

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C309/73

C11B 9/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96199913.6

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1070848C

[22] 申请日 1996.11.26

[21] 申请号 96199913.6

[30] 优先权

[32] 1995.12.20 [33] US [31] 08/575,418

[86] 国际申请 PCT/US96/19019 1996.11.26

[87] 国际公布 WO97/22580 英 1997.6.26

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.7

[73] 专利权人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 M·R·斯维克 F·A·哈特曼

[56] 参考文献

CHEMISCHE BERICHTE VOL. 95 1962. 4. 4 W. PRITZKOW UBER DIE KINETIK DER ACETOLYSE STELLUNGSISO LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, NO. 1991. 3. 12 1991. 3. 12 K. MORI "SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF FOUR

LIEBIGSTETRAHEDRON LETTERS VOL1991. 6. 24 1991. 6. 24 H URAA CARBONYLATION OF ALLKYL TETRAHEDRON VOL,27,NO7 1971. 4. 1 H. FELKIN INFLUENCI DE LA SUBSTITUTION SUR LA DOUBLE LIAISO JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY VOL56,NO1 1991. 1. 4 V. VAILLANCOURT SYNTHESIS AND ABSOLUTE CONFIGURATION OF THE ANTIPARASITIC FURANOSSES QUITERPENES FURODYS

审查员 陈 矛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孟八一 杨厚昌

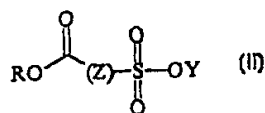
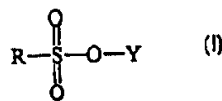
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 磺酸酯衍生香料

[57] 摘要

本发明涉及以醇的香气为基础的新型磺酸酯该磺酸酯如通式(I)(II)所示:

其中 R 和 Z 各自选自非离子或阴离子,取代或未取代的 C₁-C₃₀直链、支链或环状烷基、烯基、炔基、烷芳基、或芳基; Y 是当所述磺酸酯水解时能形成沸点(76-0mmHg)低于约 300℃ 有香味的醇的基团,但其中不包括甲磺酸香叶酯和橙花酯。优选将这些磺酸酯化合物掺入洗涤剂 and 清洁剂组合物中。

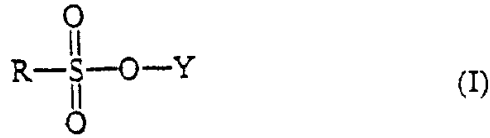


ISSN 1008-4274

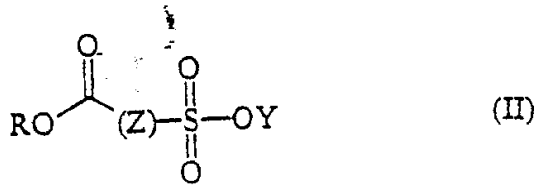
权 利 要 求 书

1. 磺酸酯衍生的香料化合物，选自式 (I) 和 (II) 所示的一类磺酸酯：

5



10



其中 R 和 Z 各自选自非离子或阴离子，取代或未取代的 C_1-C_{30} 直链、支链或环状烷基、烯基、炔基、烷芳基、或芳基；Y 是当所述磺酸酯水解时能形成在 760mmHg 下沸点低于 300°C 的有香味的醇的基团，但其中不包括甲磺酸香叶酯和橙花酯。

2. 权利要求 1 的磺酸酯衍生的香料化合物，其中 Y 是所述磺酸酯水解后能形成选自下述一类香味醇的基团：苯基异己醇、花香醇、 β -香茅醇、6, 8-二甲基-2-壬醇、环己基乙醇、苯乙醇、异冰片、葑醇、异环香叶醇、 (\pm) -芳樟醇、二氢月桂烯醇、2-苯基-1-丙醇、2-乙基己醇、顺 3-己烯醇、3, 7-二甲基-1-辛醇，或其相结合。

3. 前述权利要求任一项的磺酸酯衍生的香料化合物，其中所述磺酸酯选自所述香味醇的对甲苯磺酸酯、对溴苯磺酸酯、和甲磺酸酯，以及它们的混合物。

4. 权利要求 1 或 2 的磺酸酯衍生香料化合物，其中所述磺酸酯选自 β -香茅醇、苯基异己醇、顺 3-己烯醇、苯乙醇这一类香味醇衍生的磺酸酯及其混合物。

5. 对表面提供持久芳香气味的组合物，包含：

- (A) 能提供持久芳香气味的有效量前述权利要求任一项所述的磺酸酯衍生物香料化合物；
- (B) 能输送所述化合物到表面的有效量载体物质。

30

说明书

磺酸酯衍生香料

技术领域

- 5 本发明涉及以醇的香气为基础的新的磺酸酯香料，即这些磺酸酯化合物是有芳香气味的醇类衍生物，该类化合物包括一个水解后能形成有香味之醇的基团，这些醇的沸点于 760mmHg 气压下低于约 300℃。优选将这些磺酸酯化合物掺入洗涤和清洁组合物中。

发明背景

- 10 消费者所接受的清洁剂和洗涤剂产物，不仅由这些产物所能达到的效能来决定，也涉及到这些产物美学方面的问题。因此香料系统是成功配制此种市售产物的重要因素。

- 15 对于给定的产品使用何种香料是香料技术人员精心考虑的事情。虽然有很多化学品及物料可供他们采纳，但考虑到其获得难易性、成本、与组合物中其它成分的相容性等诸因素，实际挑选余地也就受到了限制。因此，对于成本低、与清洁剂及洗涤剂组合物可配伍的香料物质有不断的需求。

- 20 业已发现某些有香味的醇的磺酸酯特别适宜于洗涤剂和清洁剂组合物。具体地说，已发现有香味的醇的磺酸酯可水解，产生醇香料和相应的盐。此外，与洗涤剂和清洁剂组合物中直接使用该香味醇本身相比，此种可水解的香味醇磺酸酯释放香料持续时间更长。因此，此种物料给香料技术人员更多香料成分的挑选余地。以及使其配制上有更为灵活的设想。本发明以上这些优点和其他优点将从下面的说明中看出。

背景技术

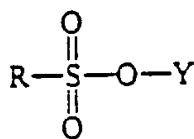
- 25 有关磺酸酯化学在 March 的“高等有机化学”，第 4 版，第 352-353, 372, 404-405, 498-499 页 (John Wiley & Sons, W. Y. 1992) 中有它全面的介绍。作为合成中间体的甲磺酸香叶酯和橙花酯，在 Bunton 等人的“类单萜溶剂化作用中的环化和重排” (有机化学杂志第 44 卷, No. 18, 第 3239 页 (1979)) 一文中介绍过。

30 发明概述

- 本发明涉及新的磺酸酯化合物，以此给广大不同消费者提供以另一种方式散发香味的产品。

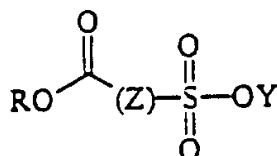
所述新的磺酸酯有式 (I) 和 (II) 之通式:

(I)



5

(II)



10

其中 R 和 Z 各自选自非离子或阴离子, 取代或未取代的 C₁-C₃₀ 直链、支链或环状烷基、烯基、炔基、烷芳基、或芳基; Y 是当所述磺酸酯水解时能形成沸点 (760mmHg) 低于约 300℃ 有香味的醇的基团, 但其中不包括甲磺酸香叶酯和橙花酯。

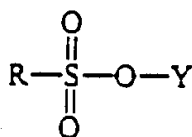
15

本文中所用百分比和比例均以组合物之总重计。

发明详细说明

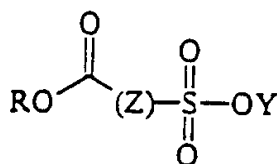
所述磺酸酯有式 (I) 和 (II) 之通式:

(I)



20

(II)



25

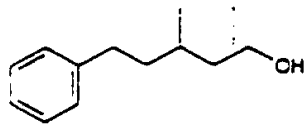
其中 R 和 Z 各自选自非离子或阴离子, 取代或未取代的 C₁-C₃₀ 直链、支链或环状烷基、烯基、炔基、烷芳基、或芳基; Y 是当所述磺酸酯水解时能形成沸点 (760mmHg) 低于约 300℃ 有香味的醇的基团, 但其中不包括甲磺酸香叶酯和橙花酯。

30

优选 R 和 Z 选自取代或未取代的 C₁-C₂₀ 直链、支链或环状烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基, 或含杂原子的环。Y 优选其磺酸酯水解后

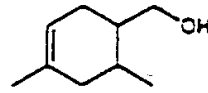
能形成下述一类香味醇的基团:

5



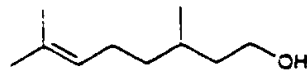
苯基异己醇

10



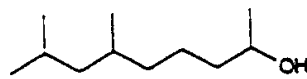
花香醇

15



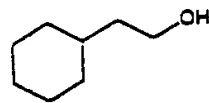
β -香茅醇

20



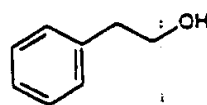
6, 8-二甲基-2-壬醇

25



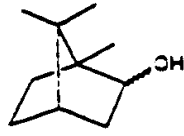
环己基乙醇

30



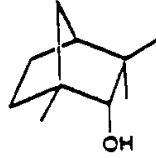
苯乙醇

5



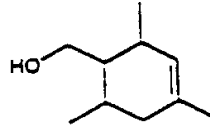
异冰片

10



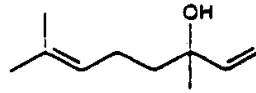
莜醇

15



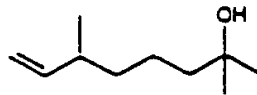
异环香叶醇

20



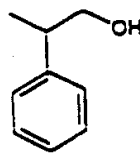
(±) - 芳樟醇

25

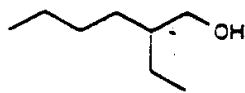


二氢月桂烯醇

30



2-苯基-1-丙醇



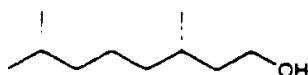
5

2-乙基-己醇



10

顺3-己烯醇



15

3,7-二甲基-1-辛醇

更优选的磺酸酯是以上这些醇的对甲苯磺酸酯 (tosylates), 对溴苯磺酸酯 (brosylates) 和甲磺酸酯 (mesylates), 最优选的磺酸酯是β-香茅醇、苯基异己醇、顺3-己烯醇和苯乙醇的对甲苯磺酸酯、对溴苯磺酸酯和甲磺酸酯。

20

当然, 本领域技术人员知道符合通式 (I) 和 (II) 的其它磺酸酯, 也可用于本发明中。

制备方法

下面的实施例进一步介绍和演示本发明范围内的具体实施方案。这些实施例只用作举例说明之目的, 而并不构成对本发明的限制, 由此可派生出各种变化 亦不偏离本发明之精神和范围。应明确, 用于制备本文磺酸酯的原料, 优选不含有能改变所述香味醇的基本芳香特性之物质。

25

实施例 1

对甲苯磺酸苯基异己酯

将苯基异己醇 (phenoxanol, 30.00g, 0.168mol) 和吡啶 (130ml), 在装有冷凝器、内部温度计、机械搅拌器和氩气进气口的烧瓶中混合。

30

该溶液冷却至 -10°C ，并通过 Gooch 管分批加入对甲苯磺酰氯 (39.28g, 0.202mol)，使反应温度保持于 $-10-0^{\circ}\text{C}$ 。3 小时后分批加入水 (20ml)，使反应温度维持在 5°C 以下。使反应混合物升至室温，倾入装有 275ml 乙醚的分液漏斗中。分层，用 $5\text{M H}_2\text{SO}_4$ (75ml)、饱和 CuSO_4 溶液 (75ml)、水 ($2 \times 75\text{ml}$)、和饱和 NaHCO_3 溶液 (75ml) 依次洗涤有机层，用 MgSO_4 干燥后，将该有机层过滤并浓缩，得到对甲苯磺酸苯异己酯，为浅黄色液体。用薄层色谱测定该产物纯度，并用 ^1H 和 ^{13}C NMR 确定其结构。

实施例 2

10 分别用花香醇、 β -香茅醇、6, 8-二甲基-2-壬醇、环己基乙醇、苯乙醇、异冰片、葑醇、异环香叶醇、(±)-芳樟醇、二氢月桂烯醇、2-苯基-1-丙醇、2-乙基己醇、顺 3-己烯醇、3, 7-二甲基-1-辛醇代替苯基异己醇重复实施例 1 的方法。

实施例 3

对甲苯磺酸 β -香茅醇酯

15 将 β -香茅醇 (21.05g, 0.128mol) 和四氢呋喃 (140ml) 在装有冷凝器、内温度计、机械搅拌器和氢气入口的烧瓶中混合。将该溶液冷至 -78°C ，用注射器加入正丁基锂 (56.3ml, 0.141mol, 2.5M 己烷液)。将该混合物搅拌 60 分钟，然后加入溶于 50ml 四氢呋喃中的对甲苯磺酰氯 (39.28g, 0.2019mol) 溶液。加完之后，将该混合物于 -78°C 搅拌 30 分钟，然后室温下过夜。加入乙醚 (100ml) 并用水 (100ml) 使混合物反应骤停。用 MgSO_4 干燥有机层。过滤并浓缩，剩下橙黄色液体。将该油状物在硅胶上，用 20% 乙醇乙酯的石油醚溶液洗脱，得到浅黄色液体物，此为对甲苯磺酸 β -香茅醇酯。用薄层色谱测定该化合物纯度，并用 ^1H 和 ^{13}C NMR 确定其结构。

25

实施例 4

对甲苯磺酸 2-乙基己酯

30 将 2-乙基己醇 (50.51g, 0.384 mol) 和吡啶 (260ml) 在装有冷凝器、内温度计、机械搅拌器和氢气入口的烧瓶中混合。将该溶液冷至 -5°C ，通过 Gooch 管分批加入对甲苯磺酰氯 (89.63g, 0.416mol)，使反应温度维持在 $-5-5^{\circ}\text{C}$ 之间。3 小时后，分批加入水 (40ml)，使温度维持在 5°C 以下。使反应混合物升至室温，然后倾入装有 540ml 乙醚的分液漏斗中。分层，用 $5\text{M H}_2\text{SO}_4$ ($2 \times 140\text{ml}$)、饱和 CuSO_4 溶液 (140ml)、

水 (2 × 140ml) 和饱和 NaHCO₃ 溶液 (140ml) 依次洗涤有机层。用 MgSO₄ 干燥后, 过滤有机层并浓缩, 得到浅黄色液体对甲苯磺酸 2-乙基己酯。用薄层色谱测定该产物纯度, 并用 ¹H 和 ¹³C NMR 确定其结构。

实施例 5

5 对溴苯磺酸 2-乙基己醇

用对溴苯磺酰氯代替对甲苯磺酰氯重复实施例 3 的方法。

实施例 6

甲磺酸苯基异己酯

用甲磺酰氯代替对甲苯磺酰氯重复实施例 1 的方法。

10

实施例 7

苯基异己基 (苯氧基乙酰) 磺酸酯

用氯磺酰乙酰氯代替对甲苯磺酰氯重复实施例 1 的方法。

组合物

本发明还涉及对表面能产生持久芳香气味的组合物, 该组合物包

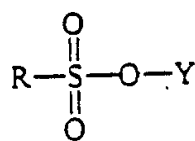
15 含:

(A) 能提供持久芳香气味的有效量磺酸酯衍生的香料化合物;
和

(B) 能输送所述化合物到表面的有效量载体物质;
其中所述磺酸酯衍生的香料化合物选自下述一类化合物。

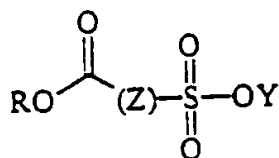
20

(I)



和 (II)

25



30

其中 R 和 Z 各自选自非离子或阴离子, 取代或未取代的 C₁-C₃₀ 直链、支链或环状烷基、烯基、炔基、烷芳基、或芳基; Y 是当所述磺酸酯水解时能形成沸点 (760mmHg) 低于约 300℃ 有香味的醇的基团, 但其中不包括甲磺酸香叶酯和橙花酯。

优选 R 和 Z 选自取代或未取代的 C₁-C₂₀ 直链、支链或环状烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基，或含杂原子的环。Y 优选其磺酸酯水解后能形成选自下述一类香味醇的基团：

5 苯基异己醇、花香醇、β-香茅醇、6, 8-二甲基-2-壬醇、环己基乙醇、苯乙醇、异冰片、葑醇、异环香叶醇、(±)-芳樟醇、二氢月桂烯醇、2-苯基-1-丙醇、2-乙基己醇、顺3-己烯醇、3, 7-二甲基-1-辛醇。

最优选的磺酸酯是β-香茅醇、苯基异己醇、顺3-己烯醇和苯乙醇的对甲苯磺酸酯、对溴苯磺酸酯和甲磺酸酯。

10 本发明组合物中所采用的载体和/或稀释剂是无毒、无刺激性物质，当其磺酸酯衍生的香料化合物混合时，能促使所述化合物沉积于表面上。本发明组合物优选含有约 25% 至约 95%，优选约 50% 至约 90% 液体载体。优选载体和/或稀释剂首先是水，因其成本低，易获取，安全，无环境污染。液体载体中水的含量至少约 50%、优选至少约 60% 的载体重量。

15 水和低分子量（例如小于 100g/mol）有机溶剂，例如乙醇、丙醇、异丙醇或丁醇之类的低级醇的混合物是适用的液体载体。低分子量醇包括一羟基醇、二羟基醇（乙二醇等）、三羟基醇（甘油等）以及多羟基醇（多醇）。