL	20
8007-75-8	BERGAMOTTOEL ECHT	40
106-24-1	GERANIOL SUPRA	10
127-51-5	METHYL IONONE 95	10
6790-58-5	AMBROXIDE	15
81782-77-6	UNDECAVERTOL	2
39255-32-8	MANZANATE	2
2050-08-0	AMYLSALICYLAT	8
8016-20-4	GRAPEFRUITOEL	15
111879-80-2	GLOBALIDE®	30
107898-54-4	POLYSANTOL	3
106-22-9	CITRONELLOL 950	15
8022-15-9	LAVANDINOEL GROSSO NAT. CENSO	6
4940-11-0	ETHYLMALTOL	0,5
134-20-3	METHYLANTHRANILAT	4

91-64-5	CUMARIN	18
5471-51-2	FRAMBINON®	0,5
121-33-5	VANILLIN	5
24851-98-7	HEDION	60
4707-47-5	EVERNYL	3
18127-01-0	BOURGEONAL	2
19870-74-7	CEDRAMBER	10
10339-55-6	ETHYLLINALOOL	35
24720-09-0	DAMASCON ALPHA	1
67634-00-8	ALLYLAMYLGLYCOLAT	5
13828-37-0	MAYOL	2
54464-57-2	ISO E SUPER	150
23726-93-4	DAMASCENON	1
28940-11-6	CALONE	8
25265-71-8	DIPROPYLENGLYCOL	96
949495-68-5	ROSA PFEFFER BLAETTEROEL MADAG.	5
63314-79-4	MUSCENONE	2,5
67674-46-8	AMAROCIT®	8
70788-30-6	TIMBEROL®	6
33704-61-9	CASHMERAN	25
91770-14-8	JASMIN ABS. SAMBAC 10% DPG	5
28219-61-6	SANDRANOL®	15
20298-69-5	AGRUMEX LC	55
65405-77-8	HEXENYLSALICYLAT CIS-3	30
130169-57-2	C12-C15 ALDEHYDE	2
141773-73-1	HELVETOLIDE	20
142-92-7	HEXYLACETAT	10
106-72-9	MELONAL	2
236391-76-7	ECOMUSK R	10
118-58-1	BENZYLSALICYLAT	75
68901-15-5	CYCLOGALBANAT®	6
2245967-74-0	PEARADISE	6
84238-39-1, 8014-09-3	PATCHOULIOEL ENTF.	4
	VERBINDUNG (3) 10% DPG	**20**
		1000

Verbindung (3) bringt interessante neue Facetten in die Duftkomposition ein: Sie macht die Komposition insgesamt komplexer, stärker, langanhaltender und moderner. Der Duft riecht

wärmer und weich-ambriert. Die zitrischen Noten erscheinen nun facettenreicher und klarer. Darüberhinaus veredelt Verbindung (3) die Komposition durch eine frisch-pfeffrige Facette, und sogar luxuriöse Anklänge an an Weihrauch.

Parfümkomposition 3.4

CAS Nr.	Mat. Name	Dos.
56973-85-4	DYNASCONE	1
67635-15-5	FLORAZON	1,5
18479-58-8	DIHYDROMYRCENOL	100
107-75-5	HYDROXYCITRONELLAL	12
93-29-8	ISOEUGENOLACETAT	2
1205-17-0	HELIONAL	20
8007-75-8	BERGAMOTTOEL ECHT	40
106-24-1	GERANIOL SUPRA	10
127-51-5	METHYL IONONE 95	10
6790-58-5	AMBROXIDE	15
81782-77-6	UNDECAVERTOL	2
39255-32-8	MANZANATE	2
2050-08-0	AMYLSALICYLAT	8
8016-20-4	GRAPEFRUITOEL	15
111879-80-2	GLOBALIDE®	30
107898-54-4	POLYSANTOL	3
106-22-9	CITRONELLOL 950	15
8022-15-9	LAVANDINOEL GROSSO NAT. CENSO	6
4940-11-0	ETHYLMALTOL	0,5
134-20-3	METHYLANTHRANILAT	4
91-64-5	CUMARIN	18
5471-51-2	FRAMBINON®	0,5
121-33-5	VANILLIN	5
24851-98-7	HEDION	60
4707-47-5	EVERNYL	3
18127-01-0	BOURGEONAL	2
19870-74-7	CEDRAMBER	10
10339-55-6	ETHYLLINALOOL	35
24720-09-0	DAMASCON ALPHA	1
67634-00-8	ALLYLAMYLGLYCOLAT	5
13828-37-0	MAYOL	2
54464-57-2	ISO E SUPER	150

23726-93-4	DAMASCENON	1
28940-11-6	CALONE	8
25265-71-8	DIPROPYLENGLYCOL	96
949495-68-5	ROSA PFEFFER BLAETTEROEL MADAG.	5
63314-79-4	MUSCENONE	2,5
67674-46-8	AMAROCIT®	8
70788-30-6	TIMBEROL®	6
33704-61-9	CASHMERAN	25
91770-14-8	JASMIN ABS. SAMBAC 10% DPG	5
28219-61-6	SANDRANOL®	15
20298-69-5	AGRUMEX LC	55
65405-77-8	HEXENYLSALICYLAT CIS-3	30
130169-57-2	C12-C15 ALDEHYDE	2
141773-73-1	HELVETOLIDE	20
142-92-7	HEXYLACETAT	10
106-72-9	MELONAL	2
236391-76-7	ECOMUSK R	10
118-58-1	BENZYLSALICYLAT	75
68901-15-5	CYCLOGALBANAT®	6
2245967-74-0	PEARADISE	6
84238-39-1, 8014-09-3	PATCHOULIOEL ENTF.	4
	VERBINDUNG (2) 10% DPG	**10**
211299-54-6 427-580-1	**AMBROCENIDE® 10 DPG**	**10**
		1000

Die Kombination zwischen Verbindung (2) und Ambrocenide® lässt eine saubere Moschusnote mit warm-ambrieten Unterton entstehen.

Parfümkomposition 3.5:

CAS Nr.	**Mat. Name**	**Dos.**
56973-85-4	DYNASCONE	1
67635-15-5	FLORAZON	1,5
18479-58-8	DIHYDROMYRCENOL	100
107-75-5	HYDROXYCITRONELLAL	12
93-29-8	ISOEUGENOLACETAT	2
1205-17-0	HELIONAL	20
8007-75-8	BERGAMOTTOEL ECHT	40
106-24-1	GERANIOL SUPRA	10

127-51-5	METHYL IONONE 95	10
6790-58-5	AMBROXIDE	15
81782-77-6	UNDECAVERTOL	2
39255-32-8	MANZANATE	2
2050-08-0	AMYLSALICYLAT	8
8016-20-4	GRAPEFRUITOEL	15
111879-80-2	GLOBALIDE®	30
107898-54-4	POLYSANTOL	3
106-22-9	CITRONELLOL 950	15
8022-15-9	LAVANDINOEL GROSSO NAT. CENSO	6
4940-11-0	ETHYLMALTOL	0,5
134-20-3	METHYLANTHRANILAT	4
91-64-5	CUMARIN	18
5471-51-2	FRAMBINON®	0,5
121-33-5	VANILLIN	5
24851-98-7	HEDION	60
4707-47-5	EVERNYL	3
18127-01-0	BOURGEONAL	2
19870-74-7	CEDRAMBER	10
10339-55-6	ETHYLLINALOOL	35
24720-09-0	DAMASCON ALPHA	1
67634-00-8	ALLYLAMYLGLYCOLAT	5
13828-37-0	MAYOL	2
54464-57-2	ISO E SUPER	150
23726-93-4	DAMASCENON	1
28940-11-6	CALONE	8
25265-71-8	DIPROPYLENGLYCOL	96
949495-68-5	ROSA PFEFFER BLAETTEROEL MADAG.	5
63314-79-4	MUSCENONE	2,5
67674-46-8	AMAROCIT®	8
70788-30-6	TIMBEROL®	6
33704-61-9	CASHMERAN	25
91770-14-8	JASMIN ABS. SAMBAC 10% DPG	5
28219-61-6	SANDRANOL®	15
20298-69-5	AGRUMEX LC	55
65405-77-8	HEXENYLSALICYLAT CIS-3	30
130169-57-2	C12-C15 ALDEHYDE	2
141773-73-1	HELVETOLIDE	20
142-92-7	HEXYLACETAT	10
106-72-9	MELONAL	2
236391-76-7	ECOMUSK R	10

118-58-1	BENZYLSALICYLAT	75
68901-15-5	CYCLOGALBANAT®	6
2245967-74-0	PEARADISE	6
84238-39-1, 8014-09-3	PATCHOULIOEL ENTF.	4
	VERBINDUNG (1) 10% DPG	**10**
211299-54-6 427-580-1	**AMBROCENIDE® 10 DPG**	**10**
		1000

Die Kombination zwischen Verbindung (1) und Ambrocenide® rundet die harsche Note des Ambrocenide® ab und lässt den ambrierten Komplex weicher und sinnlicher erscheinen.

Parfümkomposition 3.6

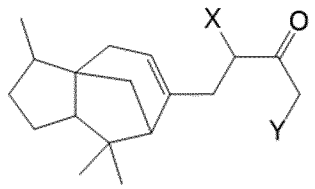
CAS Nr.	**Mat. Name**	**Dos.**
56973-85-4	DYNASCONE	1
67635-15-5	FLORAZON	1,5
18479-58-8	DIHYDROMYRCENOL	100
107-75-5	HYDROXYCITRONELLAL	12
93-29-8	ISOEUGENOLACETAT	2
1205-17-0	HELIONAL	20
8007-75-8	BERGAMOTTOEL ECHT	40
106-24-1	GERANIOL SUPRA	10
127-51-5	METHYL IONONE 95	10
6790-58-5	AMBROXIDE	15
81782-77-6	UNDECAVERTOL	2
39255-32-8	MANZANATE	2
2050-08-0	AMYLSALICYLAT	8
8016-20-4	GRAPEFRUITOEL	15
111879-80-2	GLOBALIDE®	30
107898-54-4	POLYSANTOL	3
106-22-9	CITRONELLOL 950	15
8022-15-9	LAVANDINOEL GROSSO NAT. CENSO	6
4940-11-0	ETHYLMALTOL	0,5
134-20-3	METHYLANTHRANILAT	4
91-64-5	CUMARIN	18
5471-51-2	FRAMBINON®	0,5
121-33-5	VANILLIN	5

24851-98-7	HEDION	60
4707-47-5	EVERNYL	3
18127-01-0	BOURGEONAL	2
19870-74-7	CEDRAMBER	10
10339-55-6	ETHYLLINALOOL	35
24720-09-0	DAMASCON ALPHA	1
67634-00-8	ALLYLAMYLGLYCOLAT	5
13828-37-0	MAYOL	2
54464-57-2	ISO E SUPER	150
23726-93-4	DAMASCENON	1
28940-11-6	CALONE	8
25265-71-8	DIPROPYLENGLYCOL	96
949495-68-5	ROSA PFEFFER BLAETTEROEL MADAG.	5
63314-79-4	MUSCENONE	2,5
67674-46-8	AMAROCIT®	8
70788-30-6	TIMBEROL®	6
33704-61-9	CASHMERAN	25
91770-14-8	JASMIN ABS. SAMBAC 10% DPG	5
28219-61-6	SANDRANOL®	15
20298-69-5	AGRUMEX LC	55
65405-77-8	HEXENYLSALICYLAT CIS-3	30
130169-57-2	C12-C15 ALDEHYDE	2
141773-73-1	HELVETOLIDE	20
142-92-7	HEXYLACETAT	10
106-72-9	MELONAL	2
236391-76-7	ECOMUSK R	10
118-58-1	BENZYLSALICYLAT	75
68901-15-5	CYCLOGALBANAT®	6
2245967-74-0	PEARADISE	6
84238-39-1, 8014-09-3	PATCHOULIOEL ENTF.	4
	VERBINDUNG (3) 10% DPG	**10**
211299-54-6 427-580-1	**AMBROCENIDE® 10 DPG**	**10**
		1000

In Kombination zwischen Verbindung (3) und Ambrocenide® erscheint die Komposition authentischer, edler und sinnlicher, da durch den Kombinationseffekt warme, reizvolle Pfeffer-, Weihrauch- und Adlerholznoten entstehen.

Patentansprüche

1. Eine Verbindung oder eine Mischung von Verbindungen der Formel (I) einschließlich sämtlicher Stereoisomere,



(I),

wobei X und Y = H oder –OMe, und

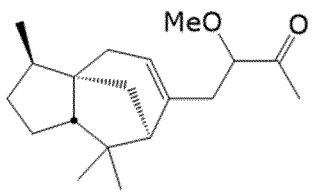
X = H wenn Y = –OMe, und

Y = H wenn X = –OMe oder

X = Y = H ist.

2. Verwendung einer Verbindung oder Mischung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Riechstoff, insbesondere als ambraartiger Riechstoff und/oder zum Verstärken und/oder Modifizieren einer ambraartigen und/oder Adlerholz-Note anderer Riechstoffe und/oder als Fixateur, insbesondere zur Verlängerung der Haftung einer ambraartigen und/oder Adlerholz-Note anderer Riechstoffe.

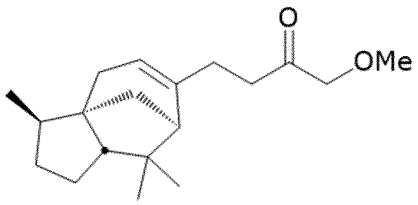
3. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 2, wobei Verbindung (1)



(1)

verwendet wird, um eine ambraartige und/oder Adlerholz-Note zu vermitteln, zu verstärken, zu modifizieren und/oder zu fixieren.

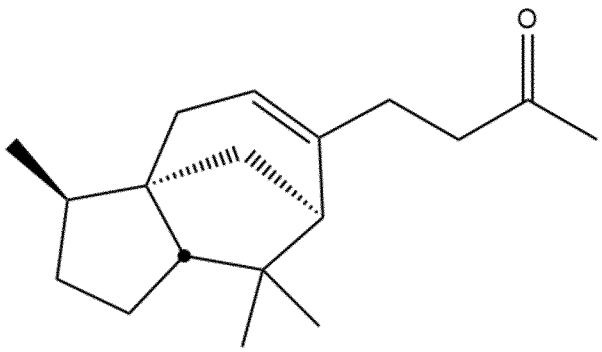
4. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 2, wobei Verbindung (2)



(2)

verwendet wird, um eine holzige, ambraartige, Adlerholz-, pfefferige und/oder grüne Note zu vermitteln, zu verstärken, zu modifizieren und/oder zu fixieren.

5. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 2, wobei Verbindung (3)



(3)

verwendet wird, um eine holzige, ambraartige, Adlerholz-, pfefferige und/oder grüne Note zu vermitteln, zu verstärken, zu modifizieren und/oder zu fixieren.

6. Riechstoffzusammensetzung umfassend oder bestehend aus einer Verbindung oder Mischung von Verbindungen wie in Anspruch 1 definiert, insbesondere umfassend Verbindung (1), Verbindung (2) und/oder Verbindung (3), und einen oder mehrere weitere Riechstoff(e).

7. Riechstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 6, umfassend oder bestehend aus Verbindung (1), Verbindung (2) und/oder Verbindung (3) und mindestens einen Ambra- oder Adlerholz-Riechstoff.

8. Riechstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei die Verbindungen (1), (2) und/oder (3) jeweils 0,001 bis 10 Gew.-% der Riechstoffzusammensetzung ausmachen, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%.

9. Riechstoffzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, wobei der oder die Ambra-Riechstoff(e) und/oder Adlerholz-Riechstoff(e) ausgewählt ist bzw. sind aus der Gruppe bestehend aus den stereoisomeren 2,2,5,8,8,9a-Hexamethyloctahydro-4*H*-4a,9-methanoazuleno[5,6-*d*][1,3]dioxole, 2,5,8,8,9a-Pentamethyl-2-propyloctahydro-4*H*-4a,9-methanoazuleno[5,6-*d*][1,3]dioxole, 2,5,8,8,9a-Pentamethyl-2-(prop-1-en-1-yl)octahydro-4H-4a,9-methanoazuleno[5,6-d][1,3]dioxole, 2-(Methoxymethyl)-2,5,8,8,9a-pentamethyloctahydro-4*H*-4a,9-methanoazuleno[5,6-d][1,3]dioxole, 2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-1,3-dioxolane, 2',2',3,7,7-Pentamethylspiro[bicyclo[4.1.0]heptane-2,5'-[1,3]dioxane], 2'-Isopropyl-1,7,7-trimethylspiro[bicyclo[2.2.1]heptane-2,4'-[1,3]dioxane], 1-(2',2',6'-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol, 2-Methyl-5-(5',5',6'-trimethylbicyclo[2.2.1hept-2'-yl)cyclohexanon, Decahydro-2,2,6,6,7,8,8-heptamethyl-2*H*-indeno[4,5-b]furan,6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5*H*)-indanon, 1a,3,3,4,6,6-Hexamethyl-1a,2,3,4,5,6,7,7a-octahydronaphtho[2,3-*b*]oxirene, 7,7,8,9,9-Pentamethyl-4,4a,5,6,7,8,9,9b-octahydroindeno[4,5-*d*][1,3]dioxin, 7,7,8,9,9-Pentamethyl-6,6a,7,8,9,9a-hexahydro-5*H*-cyclopenta[h]quinazolin, 7,7,8,9,9-pentamethyl-6,7,8,9-tetrahydro-5*H*-cyclopenta[*h*]quinazolin, 2,6,6,7,8,8-Hexamethyldecahydro-2*H*-indeno[4,5-*b*]furan, 2,2,6,6,7,8,8-Heptamethyldecahydro-2*H*-indeno[4,5-*b*]furan, 2,2,7,7,8,9,9-Heptamethyldecahydroindeno[4,3a-b]furan, 7-Methoxy-1,1,5,5-tetramethyl-1,3,4,5,6,7-hexahydro-2*H*-2,4a-methanonaphthalen, 5,5-Dimethyl-2-propylhexahydro-2*H*-2,4a-methanonaphthalen-1(5*H*)-one, 2,2,9,11-Tetramethylspiro[5.5]undec-8-en-1-yl acetate, 3,8,8,11a-Tetramethyldodecahydro-5H-3,5a-epoxynapht[2,1-C]oxepin, 3a,6,6,9a-Tetramethyl-1,2,3a,4,6,7,8,9,9a,9b-decahydronaphtho[2,1-*b*]furane und 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-*b*]furane sowie den Reaktionsprodukten aus der säurekatralysierten Cyclisierung von 1-(1',6'-Dimethyl-4'-(4''-methylpent-3''-en-1''-yl)cyclohex-3'-en-1'-yl)ethan-1-on.

10. Verfahren zum Parfümieren eines Produkts umfassend die Schritte:

(i) Bereitstellen einer Verbindung oder Mischung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder einer Riechstoffzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, und

(ii) Hinzufügen der Verbindung oder der Mischung von Verbindungen oder der Riechstoffzusammensetzung zu dem zu parfümierenden Produkt, vorzugsweise in einer sensorisch effektiven Menge, insbesondere in einer Menge, die ausreichend ist, um eine olfaktorische Note zu vermitteln, zu verstärken und/oder zu modifizieren.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei in Schritt (ii) Verbindung (1) zu dem zu parfümierenden Produkt hinzugefügt wird, um eine ambraartige und/oder Adlerholz-Note zu vermitteln, zu verstärken, zu modifizieren und/oder zu fixieren und/oder wobei Verbindung (2) zu dem zu parfümierenden Produkt hinzugefügt wird, um eine holzige, ambraartige, Adlerholz-, pfefferige und/oder grüne Note zu vermitteln, zu verstärken, zu modifizieren und/oder zu fixieren und/oder wobei in Schritt (ii) Verbindung (3) zu dem zu parfümierenden Produkt hinzugefügt wird, um eine holzige, ambraartige, Adlerholz-, pfefferige und/oder grüne Note zu vermitteln, zu verstärken, zu modifizieren und/oder zu fixieren.

12. Parfümiertes Produkt umfassend eine Verbindung oder Mischung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder eine Riechstoffzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9.

13. Parfümiertes Produkt gemäß Anspruch 12, wobei das Produkt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Waschmitteln und Reinigungsmitteln, Hygiene- und Pflegeprodukten, bevorzugt im Bereich Körper- und Haarpflege, Kosmetik und Haushalt, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Parfümextrakten, Eau de Parfums, Eau de Toilettes, Aftershavelotionen, Eau de Colognes, Pre-Shaveprodukten, parfümierten Feuchttüchern, sauren, alkalischen oder neutralen Detergenzien, Textilfreshener, Bügelhilfen, flüssigen Waschmitteln, pulverförmigen Waschmitteln, Wäschebehandlungsmittel, Weichspüler, Waschseifen, Waschmitteltabs, Desinfektionsmitteln, Oberflächendesinfektionsmitteln, Lufterfrischern, Aerosolsprays, Wachsen und Lacken, Körperpflegeprodukten, Handcremes und -lotionen, Fußcremes und -lotionen, Enthaarungscremes und -lotionen, Aftershavecremes und -lotionen, Bräunungscremes und -lotionen, Haarpflegeprodukten, Deodorants, Antitranspirantien, dekorativen kosmetischen Produkten, Kerzen, Lampenölen, Räucherstäbchen, Insektiziden, Abwehrmitteln und Treibmitteln.

14. Parfümiertes Produkt gemäß Anspruch 12 oder 13, wobei die Gesamtmenge der Riechstoffzusammensetzung in einem Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, liegt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Produkts.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2023/071904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 49/21(2006.01)i; ***C07C 49/255***(2006.01)i; ***C11B 9/00***(2006.01)i

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)

C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012077722 A1 (DILK ERICH [DE] ET AL) 29 March 2012 (2012-03-29) cited in the application [0107];claim 1	1-14
A	US 3869516 A (WIEGERS WILHELMUS J ET AL) 04 March 1975 (1975-03-04) column 2; compound (IV)	1-14
A	JP 2012017274 A (KAO CORP) 26 January 2012 (2012-01-26) page 2; compound (1) and (2)	1-14

☐ 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
27 February 2024	**06 March 2024**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands (Kingdom of the)** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Hacking, Michiel** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2023/071904

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2012077722 A1	29 March 2012	NONE	
US 3869516 A	04 March 1975	AU 467691 B2	11 December 1975
		BE 800629 A	07 December 1973
		CA 1042019 A	07 November 1978
		CH 568952 A5	14 November 1975
		DE 2322359 A1	20 December 1973
		FR 2187746 A1	18 January 1974
		GB 1374394 A	20 November 1974
		IT 1023020 B	10 May 1978
		JP S4942656 A	22 April 1974
		NL 7307849 A	11 December 1973
		US 3869516 A	04 March 1975
JP 2012017274 A	26 January 2012	JP 5604198 B2	08 October 2014
		JP 2012017274 A	26 January 2012

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2023/071904

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C49/21 C07C49/255 C11B9/00
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2012/077722 A1 (DILK ERICH [DE] ET AL) 29. März 2012 (2012-03-29) in der Anmeldung erwähnt [0107]; Anspruch 1	1-14
A	US 3 869 516 A (WIEGERS WILHELMUS J ET AL) 4. März 1975 (1975-03-04) Spalte 2; Verbindung (IV)	1-14
A	JP 2012 017274 A (KAO CORP) 26. Januar 2012 (2012-01-26) Seite 2; Verbindung (1) and (2)	1-14

☐ 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
27. Februar 2024	06/03/2024

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	Hacking, Michiel

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2023/071904

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2012077722 A1	29-03-2012	KEINE	
US 3869516 A	04-03-1975	AU 467691 B2	11-12-1975
		BE 800629 A	07-12-1973
		CA 1042019 A	07-11-1978
		CH 568952 A5	14-11-1975
		DE 2322359 A1	20-12-1973
		FR 2187746 A1	18-01-1974
		GB 1374394 A	20-11-1974
		IT 1023020 B	10-05-1978
		JP S4942656 A	22-04-1974
		NL 7307849 A	11-12-1973
		US 3869516 A	04-03-1975
JP 2012017274 A	26-01-2012	JP 5604198 B2	08-10-2014
		JP 2012017274 A	26-01-2012