



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101809011 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 29

(21) 申请号 200880109085. X

(22) 申请日 2008. 09. 25

(30) 优先权数据

0718806. 3 2007. 09. 27 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CH2008/000396 2008. 09. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02009/039675 EN 2009. 04. 02

(73) 专利权人 奇华顿股份有限公司

地址 瑞士韦尔涅

(72) 发明人 P·克拉夫特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

C07D 313/00 (2006. 01)

C11B 9/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CA 2249843 A1, 1999. 04. 09, 说明书第 1-40 页.

CA 2325370 A1, 1999. 08. 12, 说明书第 1-22 页.

US 6525197 B1, 2003. 02. 25, 说明书第 1-16 栏.

审查员 郭晓赞

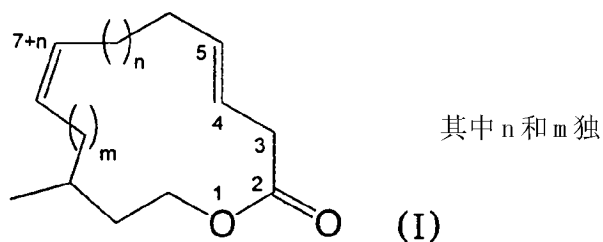
权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

作为香料的大环内酯

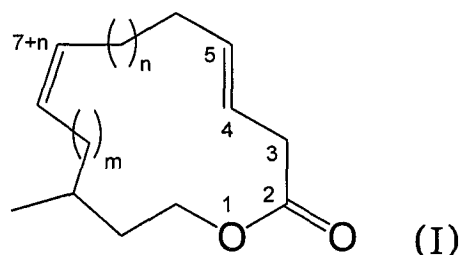
(57) 摘要

本发明涉及式 (I) 的包含 14-17 个环原子的甲基 - 取代的双键 - 不饱和的大环内酯



立地选自 1, 2, 3 和 4, 条件是 $3 \leq n+m \leq 6$ 。本发明进一步涉及它们作为增香剂的用途和包含它们的香料组合物。

1. 式 (I) 化合物

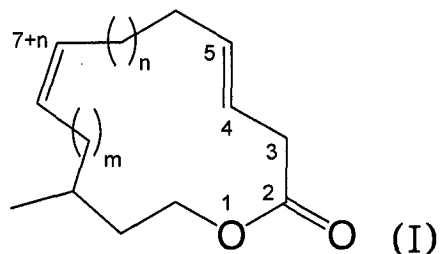


其中, n 和 m 独立地选自 1 和 2, 条件是 $3 \leq n+m$; 和

C-4 和 C-5 之间的双键为 (E)- 构型, 且 C-(7+n) 和 C-(8+n) 之间的键为 (Z)- 构型。

2. 根据权利要求 1 的化合物, 所述化合物选自 (4E, 8Z)-12- 甲基氧杂环十四碳 -4, 8- 二烯 -2- 酮和 (4E, 9Z)-13- 甲基氧杂环十五碳 -4, 9- 二烯 -2- 酮。

3. 式 (I) 化合物或其混合物作为香料的用途



其中, n 和 m 独立地选自 1 和 2, 条件是 $3 \leq n+m$; 和

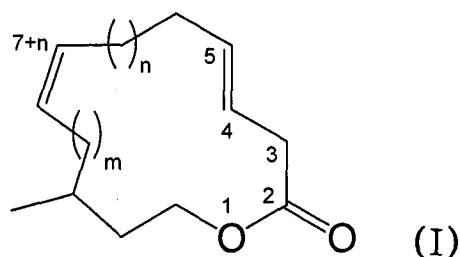
C-4 和 C-5 之间的双键为 (E)- 构型, 且 C-(7+n) 和 C-(8+n) 之间的键为 (Z)- 构型。

4. 香料用品, 所述香料用品包含权利要求 1 中定义的式 (I) 化合物或其混合物和消费品基质。

5. 根据权利要求 4 的香料用品, 其中所述消费品基质选自精细香料、家用产品、洗衣产品、身体护理产品和化妆品。

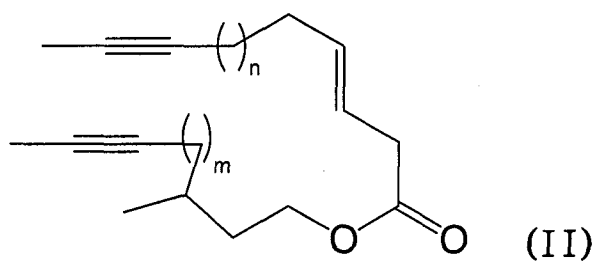
6. 改善、增强或改变芳香组合物或香料用品的方法, 所述方法通过向芳香组合物或香料用品中加入嗅觉可接受的量的权利要求 1 中定义的式 (I) 化合物或其混合物来进行。

7. 制备式 (I) 化合物的方法,



其中, n 和 m 独立地选自 1 和 2, 条件是 $3 \leq n+m$; 和

C-4 和 C-5 之间的双键为 (E)- 构型, 且 C-(7+n) 和 C-(8+n) 之间的键为 (Z)- 构型; 包括式 (II) 化合物的炔复分解反应,



其中 n 和 m 独立地选自 1 和 2, 条件是 $3 \leq n+m$ 。

作为香料的大环内酯

[0001] 本发明涉及包含 14-17 个环原子的甲基-取代的双键-不饱和大环内酯。本发明进一步涉及其作为增香剂的用途和包含其的香料组合物。

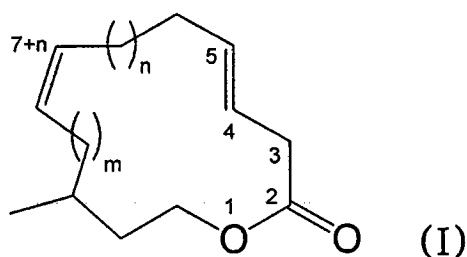
[0002] 麝香增香剂在香料中是必不可少的,用以给香料赋予感觉性香调,使其不仅仅是百花香或混合花香型,其通常构成香料配方的 10% 以上,并因此决定性地影响香料的整体特性。因此,人们一直都需要能够给香料赋予特殊的调和性副香型的新的、独特的麝香增香剂。应当使这些副香型很好地掺入组合物的花香中心中并使其扩展至香料的基质中。因此,暖香、药草香甜香、芳香特性的花香副香型是最理想最适合的。为了对整个组合物产生影响,这些特征性麝香还应当具有扩散性并且功效强大。

[0003] 大环是唯一的一类天然麝香。尽管价格较高,但其可靠性和天然性使其在香料中非常受重视。然而大部分大环麝香都是饱和的或者仅含有一个双键,已知的仅有三种双键-不饱和的未取代大环麝香,即 (4E/Z,8E)-氧杂环十六碳-4,8-二烯-2-酮的 (4E/Z)-异构混合物,其具有强烈的、非常性感-动物性的、天然麝香气味,并带有甜香、暖香的檀香木特征 (W. Tochtermann, P. Kraft, Synlett 1996,1029), (3E/Z,8E)-氧杂环十六碳-3,8-二烯-2-酮的 (3E/Z)-异构混合物,其具有麝香气味并伴有不愉快的梨-和蘑菇-样底味 (G. Bunte, PhD Thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1996,106-108),和 (6Z,10Z)-环十五碳-6,10-二烯酮,其具有油脂、蜡、相对较弱的麝香气味 (C. Fehr, J. Galindo, O. Etter, W. Thommen, Angew. Chem. Int. Ed. 2002,41,4523)。

[0004] 令人惊讶地,我们发现了一类具有高扩散性和强度的麝香特征的新化合物,其带有希望的特定花香副香型,即暖香、药草香甜香、芳香特性。

[0005] 因此,本发明在第一方面中涉及式 (I) 化合物

[0006]



[0007] 其中, n 和 m 独立地选自 1, 2, 3 和 4, 条件是 $3 \leq n+m \leq 6$, 例如 $n+m$ 为 4 或 5; 和

[0008] C-4 和 C-5 之间的双键为 (E)-构型, C-(7+n) 和 C-(8+n) 之间的双键为 (Z)-构型。

[0009] 本发明的化合物包含一个手性中心,因此其作为对映异构体的外消旋或对映异构富集混合物而存在。但是,拆分立体异构体或使用手性原料使这些增香剂的成本增加,因此仅仅出于经济原因优选使用作为外消旋混合物的化合物。但是,如果希望制备单独的立体异构体,则可以根据所属领域已知的方法,例如制备性 HPLC 和在手性固定相上进行 GC,或者以可购得的手性原料,例如光学活性的香茅醇来实现。

[0010] 其中 m 为 1 和 n 为 2 或 3 的式 (I) 化合物,和其中 m 为 2 和 n 选自 1, 2, 3 和 4 的

化合物代表本发明的特殊方面。

[0011] 在特殊的实施方案中,式(I)化合物选自(4E,9Z)-13-甲基氧杂环十五碳-4,9-二烯-2-酮、(4E,8Z)-12-甲基氧杂环十四碳-4,8-二烯-2-酮、(4E,10Z)-13-甲基氧杂-环十五-4,10-二烯-2-酮、(4E,10Z)-14-甲基氧杂环十六碳-4,10-二烯-2-酮、(4E,11Z)-15-甲基氧杂环十七碳-4,11-二烯-2-酮,和(4E,9Z)-12-甲基氧杂环-十四碳-4,9-二烯-2-酮,及其混合物。

[0012] 在本发明的化合物中,作为常见的代表性物质,可以提及(4E,9Z)-13-甲基氧杂环十五碳-4,9-二烯-2-酮。其发出强烈的、令人愉快的、甜香、芳香-粉香的麝香气味,带有倾向于茉莉和轻微青香香调的花香方面。将该化合物的气味与最接近的一个现有技术化合物,即(4E/Z,8E)-氧杂环十六碳-4,8-二烯-2-酮进行比较,该现有技术化合物具有强烈的、非常性感的-动物性的、天然麝香气味,并带有甜香、暖香的檀香木加重气味,而后一化合物的檀香木、木质香调在(4E,9Z)-13-甲基氧杂环十五碳-4,9-二烯-2-酮完全丧失,并且任何动物性内涵也都丧失。与(4E/Z,8E)-氧杂环十六碳-4,8-二烯-2-酮相反,(4E,9Z)-13-甲基氧杂环十五碳-4,9-二烯-2-酮的麝香特征为花香-茉莉型,而另外甜香芳香型的以及青香药草香方面只是花科的普遍特性。花香和暖香-药草香方面也是(4E,8Z)-12-甲基氧杂环十四碳-4,8-二烯-2-酮的麝香气味的特性,其还显示出金属香、hot-iron 倾向。该金属香、hot-iron 倾向还出现在其他大环麝香,例如 Habanolide(氧杂环十六碳-12/13-烯-2-酮)中,但是从未出现在花香环境下。因此,与现有技术中结构最接近的其类似物相比,式(I)化合物具有不同的且难以预料的气味。

[0013] 本发明的化合物可以单独、作为其混合物,或与基质材料结合使用。如本文中所用的,“基质材料”包括所有已知的增香剂分子,其选自目前能够获得的大范围的天然和合成分子,例如精油和提取物、醇类、醛类和酮类、醚类和缩醛类、酯类和内酯类、大环化合物类和杂环化合物类,和/或与一种或多种通常与香料组合物中的增香剂结合使用的成分或赋形剂,例如载体物质,以及其它常用于本领域的助剂,例如通常与增香剂结合使用的稀释剂,如一缩二丙二醇(DPG)、十四烷酸异丙酯(IPM)和柠檬酸三乙酯(TEC)以及醇(例如,乙醇)相混合。式(I)化合物的用途既不限定至任何特定的香料类型,也不限定至任何特殊的嗅觉倾向、增香剂或物质类型。因此,所述的通式化合物可以与例如下述物质混合,

[0014] -精油和提取物,例如,海狸香油、广木香根油、橡苔净油、香叶油、茉莉净油、广藿香油、玫瑰油、檀香木油或依兰-依兰油;

[0015] -醇类,例如香茅醇、**Ebanol**[®](3-甲基-5-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基-4-戊烯-2-醇)、丁子香酚、香叶醇、Super Muguet(6-乙基-3-甲基-6-辛烯-1-醇)、里哪醇、苯乙醇、**Sandalore**[®](5-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯基)-3-甲基戊-2-醇)、萜品醇或**Timberol**[®][1-(2,2,6-三甲基环己基)己-3-醇];

[0016] -醛类和酮类,例如Azurone[7-(3-甲基丁基)-2H-1,5-苯并二氧杂环庚烯-3(4H)-酮]、 α -戊基肉桂醛、羟基香茅醛、Iso E Super[1-(2,3,8,8-四甲基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢萘-2-基)乙酮]、Isoraldeine、**Hedione**[®][(3-氧代-2-戊基环戊基)乙酸甲酯]、麦芽酚、甲基柏木酮、甲基紫罗兰酮、Pomaroise[(2E)-5,6,7-三甲基辛-2,5-二烯-4-酮]或香草醛;

[0017] - 醚类和缩醛类,例如**Ambrox**[®] (3a,6,6,9a- 四甲基十二氢萘并 [2,1-b] 呋喃)、香叶甲基醚、氧化玫瑰或 Spirambrene (2,2,3',7',7' - 五甲基螺 (1,3- 二氧六环 -5,2' - 降萘烷));

[0018] - 酯类和内酯类,例如乙酸苄基酯、乙酸柏木酯、 γ - 癸内酯、**Helvetolide**[®] (2-[1-(3,3- 二甲基环己基) 乙氧基]-2- 甲基丙 -1- 醇丙酸酯)、Serenolide (2-[1-(3,3- 二甲基环己基) 乙氧基]-2- 甲基丙 -1- 醇环丙烷羧酸)、 γ - 十一烷酸内酯或乙酸香根酯;

[0019] - 大环化合物类,例如,麝香内脂、十三酸乙烷基酯或**Exaltolide**[®] (氧杂环十六烷 -2- 酮);和

[0020] - 杂环化合物类,例如异丁基喹啉。

[0021] 但是,由于其独特的麝香特征,本发明的化合物尤其适合与女性和男性香料中的更明显的花心特性结合使用。

[0022] 本发明的化合物可以用在大范围的香料应用中,例如用在精细和实用香料的任何领域中,例如香水、家用产品、洗衣产品、身体护理产品和化妆品。取决于特定应用以及其它香料的性质和量,化合物的用量可以大大不同。本发明化合物的使用比例可以在大范围的值内变化并且其取决于意图使用香料的用品的性质,例如共 - 成分的性质。其还取决于香料商所寻求的特殊效果。但是,当与其他产品,例如洗衣产品混合时以香料组合物计,通常人们可以在香料中使用高达约 35 重量%的式 (I) 化合物或其混合物,例如约 5 重量% - 约 30 重量%,和高达约 15 重量%。但是,这些值仅仅是以例子的形式给出,因为有经验的香料商还可以以较低或较高的浓度来实现效果或者可以得到新产品。

[0023] 简单地使式 (I) 化合物、其混合物或香料组合物与消费品基质直接混合就可以将本发明的化合物用在消费品基质中,或者可以在之前的步骤中用捕集物质对其进行捕集,所述捕集物质例如为聚合物、胶囊、微胶囊和纳米胶囊、脂质体、膜形成物、吸收剂,例如碳或沸石、环状低聚糖及其混合物,和 / 或其可以化学键合在基质上,键合后的物质在经历诸如光、酶等的外部刺激时易于释放本发明的香料分子,随后释放物再与消费品基质混合。

[0024] 因此,本发明还提供一种制备香料用品的方法,所述方法包括使用常规技术和方法将所述化合物直接混入消费品基质中,或者混合包含式 (I) 化合物或其前体的香料组合物,随后可以再将其混入到消费品基质中,从而将式 (I) 化合物作为香料成分结合进来。通过加入嗅觉可接受的量的本发明化合物或其混合物,消费品基质的气味特性将会得到改善、增强或改变。

[0025] 尤其地,“前体”指式 (I) 化合物的一个或两个双键加成之后的产物,其在用品中经例如氧化、酶反应、加热或用碱处理之后会裂解,从而释放出式 (I) 的双键 - 不饱和的大环内酯。适当的反应和相应的基质包括所有种类的形成 C = C 双键的消除反应,例如氢 - 甲苯磺酰氧基 - 消除反应、氢 - 二烷基氧基胺基 - 消除反应、Hofmann 降解反应,或者 Chugaev 或 Shapiro 反应。具体地说,在 Ramberg- **Bäcklund** 反应中,由相应的 α - 卤代酮可以有利地产生 ([7+n]Z)- 构型的双键。

[0026] 因此,本发明进一步提供一种通过向其中加入嗅觉可接受的量的式 (I) 化合物或其混合物而改善、增强和 / 或改变香料用品的方法。

[0027] 本发明还提供一种香料用品,所述香料用品包含:

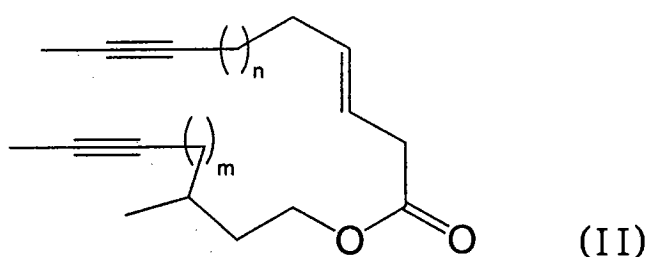
[0028] a) 式 (I) 化合物或其混合物 ; 和

[0029] b) 消费品基质。

[0030] 如本文中所用的,“消费品基质”意指用作消费品以实现特定功能,例如清洁、软化和护理等功能的组合物。这种产品的例子包括精细香料,例如香水和化妆水 ; 织物护理品、家用产品和个人护理产品,例如洗衣护理用洗涤剂、漂洗调理剂、个人清洗组合物、洗碗用洗涤剂、表面清洁剂 ; 洗衣产品,例如软化剂、漂白剂、洗涤剂 ; 身体护理产品,例如洗发香波、洗浴胶 ; 空气护理产品和化妆品,例如除臭剂和雪花膏。该列产品只是用于说明,不应将其视为以任何方式进行限制。

[0031] 在 Schrock 碳炔催化剂 $[\text{Me}_3\text{CC} \equiv \text{W}(\text{OtBu})_3]$ 或其他炔复分解催化剂存在下,通过相应的 (3E)-3' - 甲基烷-[4+m]' - 炔基烷-3- 烯-[6+n]- 炔酸酯 (即,式 (II) 化合物

[0032]



[0033] 其中, n 和 m 独立地选自 1, 2, 3 和 4, 条件是 $3 \leq n+m \leq 6$, 例如 $n+m$ 为 4 或 5) 的炔复分解反应可以制得式 (I) 化合物。

[0034] 令人惊讶地, 已发现对于各底物 (substrate) 的情况而言, 炔复分解反应并不如所预期的那样与烯炔复分解反应发生竞争, 这样就构成了本发明进一步的方面。在所属领域熟练技术人员已知的条件下, 采用 4-(二甲基氨基)-吡啶和 N, N' -二环己基碳二亚胺为催化剂, 通过烷-3- 烯-[6+n]- 炔酸与 (3E)-3' - 甲基烷-[4+m]' - 炔醇的常规酯化反应, 例如 Steglich 酯化反应可以方便地制得式 (II) 的 (3E)-3' - 甲基烷-[4+m]' - 炔基烷-3- 烯-[6+n]- 炔酸酯。按照 N. Ragoussis 等 (J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1998, 3529) 的描述, 在哌啶鎓乙酸盐存在下, 由相应的烷-[4+n]- 炔醛通过 β, γ -选择性 Knoevenagel 反应可以获得烷-3- 烯-[6+n]- 炔酸, 而对于 (3E)-3' - 甲基烷-[4+m]' - 炔醇的制备而言, 文献中已知了若干种方法, 包括亚硝酸诱导的香茅醛中亚异丙基的脱甲基化作用, 用以合成 3- 甲基辛-6- 炔-1- 醇 (S. L. Abidi, Tetrahedron Lett. 1986, 27, 267), 和被保护的羟基醛的 Corey-Fuchs 反应。按照 Herndon 等的步骤 (J. Yan, J. Zhu, J. J. Matasi, J. W. Herndon, J. Org. Chem. 1990, 55, 786) 对端炔醇进行 Weitz-Scheffer 环氧化作用或甲基化合物作用, 之后使 2- 甲基- 取代的环烷-2- 烯酮进行 Eschenmoser-Ohloff 反应, 则可以制得用于合成烷-3- 烯-[6+n]- 炔酸所需的烷-[4+n]- 炔醛。

[0035] 现在, 参考下列非限制性实施例进一步描述本发明。这些实施例仅仅是为了说明目的, 应该理解所属领域熟练技术人员能够进行改变和变型。NMR 数据是相对于内标 SiMe_4 给出的。

[0036] 实施例 1: (4E, 9Z)-13- 甲基氧杂环十五碳-4, 9- 二烯-2- 酮

[0037] 按照 J. Yan, J. Zhu, J. J. Matasi, J. W. Herndon, J. Org. Chem. 1990, 55, 786 中的合成方案合成辛-6- 炔醛, 在甲基化步骤中进行额外的 THP- 保护。对可商购获得的

己-5-炔-1-醇 (15.2g, 155mmol) 进行保护 (DHP, PTSA, CH_2Cl_2 , $0^\circ\text{C} \rightarrow$ 室温, 5h), 随后进行甲基化 (1.6M BuLi, MeI, THF, $-78^\circ\text{C} \rightarrow$ 室温, 12h)。THP 醚 (PPTS, MeOH, 室温, 12h) 裂解后得到庚-5-炔-1-醇 (10.6g, 61%), 对其进行甲磺酸化 (MsCl , Et_3N , Et_2O , $0^\circ\text{C} \rightarrow$ 室温, 12h), 随后进行氰化 (KCN , DMF, 回流, 3.5h), 得到辛-6-炔腈 (7.90g, 69%)。还原该腈 (DIBAL-H , THF, $0^\circ\text{C} \rightarrow$ 室温, 12h) 得到辛-6-炔醛 (6.70g, 83%)。

[0038] 室温下, 将在二甲基亚砜 (5.00mL) 中混合哌啶 (110 μL , 1.10mmol) 和乙酸 (65.0 μL , 1.10mmol) 而制得的新鲜乙酸哌啶鎓盐溶液注入到制得的辛-6-炔醛 (6.70g, 54.0mmol) 和丙二酸 (11.2g, 108mmol) 在二甲基亚砜 (200mL) 中形成的搅拌溶液中。回流反应混合物 4 小时之后, 室温下加入水 (50mL) 和乙醚 (100mL) 并分离各层。水层用乙醚 (3 $\times$ 100mL) 萃取, 用水 (100mL) 洗涤合并的有机萃取物, 干燥 (Na_2SO_4) 并减压浓缩。粗物质 (GC, $\Delta^3 : \Delta^2 = 70 : 30$) 经硅胶色谱 [200g; 戊烷- Et_2O (4 : 1); 在戊烷- Et_2O (5 : 1) 中 $R_f = 0.24$] 纯化, 随后在 $160^\circ\text{C} / 13$ 毫巴下进行 Kugelrohr 蒸馏, 得到为无色结晶固体的 (3E)-癸-3-烯-8-炔酸 (3.79g, 42%) (mp, $40-43^\circ\text{C}$)。

[0039] IR (纯的) : ν 2937, 2860 (O-H), 1689 (C=O), 1347 (CH_3), 964 (C=C, 反式) cm^{-1} 。
 ^1H NMR (CDCl_3) : δ 1.56 (五重峰, $J = 7.0\text{Hz}$, 2H, 6- H_2), 1.78 (t, $J = 2.5\text{Hz}$, 3H, 10- H_3), 1.99-2.18 (m, 4H, 5-, 7- H_2), 3.08 (td, $J = 1.0, 6.0\text{Hz}$, 2H, 2- H_2), 5.50-5.63 (m, 2H, 3-, 4-H), 11.34 (br. s, 1H, OH)。

[0040] ^{13}C NMR (CDCl_3) : δ 3.4 (q, C-10), 18.1 (t, C-7), 28.3 (t, C-6), 31.5 (t, C-5), 37.8 (t, C-2), 75.7 (s, C-9), 78.8 (s, C-8), 121.5 (d, C-3), 134.4 (d, C-4), 178.8 (s, C-1)。

[0041] MS : m/z (%) 41 (100) [C_3H_5^+], 45 (24) [CO_2H^+], 53 (68) [C_4H_5^+], 60 (7) [$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^+$], 66 (39) [C_5H_6^+], 70 (40) [$\text{C}_5\text{H}_{10}^+$], 93 (68) [C_7H_9^+], 106 (59) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$], 112 (9) [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2^+$], 121 (28) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{H}$], 133 (3) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$], 138 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 147 (1) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{H}_2\text{O}$], 151 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 165 (2) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 166 (1) [M^+]。

[0042] 室温下, 将 4-(二甲基氨基) 吡啶 (122mg, 0.999mmol) 加入到 (3E)-癸-3-烯-8-炔酸 (1.66g, 9.99mmol) 和 3-甲基辛-6-炔-1-醇 (1.40g, 9.99mmol) 在乙醚 (30mL) 中所形成的搅拌溶液中。3-甲基辛-6-炔-1-醇 (1.80g, 26%) 是根据 S. L. Abidi, Tetrahedron Lett. 1986, 27, 267 中的步骤, 由香茅醇 (7.81g, 50.0mmol) 和亚硝酸钠 (93.2g, 135mmol) 在乙酸/水 (5 : 2, 210mL) 中制得的。 0°C 下加入 N, N'-二环己基碳二亚胺 (2.27g, 11.0mmol), 在该温度下搅拌反应混合物 10 分钟, 此时形成无色沉淀物。在烧结的漏斗中抽滤掉不溶性物质, 并减压浓缩滤液。使所得剩余物经过硅胶色谱 [50g; 戊烷- Et_2O (20 : 1); 在戊烷- Et_2O (10 : 1) 中 $R_f = 0.50$], 得到为无色液体的 (3E)-3'-甲基辛-6'-炔基癸-3-烯-8-炔酸酯 (1.34g, 47%)。

[0043] IR (纯的) : ν 1735 (OC=O), 968 (C=C, 反式) cm^{-1} 。

[0044] ^1H NMR (C_6D_6) : δ 0.49 (d, $J = 7.0\text{Hz}$, 3H, 3'-Me), 1.17 (m_c , 1H, 4'- H_b), 1.20 (m_c , 1H, 2'- H_b), 1.40 (m_c , 1H, 4'- H_a), 1.44 (m_c , 1H, 2'- H_a), 1.46 (五重峰, $J = 7.0\text{Hz}$, 2H, 6- H_2), 1.55 (t, $J = 2.5\text{Hz}$, 3H, 8'- H_3), 1.56 (m_c , 1H, 3'-H), 1.57 (t, $J = 2.5\text{Hz}$, 3H, 10- H_3), 1.99 (m_c , 2H, 5- H_2), 2.02 (m_c , 2H, 5'- H_2), 2.04 (m_c , 2H, 7- H_2), 2.86 (dd, $J = 1.0, 7.0\text{Hz}$, 2H, 2- H_2), 4.01 (m_c , 2H, 1'- H_2), 5.31 (tttd, $J = 1.0, 7.0, 15.5\text{Hz}$, 1H, 4-H), 5.61 (tttd, $J = 1.0, 7.0, 15.5\text{Hz}$, 1H, 3-H)。

[0045] ^{13}C NMR(C_6D_6) : δ 3.3(q, C-10), 3.4(q, C-8'), 16.7(t, C-7), 18.4(t, C-5'), 18.9(q, 3'-Me), 28.8(t, C-6), 29.3(d, C-3'), 31.8(t, C-5), 35.4(t, C-2'), 36.3(t, C-4'), 38.3(t, C-2), 62.8(t, C-1'), 75.6(s, C-7'), 75.8(s, C-9), 79.1(s, C-8), 79.2(s, C-6'), 123.2(d, C-3), 133.5(d, C-4), 171.2(s, C-1)。

[0046] MS :m/z (%) 41 (80) [C_3H_5^+], 55 (80) [C_4H_7^+], 60 (1) [$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^+$], 67 (69) [C_5H_7^+], 81 (100) [C_6H_9^+], 93 (59) [C_7H_9^+], 121 (44) [$\text{C}_9\text{H}_{13}^+$], 124 (34) [$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2^+-\text{C}_3\text{H}_6$], 149 (7) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}^+$], 166 (7) [$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2^+$], 273 (1) [M^+-CH_3]。

[0047] $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (288.43) : 计算值 C 79.12, H 9.78 ; 实测值 C 79.13, H 9.77。

[0048] 在加入 Schrock 碳炔催化剂 ($\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{OtBu})_3$, 71.3mg, 0.151mmol) 之前, 用氩气对 (3E)-3'-甲基辛-6'-炔基癸-3-烯-8-炔酸酯 (435mg, 1.51mmol) 在绝对氯苯 (80mL) 中的溶液进行脱气 15min。在缓慢的氩气流下, 使所得混合物回流 24h, 之后使其冷却至室温。减压除去溶剂, 所得剩余物经硅胶色谱纯化 [50g; 戊烷-Et₂O (50 : 1); 在戊烷-Et₂O (5 : 1) 中 $R_f = 0.44$], 得到为无色液体的 (4E)-13-甲基氧杂环十五碳-4-烯-9-炔-2-酮 (150mg, 42%)。

[0049] IR (纯的) : 1733 (C=O), 968 (C=C, 反式) cm^{-1} 。

[0050] ^1H NMR(CDCl_3) : δ 0.92(d, J = 6.5Hz, 3H, 13-Me), 1.24(m_c , 1H, 12-H_b), 1.35(m_c , 1H, 14-H_b), 1.41-1.61(m, 3H, 7-H₂, 12-H_a), 1.72(ttd, J = 3.5, 10.5, 14.5Hz, 1H, 14-H_a), 1.93(m_c , 1H, 13-H), 2.09-2.31(m, 6H, 6-, 8-, 11-H₂), 3.03(ddd, J = 1.0, 2.5, 6.5Hz, 2H, 3-H₂), 4.19(dd, J = 3.5, 10.5Hz, 1H, 15-H_b), 4.23(dd, J = 3.5, 10.5Hz, 1H, 15-H_a), 5.50(ttd, J = 1.5, 7.0, 15.0Hz, 1H, 5-H), 5.67(ttd, J = 1.5, 7.0, 15.0Hz, 1H, 4-H)。

[0051] ^{13}C NMR(CDCl_3) : δ 16.4(t, C-11), 17.0(t, C-8), 18.5(q, 13-Me), 25.5(t, C-7), 26.7(d, C-13), 30.3(t, C-6), 35.7(t, C-14), 35.9(t, C-12), 39.0(t, C-3), 62.0(t, C-15), 79.7(s, C-10), 80.2(s, C-9), 123.8(d, C-4), 132.5(d, C-5), 171.7(s, C-2)。

[0052] MS :m/z (%) 41 (91) [C_3H_5^+], 60 (1) [$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^+$], 91 (100) [C_7H_7^+], 99 (6) [$\text{C}_7\text{H}_{15}^+$], 178 (11) [$\text{C}_{13}\text{H}_{22}^+$], 192 (66) [$\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$], 206 (16) [M^+-CO], 219 (2) [M^+-CH_3], 234 (1) [M^+]。

[0053] 将喹啉 (4.86 μL , 0.0411mmol) 和 10% 的 Pd/BaSO₄ (0.88mg, 0.00824mmol) 加入到 (4E)-13-甲基氧杂环十五碳-4-烯-9-炔-2-酮 (48.2mg, 0.206mmol) 在乙醇 (2.0mL) 中的搅拌溶液中。用氩气以及随后用氢气冲洗反应烧瓶, 在氢气氛下, 于室温和常压下搅拌反应混合物。3.5h 后, GC- 监测显示转化完全, 此时通过硅藻土 (Celite) 垫过滤掉催化剂并用乙醇洗涤。减压除去溶剂, 所得剩余物经硅胶色谱纯化 [20g; 戊烷-Et₂O (10 : 1); 在戊烷-Et₂O (5 : 1) 中 $R_f = 0.78$], 得到为无色臭味液体的 (4E, 9Z)-13-甲基氧杂环十五碳-4, 9-二烯-2-酮 (44.8mg, 92%)。

[0054] IR (纯的) : ν 1733 (C=O), 968 (C=C, 反式), 696 (C=C, 顺式) cm^{-1} 。

[0055] ^1H NMR(CDCl_3) : δ 0.92(d, J = 6.5Hz, 3H, 13-Me), 1.20-1.44(m, 2H, 12-, 14-H_b), 1.46-1.63(m, 3H, 7-H₂, 12-H_a), 1.72(m_c , 1H, 14-H_a), 1.95-2.12(m, 7H, 6-, 8-, 11-H₂, 13-H), 3.03(ddd, J = 1.0, 1.0, 6.5Hz, 2H, 3-H₂), 4.12(ddd, J = 3.0, 9.5, 11.5Hz, 1H, 15-H_b), 4.21(ddd, J = 3.0, 6.0, 11.5Hz, 1H, 15-H_a), 5.28(ttd, J = 1.0, 6.5, 11.0Hz, 1H, 5-H), 5.38(ttd, J = 1.0, 6.5, 11.0Hz, 1H, 4-H), 5.41-5.53(m, 2H, 9-, 10-H)。

[0056] ^{13}C NMR(CDCl_3) : δ 20.7(q, 13-Me), 24.2(t, C-11), 25.6(t, C-7), 27.4(t, C-8),

29.9(d, C-13), 30.1(t, C-6), 34.8(t, C-14), 36.5(t, C-12), 39.2(t, C-3), 62.9(t, C-15), 123.1(d, C-4), 129.7(d, C-9), 130.8(d, C-5), 133.9(d, C-10), 172.0(s, C-2)。

[0057] MS :m/z (%) 41 (72) $[\text{C}_3\text{H}_5^+]$, 60 (2) $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^+]$, 67 (89) $[\text{C}_5\text{H}_7^+]$, 81 (100) $[\text{C}_6\text{H}_9^+]$, 176 (5) $[\text{M}^+-\text{CH}_3\text{COOH}]$, 203 (1) $[\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3]$, 208 (1) $[\text{M}^+-\text{CO}]$, 218 (1) $[\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}]$, 236 (2) $[\text{M}^+]$ 。

[0058] $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (236.35) : 计算值 C 76.23, H 10.23 ; 实测值 C 76.30, H 10.30。

[0059] 气味描述 : 强烈、令人愉快的甜香芳香 - 粉香麝香气味, 带有倾向于茉莉和轻微青香香调的花香方面。

[0060] 实施例 2 : (4E, 8Z)-12-甲基氧杂环十四碳-4, 8-二烯-2-酮

[0061] 室温下, 将 2N 的氢氧化钠水溶液 (7.00mL, 14.0mmol), 和随后的 30% 的过氧化氢水溶液 (11.0mL, 112mmol) 加入到可商购获得的 2-甲基环己-2-烯酮 (2.20g, 20.0mmol) 在甲醇 (250mL) 中形成的搅拌溶液中, 此时溶液中产生的红色在 10 分钟内消失。在室温下搅拌 24h, 之后用水 (200mL) 稀释反应混合物并用二氯甲烷 (3×150mL) 萃取。用水 (200mL) 洗涤合并的有机萃取物并用硫酸钠干燥。减压除去溶剂, 所得剩余物经硅胶色谱纯化 [40g ; 戊烷-Et₂O (9 : 1) ; R_f = 0.29], 得到为无色液体的 1-甲基-7-氧杂双环 [4.1.0] 庚-2-酮 (1.18g, 47%)。

[0062] 在 -10℃ 下, 将对甲苯磺酰肼 (6.14g, 33.0mmol) 逐份加入到 1-甲基-7-氧杂双环 [4.1.0] 庚-2-酮 (3.78g, 30.0mmol) 在乙酸 / 二氯甲烷 (1 : 1, 80mL) 中形成的搅拌溶液中。不再更新冷却介质, 从而使反应混合物缓慢升温, 在 10℃ 下 GC- 监测显示转化完全。加入碎冰 (20g) 并分离各层。水层用二氯甲烷 (2×50mL) 萃取, 用冰冷的碳酸氢钠饱和水溶液中和合并的有机溶液。用硫酸钠干燥, 之后减压除去溶剂, 所得剩余物经硅胶色谱纯化 [50g ; 戊烷-Et₂O-Et₃N (3 : 1 : 0.01) ; 在戊烷-Et₂O (5 : 1) 中 R_f = 0.48], 得到为无色液体的庚-5-炔醛 (1.74g, 53%)。

[0063] 室温下, 将在二甲基亚砜 (1.00mL) 中混合哌啶 (35.0 μL, 0.354mmol) 和乙酸 (19.0 μL, 0.332mmol) 而制得的新鲜乙酸哌啶鎓盐溶液注入到制得的庚-5-炔醛 (1.50g, 13.6mmol) 和丙二酸 (2.83g, 27.2mmol) 在二甲基亚砜 (50mL) 中形成的搅拌溶液中。回流反应混合物 4 小时之后, 室温下加入水 (10mL) 和乙醚 (20mL) 并分离各层。水层用乙醚 (3×25mL) 萃取, 用水 (25mL) 洗涤合并的有机萃取物, 干燥 (Na₂SO₄) 并减压浓缩。在 149℃ / 14 毫巴下进行 Kugelrohr 蒸馏, 得到为无色结晶的 (3E)-壬-3-烯-7-炔酸 (902mg, 44%) (mp, 43-45℃)。

[0064] IR (纯的) : ν 2916 (O-H), 1691 (C = O), 1335 (CH₃), 969 (C = C, 反式) cm⁻¹。

[0065] ¹H NMR (CDCl₃) : δ 1.77 (t, J = 2.5Hz, 3H, 9-H₃), 2.18-2.24 (m, 4H, 5-, 6-H₂), 3.10 (dd, J = 1.0, 6.0Hz, 2H, 2-H₂), 5.54-5.70 (m, 2H, 3-, 4-H), 11.36 (br. s, 1H, OH) ppm。

[0066] ¹³C NMR (CDCl₃) : δ 3.4 (q, C-9), 18.8 (t, C-6), 32.0 (t, C-5), 37.7 (t, C-2), 76.1 (s, C-8), 78.3 (s, C-7), 122.0 (d, C-3), 133.6 (d, C-4), 178.5 (s, C-1) ppm。-MS :m/z (%) 45 (20) $[\text{CO}_2\text{H}^+]$, 53 (100) $[\text{C}_4\text{H}_5^+]$, 57 (89) $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$, 60 (7) $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^+]$, 79 (33) $[\text{C}_6\text{H}_7^+]$, 92 (42) $[\text{M}^+-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$, 93 (97) $[\text{M}^+-\text{CH}_3\text{CO}_2]$, 99 (3) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_5]$, 107 (68) $[\text{M}^+-\text{CO}_2\text{H}]$, 124 (2) $[\text{M}^+-\text{CO}]$, 137 (3) $[\text{M}^+-\text{CH}_3]$, 151 (7) $[\text{M}^+-\text{H}]$, 152 (1) $[\text{M}^+]$ 。

[0067] 室温下, 将 4-(二甲基氨基)吡啶 (68.4mg, 0.559mmol) 加入到 (3E)-壬-3-烯-7-炔酸 (850mg, 5.59mmol) 和 3-甲基辛-6-炔-1-醇 (790mg, 5.59mmol)

在乙醚 (20mL) 中所形成的搅拌溶液中。3- 甲基辛 -6- 炔 -1- 醇 (1.80g, 26%) 是根据 S.L. Abidi, Tetrahedron Lett. 1986, 27, 267 中的步骤, 由香茅醇 (7.81g, 50.0mmol) 和亚硝酸钠 (93.2g, 135mmol) 在乙酸 / 水 (5 : 2, 210mL) 中制得的。0℃下加入 N,N' - 二环己基碳二亚胺 (1.27g, 6.14mmol), 在该温度下搅拌反应混合物 5 分钟, 此时形成无色沉淀物。在烧结的漏斗中抽滤掉不溶性物质, 并减压浓缩滤液。使所得剩余物经过硅胶色谱 [50g; 戊烷 -Et₂O (20 : 1); 在戊烷 -Et₂O (5 : 1) 中 R_f = 0.65], 得到为无色液体的 (3E)-3' - 甲基辛 -6' - 炔基壬 -3- 烯 -7- 炔酸酯 (470mg, 31%)。

[0068] IR(纯的): ν 1734 (C=O), 967 (C=C, 反式) cm⁻¹。

[0069] ¹H NMR(C₆D₆): δ 0.70(d, J = 6.5Hz, 3H, 3' -Me), 1.14-1.26(m, 2H, 2' -, 4' -H_b), 1.36-1.52(m, 2H, 2' -, 4' -H_a), 1.55(m_c, 1H, 3' -H), 1.56(t, J = 2.5Hz, 3H, 8' -H₃), 1.59(t, J = 2.5Hz, 3H, 9-H₃), 1.97-2.14(m, 6H, 5-, 5' -, 6-H₂), 2.88(dd, J = 1.0, 6.0Hz, 2H, 2-H₂), 4.01(m_c, 2H, 1' -H₂), 5.47(ttd, J = 1.0, 6.5, 15.5Hz, 1H, 4-H), 5.64(ttd, J = 1.0, 6.5, 15.5Hz, 1H, 3-H)。

[0070] ¹³C NMR(C₆D₆): δ 3.1(2q, C-9, -8'), 16.5(t, C-6), 18.7(q, 3' -Me), 19.0(t, C-5'), 29.1(d, C-3'), 32.2(t, C-5), 35.2(t, C-2'), 36.1(t, C-4'), 38.0(t, C-2), 62.5(t, C-1'), 75.4(s, C-7'), 75.8(s, C-8), 78.5(s, C-7), 79.0(s, C-6'), 123.3(d, C-3), 132.6(d, C-4), 170.8(s, C-1)。

[0071] MS : m/z (%) 41 (55) [C₃H₅⁺], 53 (76) [C₄H₅⁺], 60 (2) [CH₃CO₂H⁺], 67 (50) [C₅H₇⁺], 81 (100) [C₆H₉⁺], 93 (60) [C₇H₉⁺], 107 [C₁₀H₁₆O₂⁺-CO₂H], 121 (44) [C₉H₁₃⁺], 124 (34) [C₁₀H₁₄O₂⁺-C₃H₆], 147 (7) [C₉H₁₁O⁺], 207 (1) [M⁺-C₅H₇], 259 (1) [M⁺-CH₃], 274 (1) [M⁺]。

[0072] C₁₈H₂₆O₂ (274.40): 计算值 C 78.79, H 9.55; 实测值 C 78.82, H 9.48。

[0073] 在加入 Schrock 碳炔催化剂 (Me₃CC(W(OtBu)₃, 60.5mg, 0.128mmol) 之前, 用氩气对 (3E)-3' - 甲基辛 -6' - 炔基壬 -3- 烯 -7- 炔酸酯 (350mg, 1.28mmol) 在绝对氯苯 (120mL) 中的溶液进行脱气 15min。在缓慢的氩气流下, 使所得混合物回流 24h, 之后使其冷却至室温。减压除去溶剂, 所得剩余物经硅胶色谱纯化 [50g; 戊烷 -Et₂O (1 : 1); 在戊烷 -Et₂O (5 : 1) 中 R_f = 0.55], 得到为无色液体的 (4E)-12- 甲基氧杂环十四碳 -4- 烯 -8- 炔 -2- 酮 (220mg, 78%)。

[0074] IR(纯的): ν 1731 (C=O), 966 (C=C, 反式) cm⁻¹。

[0075] ¹H NMR(CDCl₃): δ 0.90(d, J = 6.5Hz, 3H, 12-Me), 1.19(m_c, 1H, 13-H_b), 1.29-1.47(m, 2H, 11-H_b, 13-H_a), 1.68(m_c, 1H, 11-H_a), 2.02(m_c, 1H, 12-H), 2.13-2.33(m, 4H, 7-, 10-H₂), 3.00(ddd, J = 1.5, 7.0, 14.0Hz, 1H, 6-H_b), 3.05(ddd, J = 1.5, 7.0, 14.0Hz, 1H, 6-H_a), 4.23(dd, J = 4.0, 7.0Hz, 2H, 3-H₂), 5.56(ttd, J = 1.5, 7.0, 15.0Hz, 1H, 5-H), 5.64(ttd, J = 1.5, 7.0, 15.0Hz, 1H, 4-H), 7.21-7.36(m, 2H, 14-H₂)。

[0076] ¹³C NMR(CDCl₃): δ 16.0(t, C-7), 18.1(t, C-10), 18.5(q, 12-Me), 25.3(d, C-12), 31.4(t, C-6), 34.6(t, C-13), 35.2(t, C-11), 39.4(t, C-3), 61.2(t, C-14), 79.8(s, C-9), 80.0(s, C-8), 123.7(d, C-4), 132.5(d, C-5), 171.6(s, C-2)。

[0077] MS : m/z (%) 41 (39) [C₃H₅⁺], 60 (1) [CH₃CO₂H⁺], 99 (2) [C₇H₁₅⁺], 160 (2) [M⁺-C₂H₄O₂], 178 (100) [M⁺-C₂H₂O], 205 (1) [M⁺-CH₃], 220 (1) [M⁺]。

[0078] 将喹啉 (27.5 μ L, 0.232mmol) 和 10% 的 Pd/BaSO₄ (4.90mg, 0.0461mmol) 加入到

(4E)-12- 甲基氧杂环十四碳 -4- 烯 -8- 炔 -2- 酮 (256mg, 1.16mmol) 在乙醇 (20mL) 中形成的搅拌溶液中。用氩气以及随后用氢气冲洗反应烧瓶, 在氢气氛下, 于室温和常压下搅拌反应混合物。5h 后, GC- 监测显示转化完全, 此时通过硅藻土垫过滤掉催化剂并用乙醇洗涤。减压除去溶剂, 所得剩余物经硅胶色谱纯化 [30g ; 戊烷-Et₂O (20 : 1) ; 在戊烷-Et₂O (5 : 1) 中 R_f = 0.60], 得到为无色臭味液体的 (4E, 8Z)-12- 甲基氧杂环十四碳 -4, 8- 二烯 -2- 酮 (223mg, 86%)。

[0079] IR(纯的) : ν 1732 (C=O), 967 (C=C, 反式), 714 (C=C, 顺式) cm⁻¹。

[0080] ¹H NMR(C₆D₆) : δ 0.77 (d, J = 6.5Hz, 3H, 12-Me), 1.07 (dddd, J = 3.0, 5.5, 6.5, 10.5Hz, 1H, 13-H_b), 1.09 (dt, J = 6.5, 7.0Hz, 1H, 11-H_b), 1.28 (dt, J = 6.5, 7.0Hz, 1H, 11-H_a), 1.40 (dddd, J = 3.0, 6.5, 9.5, 10.5Hz, 1H, 13-H_a), 1.48 (ttq, J = 6.5, 6.5, 6.5Hz, 1H, 12-H), 1.90 (td, J = 7.0, 7.0, 2H, 6-H₂), 1.94 (td, J = 7.0, 7.5Hz, 2H, 10-H₂), 1.99 (td, J = 7.0, 7.5, 2H, 7-H₂), 2.74 (d, J = 6.5Hz, 2H, 3-H₂), 4.01 (ddd, J = 3.0, 9.5, 11.5Hz, 1H, 14-H_{ax}), 4.10 (ddd, J = 3.0, 5.5, 11.5Hz, 1H, 14-H_{eq}), 5.21 (ttd, J = 1.0, 7.5, 11.0Hz, 1H, 8-H), 5.31 (ttd, J = 1.0, 6.5, 15.5Hz, 1H, 4-H), 5.37 (ttd, J = 1.0, 7.5, 11.0Hz, 1H, 9-H), 5.48 (ttd, J = 1.0, 7.0, 15.5Hz, 1H, 5-H)。

[0081] ¹³C NMR(C₆D₆) : δ 19.9 (q, 12-Me), 24.9 (t, C-10), 27.9 (t, C-7), 29.1 (d, C-12), 31.8 (t, C-6), 35.3 (t, C-13), 36.7 (C-11), 38.6 (t, C-3), 62.2 (t, C-14), 122.9 (d, C-4), 129.6 (d, C-8), 131.0 (d, C-9), 134.1 (d, C-5), 170.8 (s, C-2)。

[0082] MS : m/z (%) 41 (41) [C₃H₅⁺], 54 (62) [C₄H₆⁺], 60 (2) [CH₃CO₂H⁺], 67 (58) [C₅H₇⁺], 81 (100) [C₆H₉⁺], 95 (17), 107 (16) [C₈H₁₁⁺], 123 (15) [C₉H₁₅⁺], 149 (6) [C₁₁H₁₇⁺], 162 (7) [M⁺-CH₃COOH], 194 (1) [M⁺-CO], 204 (1) [M⁺-H₂O], 222 (2) [M⁺]。

[0083] C₁₄H₂₂O₂ (222.33) : 计算值 C 75.63, H 9.97 ; 实测值 C 75.67, H 9.96。

[0084] 气味描述 : 强效的暖香 - 金属香、粉香麝香气味, 带有药草香和花香方面的特性以及强烈的 hot-iron 倾向。

[0085] 实施例 3 : 其他化合物

[0086] 下列化合物也可以按照实施例 1 和 2 中描述的一般步骤来制备 :

[0087] (4E, 8Z)-13- 甲基氧杂环十五碳 -4, 8- 二烯 -2- 酮,

[0088] (4E, 8Z)-14- 甲基氧杂环十六碳 -4, 8- 二烯 -2- 酮,

[0089] (4E, 9Z)-12- 甲基氧杂环十四碳 -4, 9- 二烯 -2- 酮,

[0090] (4E, 9Z)-14- 甲基氧杂环十六碳 -4, 9- 二烯 -2- 酮,

[0091] (4E, 9Z)-15- 甲基氧杂环十七碳 -4, 9- 二烯 -2- 酮,

[0092] (4E, 10Z)-13- 甲基氧杂环十五碳 -4, 10- 二烯 -2- 酮,

[0093] (4E, 10Z)-14- 甲基氧杂环十六碳 -4, 10- 二烯 -2- 酮,

[0094] (4E, 10Z)-15- 甲基氧杂环十七碳 -4, 10- 二烯 -2- 酮,

[0095] (4E, 11Z)-14- 甲基氧杂环十六碳 -4, 11- 二烯 -2- 酮, 和

[0096] (4E, 11Z)-15- 甲基氧杂环十七碳 -4, 11- 二烯 -2- 酮。

[0097] 实施例 4 : 女性的精细香料“茉莉白、琥珀色和青苹果”

[0098] 化合物 / 成分 重量份 1/1000

[0099] 水芹酸烯丙酯 (庚酸烯丙酯) 17

[0100]	Amberketal (十二氢 -3,8,8,11a- 四甲基 -	
[0101]	5H-3,5a- 环氧萘 [2,1-c] 氧杂 革)@10% /IPM	10
[0102]	苯甲酸苄酯 (BB)	131
[0103]	CASHMERAN™ (1,2,3,5,6,7- 六氢 -1,1,2,3,3-	
[0104]	五甲基 -4H- 茛 -4- 酮)	80
[0105]	乙酸柏木酯	40
[0106]	柑橘皮油	130
[0107]	COSMONE™ ((5Z)-3- 甲基环十四碳 -5- 烯 -1- 酮)	20
[0108]	Cyclal C (2,4- 二甲基环己 -3- 烯甲醛)	4
[0109]	Givescone (2- 乙基 -6,6- 二甲基环己 -2- 烯甲酸乙酯)	20
[0110]	二氢茉莉酮酸甲酯 (2- 己基 -3- 氧代环戊酸甲酯)	75
[0111]	Spirambrene (2,2,3', 7', 7' - 五甲基螺 (1,3-	
[0112]	二氧六环 -5,2' - 降莨烷))	10
[0113]	Trimofix O (1-(2,6,10- 三甲基环十二碳 -	
[0114]	2,5,9- 三烯 -1- 基) 乙 -1- 酮)	10
[0115]	γ - 十 - 碳烷酸内酯	3
[0116]	Vertofix Coeur (市售的乙酰雪松烯馏分)	350
[0117]	(4E,9Z)-13- 甲基氧杂环十五碳 -4,9- 二烯 -2- 酮 (实施例 1)	100
[0118]	在 10% 时, (4E,9Z)-13- 甲基氧杂环十五碳 -4,9- 二烯 -2- 酮 (实施例 1) 向该花香组合中主要的中国茉莉谐香传递特有的花香特征的麝香香型, 其将茉莉主题扩散至柔软 - 暖香、令人愉快的甜香芳香 - 粉香麝香基础 (foundation) 中, 带有甚至更轻微的青香 - 药草香香调, 其吸收了 Cyclal C 的最上等的苹果青香效果。(4E,9Z)-13- 甲基氧杂环十五碳 -4,9- 二烯 -2- 酮结合良好, 并且增强了大环酮 COSMONE™ 的粉香硝基 - 麝香特征, 此外还加强了木香 - 麝香物质 CASHMERAN™ 的麝香香调, 从而在干燥过程中产生圆和且浓郁的特征性麝香调。(4E,9Z)-13- 甲基氧杂环十五碳 -4,9- 二烯 -2- 酮的茉莉麝香特征与 Spirambrene 和 Amberketal 一起产生独特的“白琥珀”主题、透明的白色 - 花香、有麝香气的龙涎香香型, 当不带花香麝香, 例如 (4E,9Z)-13- 甲基氧杂环十五碳 -4,9- 二烯 -2- 酮时, 人们不能以这种丰富和真实的方式认识到该特点。	