



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 31/135
C 11 B // 9/00



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

617 648

⑳ Gesuchsnummer: 1072/76

㉒ Anmeldungsdatum: 28.01.1976

⑳ Priorität(en): 12.02.1975 US 541027

㉔ Patent erteilt: 13.06.1980

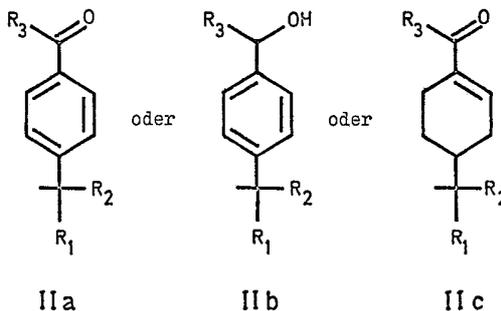
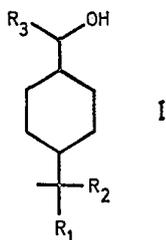
④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 13.06.1980

⑦③ Inhaber:
L. Givaudan & Cie Société Anonyme,
Vernier-Genève, Patentdienst, Basel

⑦② Erfinder:
Gary W. Shaffer, Wayne/NJ (US)
Kenneth L. Purzycki, Lake Parsippany/NJ (US)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von substituierten Cyclohexanen.**

⑤⑦ Verbindungen der Formel

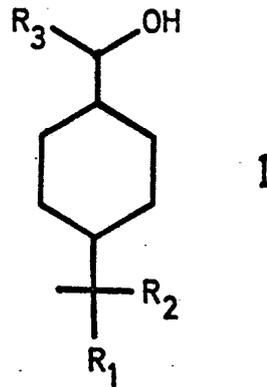


worin R_1 und R_3 C_{1-3} -Alkyl und R_2 Methyl oder Aethyl bedeuten, und die Gesamtsumme der Kohlenstoffatome in $R_1 + R_2 + R_3$ 6 nicht übersteigt, werden erhalten, indem man eine Verbindung der Formeln

worin R_1 , R_2 und R_3 obige Bedeutung besitzen, hydriert.
Die Verbindungen I stellen Riechstoffe mit Sandelholznoten dar.

PATENTANSPRUCH

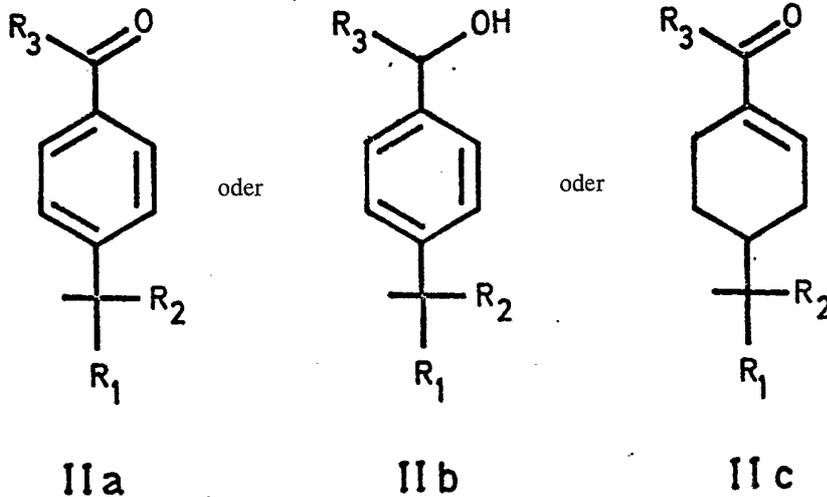
Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_3 C_{1-3} -Alkyl und R_2 Methyl oder Äthyl bedeuten, und die Gesamtsumme der Kohlenstoffatome in

$R_1 + R_2 + R_3$ 6 nicht übersteigt,

20 dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



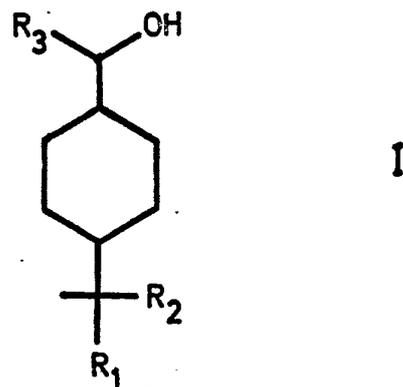
worin R_1 , R_2 und R_3 obige Bedeutung besitzen, hydriert.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer α -Hydroxyalkyl-4-t-alkyl-cyclohexane (wie unten definiert), die Sandelholznoten aufweisen und als Riechstoffe verwendet werden können.

Wie viele andere bekannte Naturstoffe, die über höchst wertvolle Riechstoffeigenschaften verfügen, ist auch das ostindische Sandelholzöl den Zufälligkeiten der Naturstoffe ausgesetzt. Den Parfümeuren stellt sich einer breiten Verwendung dieses Materials die Tatsache entgegen, dass es nur in beschränktem Mass und zu hohem Preis zugänglich ist.

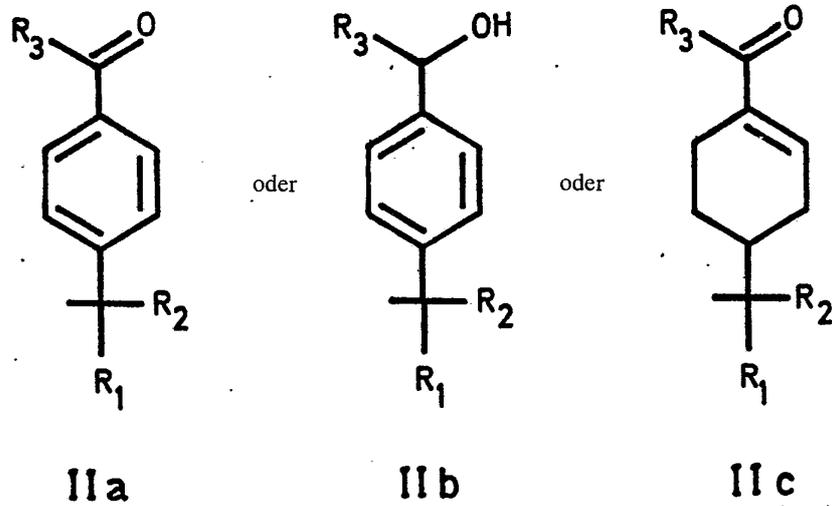
Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Sandelholzöl durch synthetische Substitute zu ersetzen. Obschon es bekannt ist, dass α - und β -Santalol diejenigen Komponenten des Sandelholzöls darstellen, die für die gewünschten Riechstoffeigenschaften verantwortlich sind, sind diese beiden Alkohole bislang nach keinem kommerziell attraktiven Verfahren zugänglich. Deshalb ist es logisch, dass jede Substanz, die über Sandelholzöleigenschaften verfügt und die auf einem ökonomischen Weg zugänglich ist, sofort die Aufmerksamkeit der Parfümeure, die an Sandelholzölsubstituten interessiert sind, auf sich ziehen wird.

Die erfindungsgemäss hergestellten neuen α -Hydroxyalkyl-4-t-alkylcyclohexane weisen die Formel:



worin R_1 und R_3 C_{1-3} -Alkylradikale, R_2 Methyl oder Äthyl darstellen und die Gesamtsumme der Kohlenstoffatome in $R_1 + R_2 + R_3$ 6 nicht übersteigt, auf.

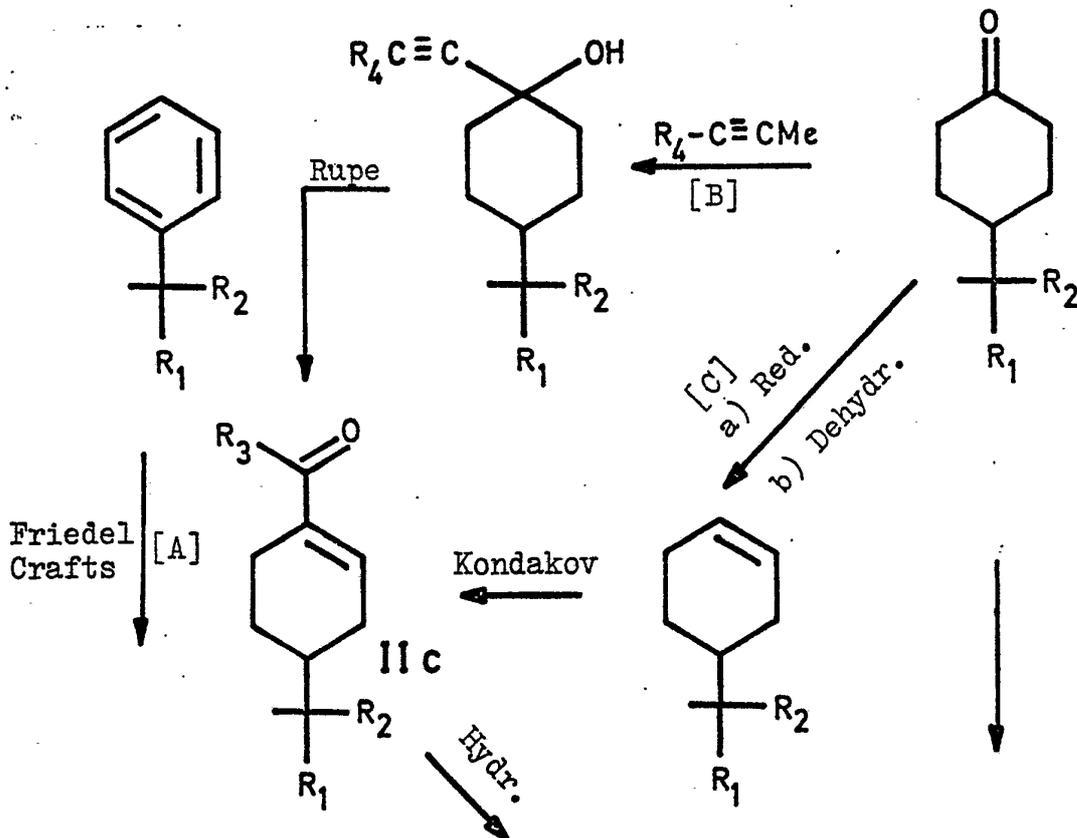
Die neuen Verbindungen I werden erfindungsgemäss dadurch erhalten, dass man eine Verbindung der Formeln

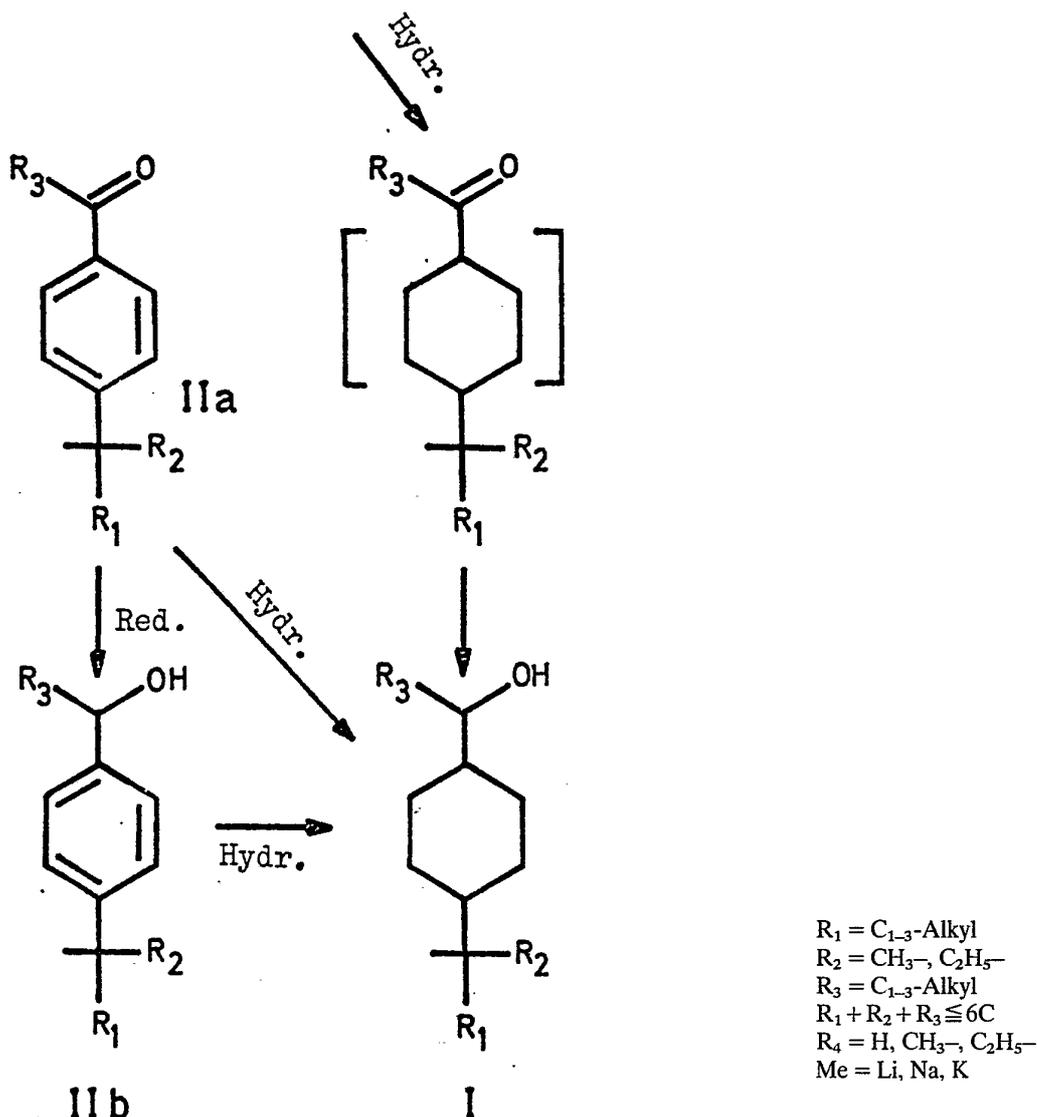


worin R_1 , R_2 und R_3 obige Bedeutung besitzen, hydriert.

Die neuen Verbindungen I und die benötigten Ausgangsmaterialien können also aus den entsprechenden t-Alkylbenzolen oder 4-t-Alkylcyclohexanen auf verschiedenen Wegen,

wie dies im folgenden graphisch dargestellt ist, erhalten werden. Die im Reaktionsschema aufgeführten Zwischenprodukte sind käuflich oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.





Gemäss Reaktionsweg A kann ein t-Alkylbenzol nach Friedel Crafts alkanoyliert werden, wobei ein Reaktionsgemisch erhalten wird, das im wesentlichen aus dem 4-t-Alkylalkanoylbenzol IIa besteht. Dieses Keton kann hierauf unter Verwendung eines geeigneten Katalysators zum gewünschten Alkohol I hydriert werden.

Gemäss Reaktionsweg B wird das 4-t-Alkylcyclohexanon mit einem geeigneten Acetylid, R₄-C≡CMe [R₄ = H, CH₃-, C₂H₅-, Me = Li, Na oder K] zum entsprechenden Äthynylalkohol umgesetzt, welcher hierauf durch die bekannte Rupeumlagerung (d. h. unter dem Einfluss von Ameisensäure) in das entsprechende Alkanoylcyclohexen IIc übergeführt wird. Dieses 4-t-Alkyl-1-alkanoylcyclohexen kann hierauf in einem ein- oder zweistufigen Verfahren zum gewünschten Alkohol I hydriert werden.

Gemäss Reaktionsweg C wird das 4-t-Alkylcyclohexanon in das 4-t-Alkylcyclohexen übergeführt, indem zuerst reduziert und hierauf dehydriert wird. Das erhaltene Olefin kann hierauf unter Benützung der bekannten Kondakov-Reaktion in ein Reaktionsgemisch übergeführt werden, das das 4-t-Alkyl-1-alkanoylcyclohexan IIc enthält; dieses Cyclohexen kann wie oben erwähnt in den gewünschten Alkohol I übergeführt werden.

Wie oben erwähnt, sind die Alkohole der vorliegenden Erfindung auf verschiedenen Wegen zugänglich. Viele der dabei benötigten 1-Alkanoyl-4-t-alkylbenzole, 1-Alkanoyl-4-t-alkylcyclohexene und 1-Alkanoyl-4-t-alkylcyclohexane, die dabei als Zwischenprodukte Verwendung finden, sind bekannt oder

können nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise wie im Reaktionsschema ausgeführt, dargestellt werden. Beispielsweise ist das 1-Acetyl-4-t-butylcyclohexen von M. S. Newman et al., J. Am. Chem. Soc. 82, 4098 (1960) beschrieben, und das 4-t-Butylacetophenon schliesslich ist von J. C. Butler et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 1906 (1954) beschrieben worden.

Gemäss Methode A wird das 1-Alkanoyl-4-t-alkylbenzol vorzugsweise unter Verwendung eines Rhodium- oder Rutheniumkatalysators reduziert. Diese Katalysatoren gewährleisten ein Minimum an Hydrogenolyse.

Die Bedingungen bezüglich Katalysator, Lösungsmittel, Reaktionstemperatur, Wasserstoffdruck und Reaktionszeit (obwohl diese Grössen wahrscheinlich nicht unabhängig voneinander sind) werden als nichtkritisch angesehen. Es ist hingegen bevorzugt, einen 5%-Rhodium-auf-Aluminium-Katalysator in Mengen von 0,5 bis 10 Gew. % des eingesetzten Ketons zu verwenden. Die Hydrierung wird zweckmässigerweise bei Temperaturen zwischen 25 und 60 °C und bei Drücken zwischen 30 und 300 psi durchgeführt (1 psi = 0,068 atm.).

Die Verwendung eines Lösungsmittels ist fakultativ. Die Hydrierung kann demgemäss mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise Äthanol, Essigsäure, Pentan usw. in Betracht. Die Angaben bezüglich Katalysatormenge, Temperaturbereich, Druck und Lösungsmittel dienen bloss zur Illustration und sollen nicht als Limitierung der Erfindung betrachtet werden.

Alternativ kann die Hydrierung des Ketons in zwei Stufen erfolgen, wobei zuerst die Carbonylgruppe zu einer Alkoholgruppe reduziert wird. Dabei können Methoden Verwendung finden, die bekannt sind (beispielsweise Verwendung von NaBH_4 , LiAlH_4 , normale katalytische Reduktion usw.), hierauf kann Hydrierung des resultierenden Benzylalkohols erfolgen, wobei, wie oben erwähnt, ein Rhodiumkatalysator Verwendung finden kann.

Gemäss Methoden B und C des Reaktionsschemas kann das 1-Alkanoyl-4-t-alkylcyclohexen zum neuen Alkohol I unter Verwendung verschiedener Methoden, die für die Hydrierung von α,β -ungesättigten Ketonen zu Alkoholen bekannt sind, durchgeführt werden. Es kann beispielsweise ein Zweistufen-Verfahren Verwendung finden, wobei zuerst eine der zwei ungesättigten Bindungen hydriert wird. Bevorzugt ist allerdings das 1-Alkanoyl-4-t-alkylcyclohexen in einem 1-Stufen-Verfahren in den gewünschten Alkohol überzuführen.

Die Bedingungen für das 1-Stufen-Verfahren bezüglich Katalysator, Lösungsmittel, Reaktionstemperatur, Wasserstoffdruck und Reaktionszeit scheinen nichtkritisch zu sein (doch sind die Parameter wahrscheinlich voneinander abhängig). Es sind eine Reihe von Katalysatoren bekannt, mit denen α,β -ungesättigte Ketone in gesättigte Alkohole übergeführt werden können, es sind dies Platin, Palladium, Raney-Nickel, Rhodium, Ruthenium usw.

Vorzugsweise wird unter Verwendung des ökonomischen Raney-Nickels gearbeitet, da dabei überraschenderweise das cis-Isomere des gewünschten Alkohols zum weitaus überwiegenden Teil, beispielsweise zu 60 bis 85%, anfällt. Eine Trennung des 1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexans in das cis- und trans-Isomere hat nämlich gezeigt, dass die so sehr erwünschte Sandelholznote dieser Verbindung im wesentlichen auf den Gehalt an cis-Isomerem in der Verbindung zurückzuführen ist. Bei diesem Verfahren sind die Bedingungen bezüglich Temperatur, Lösungsmittel, Druck und Katalysatormenge nicht kritisch.

Bevorzugt wird der Katalysator in einer Menge, die ungefähr 5 bis 15% des verwendeten Ketons entspricht, eingesetzt. Der bevorzugte Temperaturbereich ist der von 80 bis 120° C, und der bevorzugte Druckbereich liegt zwischen 60 und 600 psi. Es können Lösungsmittel verwendet werden, was jedoch nicht zwingend ist. Wenn solche Lösungsmittel zum Einsatz gelangen, werden vorzugsweise solche mit niedrigem Dampfdruck eingesetzt. Wiederum sind die angegebenen Bedingungen bezüglich Temperatur, Druck und Katalysatormenge illustrativ und sollen als nichtlimitierend verstanden werden, denn es hat sich gezeigt, dass auch Bedingungen, die weit ausserhalb der angegebenen Bereiche liegen, noch angewandt werden können. Wie vorne erwähnt, muss festgehalten werden, dass die Tatsache, dass unter Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator das cis-Isomere des Reaktionsproduktes im Überschuss vorliegt, als überraschend angesehen werden. Bei Verwendung der anderen Hydriermethoden resultiert nämlich üblicherweise ein Reaktionsgemisch, das zu gleichen Teilen aus cis- und aus trans-Isomerem besteht. Bei Verwendung von Raney-Nickel beträgt das entsprechende Verhältnis ungefähr 2-3 zu 1.

Die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung können als Riechstoffe Verwendung finden, beispielsweise in Parfums, Seifen und anderen Toilettenartikeln. Sie sind insbesondere, obschon nicht exklusiv, als Substitute oder partielle Substitute für natürliches Sandelholzöl geeignet.

Diese Tatsache ist äusserst überraschend, da es sich bei den Verbindungen der Formel I, die monocyclisch sind, um Verbindungen handelt, die strukturmässig mit dem bekannten α - und β -Santalol keine Verwandtschaft aufweisen.

Ferner muss in diesem Zusammenhang erwähnt werden, dass die Verbindungen der Formel I, worin $\text{R}_3 = \text{H}$, keine

Sandelholznoten aufweisen und geruchsmässig mit den vorliegenden neuen Verbindungen überhaupt in keiner Weise konkurrieren können.

Es wurde ferner festgestellt, dass alle Verbindungen der Formel I die Sandelholznote aufweisen. Allerdings ist die Note am ausgeprägtesten und intensivsten in den niedrigen Homologen der Serie, nämlich im 1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan; sie nimmt ab in dem Masse, wie das Molekulargewicht der weiteren Verbindungen der Formel I ansteigt. Dieses Ansteigen kann auf Vergrösserung des Hydroxyalkylteils oder der t-Alkylgruppe zustande kommen. Homologe, die mehr als 15 Kohlenstoffatome aufweisen, verfügen (unter Normalbedingungen) im allgemeinen nur noch über einen äusserst schwachen Sandelholzgeruch.

Wie schon vorne ausgeführt, ist im Falle des 1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexans das cis-Isomere bevorzugt.

Die neuen Verbindungen I können demgemäss mit Parfüm-ölen, Konzentraten und anderen in der Parfümerie verwendeten Chemikalien gemischt werden, um den entstehenden Formulierungen Sandelholznoten zu verleihen. Die wichtigste Verwendung beruht darauf, in besagten Formulierungen das natürliche Sandelholzöl ganz oder teilweise zu ersetzen.

Die folgenden Beispiele dienen zur Illustrierung der Erfindung. Sie widerspiegeln bevorzugte Aspekte der Erfindung und sollen in keiner Weise limitierend ausgelegt werden.

Falls nicht anders vermerkt, sind die Temperaturen in ° C angegeben. Die Infrarot-Banden sind in cm^{-1} angegeben. Die NMR-Spektren wurden in Chloroform- d_1 aufgenommen, die Signale in δ -Einheiten relativ zu TMS (O,O angegeben), die Molekulargewichte wurden massenspektroskopisch ermittelt. Zwecks Analysezwecken wurden auch gaschromatographische Methoden verwendet.

Beispiel 1

1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan aus 1-Acetyl-4-t-butylcyclohexen

A. Zweistufenverfahren

Eine Lösung von 70 g (0,39 Mol) 1-Acetyl-4-t-butylcyclohexen in 200 ml Äthanol wird unter Verwendung von 0,5 g 5%igem Palladium auf Holzkohle in einer Parrbombe bei einem Druck von 50 psi Wasserstoffdruck hydriert. Nach Absorption der theoretischen Menge (0,39 Mol) Wasserstoff wird die Reaktion abgebrochen, das Reaktionsgemisch filtriert, konzentriert und unter vermindertem Druck destilliert, wobei ein Gemisch von cis- und trans-1-Acetyl-4-t-butylcyclohexan im Verhältnis etwa 1:1 anfällt: 64,6 g (Ausbeute 91%); Sdp. 64 bis 92° C (8 mmHg); MG: 182 (MS); gemäss NMR ist kein Vinylwasserstoff vorhanden.

Eine Lösung von 30 g (0,16 Mol) dieses 1:1-Gemisches von cis- und trans-1-Acetyl-4-t-butylcyclohexan in 30 ml wasserfreiem Äther wird tropfenweise zu einem gerührtem Gemisch von 4 g Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml wasserfreiem Äther gegeben. Nach erfolgter Zugabe wird das Gemisch unter Rückfluss 5 Stunden erhitzt, abgekühlt und tropfenweise mit gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt, bis eine klare ätherische Schicht resultiert. Das Gemisch wird filtriert, mit 10%iger Natriumlauge und hierauf mit Wasser gewaschen, getrocknet, konzentriert und destilliert. Es resultiert ein 1:1-Gemisch von cis- und trans-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan: 25 g (Ausbeute 83,3%); Sdp. 75 bis 85° C (2 mmHg); MG: 184; NMR: keine Absorption zwischen 2,0 bis 2,2 (Acetylmethyl H); 3330 (Hydroxyl).

B. Einstufenverfahren unter Verwendung von Raney-Nickel und einem Lösungsmittel

Ein Gemisch von 353 g (2,0 Mol) 1-Acetyl-4-t-butylcyclohexen, 100 ml n-Butanol und 35 g Raney-Nickel (aktiviert durch mehrmaliges Waschen mit Methanol) wird bei 100° C

bei einem Wasserstoffdruck von 300 psi hydriert. Die Reaktion wird abgebrochen, sobald die Wasserstoffaufnahme aufhört (aufgenommene Wasserstoffmenge: 3,1 Mol, 78% der theoretischen Menge). Der Katalysator wird durch Filtration entfernt und durch frischen Katalysator ersetzt. Die Reaktion wird fortgeführt, bis auch noch die restlichen 0,9 Mole Wasserstoff verbraucht sind. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels resultiert ein Gemisch von 1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan, 77% cis-Isomeres und 23% trans-Isomeres.

C. Einstufenverfahren unter Verwendung von Raney-Nickel ohne Lösungsmittel

Ein Gemisch von 200 g (1,11 Mol) 1-Acetyl-4-t-butylcyclohexan und 20 g Raney-Nickel (durch mehrmaliges Waschen mit Methanol aktiviert) wird bei 100° C und einem Wasserstoffdruck von 300 psi hydriert, bis die Wasserstoffaufnahme aufhört (2,2 Mol Wasserstoff). Nach Filtration resultiert ein rohes Produkt, das zu 64% aus dem cis-Isomeren und 36% aus dem trans-Isomeren von 1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan besteht. Eine Verunreinigung (1-Acetyl-4-t-butylcyclohexan) kann nicht festgestellt werden.

Beispiel 2

cis-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan und trans-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan

Ein gemäss Beispiel 1A hergestelltes Gemisch von cis- und trans-1-Acetyl-4-t-butylcyclohexan wird mittels Vakuumdestillation in die einzelnen Komponenten aufgetrennt, wobei eine Nester-Faus-Drehbandkolonne benützt wird. Die physikalischen Konstanten der zwei Isomeren sind die folgenden:

cis-1-Acetyl-4-t-butylcyclohexan: MG: 182 (MS); Sdp. 84 bis 86° C (8 mmHg); 0,80 (9H, S, t-Butyl H), 2,12 (3H, S, Acetylmethyl H); IR 1710, 1365, 1355, 1175, 1140.

trans-1-Acetyl-4-t-butylcyclohexan: MG: 182 (MS); Sdp. 92 bis 93° C (8 mmHg); NMR 0,85 (9H, S, t-Butyl H), 2,10 (3H, S, Acetylmethyl H); IR 1710, 1365, 1250, 1168.

Das cis-Isomere wird in einer Lösung von Natriumcarbonat in wässrigem Methanol zu einem 90:10%-Gemisch von trans: cis-1-Acetyl-4-t-butylcyclohexan epimerisiert. Die spektralen Daten dieses Gemisches sind im wesentlichen die des reinen trans-Isomeren.

Jedes der beiden 1-Acetyl-4-t-butylcyclohexanisomeren wird nun unter Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Alkoholen reduziert (siehe auch Beispiel 1A). Die physikalischen Konstanten der beiden Isomeren sind die folgenden:

cis-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan: MG: 184 (MS); Sdp. 75 bis 77° C (2 mmHg); NMR 0,85 (9H, S, t-Butyl H); 1,0 bis 1,8 (13H, M, Methyl D bei 1,22, J = 6 Hz), 3,93 (1H, M, Ha zu OH); IR 3330, 1365, 1240, 1235, 1065, 935, 880.

trans-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan: MG: 184 (MS); Sdp. 80 bis 85° C (2 mmHg); NMR 0,85 (9H, S, t-Butyl H), 1,0 bis 1,8 (13H, M, mit Methyl D bei 1,16, J = 6,5 Hz), 3,53 (1H, M, Ha zu OH); IR 3340, 1365, 1235, 1150, 1068, 950, 930, 900, 880.

Die erwünschte Sandelholznote des 1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexans ist hauptsächlich dem Gehalt an cis-Isomere zuzuschreiben.

Beispiel 3

cis- und trans-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan aus 4-t-Butylacetophenon

Ein Gemisch von 17,6 g (0,10 Mol) 4-t-Butylacetophenon, 1,3 g 5%igem Rhodium auf Aluminiumoxyd, wenigen Tropfen Essigsäure und 10 ml absolutem Methanol wird in einer Parrbombe bei einem Wasserstoffdruck von 50 psi bei Zimmer-

temperatur hydriert. Die Reaktion wird abgebrochen, nachdem die Wasserstoffaufnahme aufgehört hat. Gemäss gaschromatographischer Analyse besteht das Reaktionsprodukt zu 8% aus 1-Acetyl-4-t-butylcyclohexan; der Katalysator wird mittels Filtration entfernt und das obige Procedure wiederholt, bis wiederum Aufhören der Wasserstoffaufnahme festgestellt wird. Das Gemisch wird filtriert, unter vermindertem Druck konzentriert und zu einem 1:1-Gemisch des cis- und trans-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexans destilliert, Ausbeute 91% (16,8 g). Die spektralen Daten sind dieselben, wie sie unter Beispiel 1 beschrieben sind.

Obiges Resultat wird auch erhalten, wenn als Lösungsmittel Essigsäure, Äthanol oder Pentan verwendet wird oder wenn als Katalysator 5% Rhodium auf Aktivkohle oder wenn bei 60° C oder bei 30 psi Druck hydriert wird.

Dasselbe Resultat wird ferner erhalten, wenn 1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylbenzol anstelle von 4-t-Butylacetophenon hydriert wird.

Um kleine Mengen von 1-Acetyl-4-t-butylcyclohexan aus dem primären Reaktionsgemisch zu entfernen, kann eine Vakuumdestillation zu Hilfe genommen werden. Dieses Procedure gestaltet sich einfacher als eine wiederholte Hydrierung.

Beispiel 4

cis- und trans-1-(1-Hydroxypropyl)-4-t-butylcyclohexan
Zu einem Gemisch von 24 g (1,0 Mol) Magnesiumspänen und 100 ml wasserfreiem Äthyläther werden 109 g (1,0 Mol) Bromäthan gegeben. Das resultierende Gemisch wird 2 Stunden bei Rückflusstemperatur gehalten. Es folgt nun Zugabe von 109 g (0,9 Mol) 1-Formyl-4-t-butylcyclohexan, tropfenweise innert 1 Stunde. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch 4 Stunden unter Rückfluss gehalten, abgekühlt, hierauf zu 100 ml eines Gemisches von gesättigter Ammoniumchloridlösung und Eis gegeben. Das Gemisch wird mit Äther (3 \times 100 ml) extrahiert und der Extrakt mit Wasser gewaschen, getrocknet, konzentriert und destilliert. Es resultiert ein 1:1-Gemisch von cis- und trans-1-(1-Hydroxypropyl)-4-t-butylcyclohexan: 116 g (Ausbeute 66%); Sdp. 89 bis 95° C (1 mmHg); MG: 198 (MS); NMR 0,85 (12H, S, Methyl H), 3,1 bis 3,9 (1H, breit α H); IR 3350, 1364, 970.

Beispiel 5

cis- und trans-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-amylocyclohexan
A. 1-Acetyl-4-t-amylocyclohexan

Zu einem gerührten Gemisch von 46 g Lithiumacetylid in 200 ml Benzol werden innert 3 Stunden 84,0 g (0,5 Mol) 4-t-Amylocyclohexanon gegeben. Nach beendeter Zugabe rührt man das Gemisch 1 Stunde weiter, gibt hierauf 500 ml Wasser tropfenweise zu und hält das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei Rückflusstemperatur. Man kühlt ab, trennt die Schichten und extrahiert die wässrige Schicht mit Äther. Die kombinierten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. Eine Destillation des verbleibenden Öls führt zu cis- und trans-4-t-Amyl-1-äthynylcyclohexanol: 49,8 g (51% Ausbeute), Sdp. 103 bis 104° C (0,5 bis 1,0 mmHg); NMR 2,48 (1H, S, Äthynyl H), 0,78 (9H, Methyl H); IR 3380, 3300, 1064 cm^{-1} .

Eine Lösung von 24,0 g (0,12 Mol) cis- und trans-4-t-Amyl-1-äthynylcyclohexanol und 75 ml 90%iger Ameisensäure wird 2 Stunden bei Rückflusstemperatur gehalten. Die Lösung wird abgekühlt, tropfenweise 10%ige Natronlauge im Überschuss zugegeben und hierauf das Gemisch mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingengt. Durch Destillation des zurückbleibenden Öls gewinnt man 1-Acetyl-4-t-amylocyclohexan: 13,2 g (Ausbeute 55%); Sdp. 63 bis 64° C (0,1 mmHg); MG: 194

(MS); NMR 6,93 (1 H, breit, Vinyl H), 2,25 (3 H, S, Acetylmethyl), 0,82 (9 H, Methyl H); IR 1662, 1639, 1385, 1248, 1068, 964, 907 cm^{-1} .

B. cis- und trans-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-amyloxylohexan

Gemäss Verfahren des Beispiels 1A wird aus 1-Acetyl-4-t-amyloxylohexan ein Gemisch von cis- und trans-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-amyloxylohexan gewonnen. Die Ausbeute beträgt 65%. Es handelt sich um ein Gemisch des cis- und trans-Isomeren im Verhältnis 1 : 1; Sdp. 89 bis 94° C (1 mmHg); MG: 198 (MS); NMR 1,20 (0,5H, D, J = 6 Hz, Methyl α zu OH im cis-Isomeren), 1,15 (0,5H, D, J = 6,5 Hz, Methyl α zu OH im trans-Isomeren), 0,77 (9H, scharf, Methyl H); IR 3360, 1455, 1070, 935 cm^{-1} .

Beispiel 6

Verwendung von cis- und trans-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan in Sandelholzkompositionen

Cis- und trans-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan (Verbindung A) kann mit Erfolg als wirksame Komponente von Sandelholzkompositionen eingesetzt werden.

Verbindung A	Gewichtsteile
Sandela (Polycyclisches Alkoholprodukt mit Sandelholznote)	200
Amyrisöl	700
Amerikan. Zedernholzöl	50
	50
	10000

Durch Zugabe der Verbindung A zu obiger Formulierung erhält man eine Komposition mit einer weichen, butterigen Sandelholznote, wie sie in natürlichem Sandelholzöl beobachtet werden kann. Aufgrund dieser ausgezeichneten Eigenschaft kann die Verbindung A bei der Herstellung von Sandelholznoten auf rein synthetischer Basis mit Erfolg Verwendung finden. Der obigen und ähnlichen Formulierungen kann die Verbindung A in Konzentrationen von etwa 10 bis 60 Gew. % zugesetzt werden.

Beispiel 7

Verwendung höherer Analogier in Sandelholzkompositionen

Der obige Effekt kann auch durch Verwendung von cis- und trans-1-(1-Hydroxypropyl)-4-t-butylcyclohexan, cis- und trans-1-(1-Hydroxy-2-methylprop-1-yl)-4-t-butylcyclohexan und cis- und trans-1-(1-Hydroxyäthyl)-4-t-amyloxylohexan im Formulierungstyp des Beispiels 6 erzielt werden. Allerdings ist der Effekt schwächer als der mit der Verbindung A des Beispiels 6 erreichte.

Beispiel 8

Verwendung von cis- und trans-1-(α -Hydroxyäthyl)-4-t-butylcyclohexan (Verbindung A) in einer holzig-blumigen Komposition

Der Sandelholzöleffekt der Verbindung A kann auch in der folgenden holzig-blumigen Komposition erzielt werden:

Verbindung A	Gewichtsteile
Amylzimtaldehyd	300
Aldehyd C-12 (Lauryl), in 10% Dipropylenglykol	21
	8

Benzylpropionat	25
Bergamotte (natürl.)	22
Methylphenylcarbinylacetat	14
Linalool, cœur	35
Ylang bourbon extra	14
γ -Methylionon	100
Jasmin (synthetisch)	35
α -Methyl- β -(p-tert.-butylphenyl)-propionaldehyd	70
p-tert.-Butylcyclohexylacetat	97
Vetiverylacetat	97
3,7-Dimethyl-7-octenol	56
1,1,4,4-Tetramethyl-6-äthyl-7-acetyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin	56
Undecalacton, 10% in Dipropylenglykol	8
	1000

In der obigen Formulierung wird durch Zugabe von etwa 20 bis 30% der Verbindung A ein erwünschter Abrundungseffekt erzielt; der Geruch der Komposition wird reicher und weicher, er entspricht dem durch die Zugabe von natürlichem Sandelholzöl erreichten. Für spezielle Effekte kann die Verbindung A gewünschtenfalls auch in höherer Menge eingesetzt werden.

Beispiel 9

Verwendung der Verbindung A in holzigen Kompositionen

Verbindung A	Gewichtsteile
Oranger liquide (α -Methylnaphthylketon)	280
Limonen	20
Linalool	38
Linalylacetat	66
Benzylacetat	95
γ -Methylionon	20
p-tert.-Butylcyclohexylacetat	152
Vetiverylacetat	114
Coumarin	115
1,1,4,4-Tetramethyl-6-äthyl-7-acetyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin Aldehyd C-12, 10% in Dipropylenglykol	40
Undecalacton, 10% in Dipropylenglykol	4
Diphenyloxid	6
Diphenylmethan	10
	10
	1000

Der mit der Verbindung A erzielte Geruchseffekt entspricht demjenigen, der durch Zugabe von Sandelholzöl erreicht werden könnte: der Komposition wird Körper verliehen, der holzige Charakter wird voller und reicher, und zudem wird ein erwünschter Abrundungseffekt erzielt.

Ähnliche Effekte können auch mittels Konzentrationen von weniger als 28% erreicht werden, beispielsweise mit nur 14%. Für spezielle Zwecke, d. h. um besondere Effekte zu erzielen, kann die Verbindung A aber auch noch höher (als 28%) dosiert werden.