



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105431510 B

(45)授权公告日 2020.02.11

(21)申请号 201380054923.9

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(22)申请日 2013.10.11

利商标事务所 11038

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 王贵杰

申请公布号 CN 105431510 A

(51)Int.Cl.

C11D 3/50(2006.01)

(43)申请公布日 2016.03.23

C11B 9/00(2006.01)

(30)优先权数据

A61K 8/35(2006.01)

1218447.9 2012.10.15 GB

A61Q 13/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2015.04.15

US 3068151 A, 1962.12.11,

(86)PCT国际申请的申请数据

US 2004/0068920 A1, 2004.04.15,

PCT/EP2013/071262 2013.10.11

CN 1433461 A, 2003.07.30,

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 101756840 A, 2010.06.30,

W02014/060303 EN 2014.04.24

CN 1413248 A, 2003.04.23,

(73)专利权人 奇华顿股份有限公司

CN 1335883 A, 2002.02.13,

地址 瑞士韦尔涅

WO 2008050086 A1, 2008.05.02,

审查员 姜维

(72)发明人 J-P • 巴驰曼 F • 弗拉驰斯曼

权利要求书2页 说明书8页

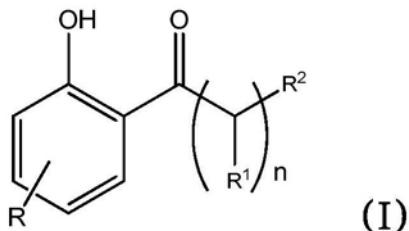
(54)发明名称

有机化合物

(57)摘要

公开了一些具有气味香型的用于香料的邻-羟基苯基芳基酮类,其在花香、水杨酸酯香或青香范围。

1. 式(I)的化合物作为香料或香精的用途，



其中

R是氢或甲基；

n=0或2；

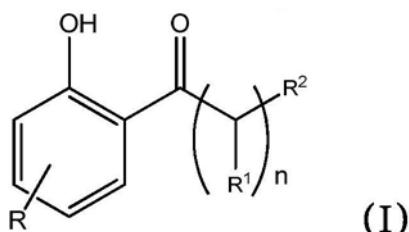
R<sup>1</sup>彼此独立地是氢或甲基；

R<sup>2</sup>是苯基，其中环任选地被1个或2个甲基取代；且

式(I)的化合物包含13—18个碳原子。

2. 权利要求1的用途，其中所述化合物选自(2-羟基苯基)(苯基)甲酮、1-(2-羟基苯基)-3-(邻-甲苯基)丙-1-酮、1-(2-羟基苯基)-2-甲基-3-苯基丙-1-酮、1-(2-羟基苯基)-3-苯基丁-1-酮、1-(2-羟基-5-甲基苯基)-3-苯基丙-1-酮和1-(2-羟基苯基)-3-苯基丙-1-酮。

3. 改善、增强或改变消费品基质的气味香型的方法，所述方法包括向其中添加至少一种式(I)的化合物的步骤：



其中

R是氢或甲基；

n=2；

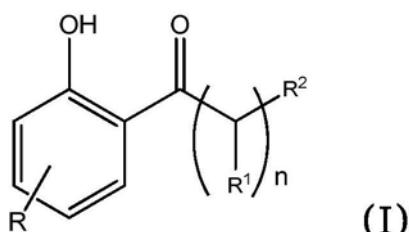
R<sup>1</sup>彼此独立地是氢或甲基；

R<sup>2</sup>是苯基，其中环任选地被1个或2个甲基取代；且

式(I)的化合物包含13—18个碳原子。

4. 香料组合物，包含：

a) 至少一种式(I)的化合物，



其中

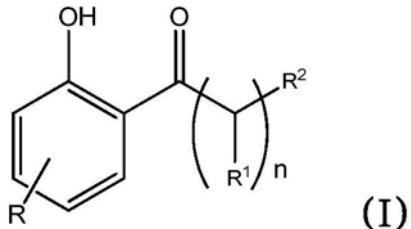
R是氢或甲基；

n=0或2；  
R<sup>1</sup>彼此独立地是氢或甲基；  
R<sup>2</sup>是苯基，其中环任选地被1个或2个甲基取代；且式(I)的化合物包含13—18个碳原子；  
和

b) 至少一种已知的增香剂或香精。

5. 加香制品，包含：

a) 至少一种式(I)的化合物，



其中

R是氢或甲基；

n=2；

R<sup>1</sup>彼此独立地是氢或甲基；

R<sup>2</sup>是苯基，其中环任选地被1个或2个甲基取代；且式(I)的化合物包含13—18个碳原子；  
和

b) 消费品基质。

6. 权利要求5的制品，其中所述消费品基质包含乙醇。

7. 权利要求5或6的制品，其中该制品选自个人护理产品、家庭护理产品、洗衣护理产品  
和精细香料。

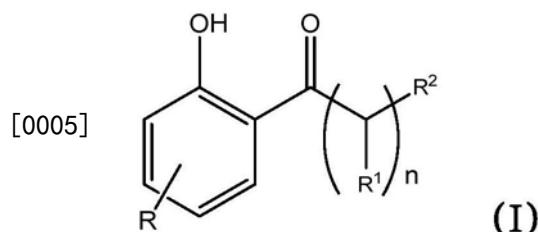
## 有机化合物

[0001] 本发明涉及一些具有气味香型的用于香料的邻-羟基苯基芳基酮类,其在花香、水杨酸酯香或青香范围。本发明还涉及香精和香料组合物和包含它们的加香或香味制品。

[0002] 在香料工业中,对于增强、改变或改善气味香型的新化合物存在持续的需求。令人惊奇地,目前已经发现如下所定义的式(I)的一些邻-羟基苯基芳基酮类构成了极为强力的花香水杨酸酯香样增香剂。

[0003] 就我们所知,如本文所定义的化合物中无一被描述为香精或香料成分,在文献中也没有显示这些化合物适合于作为香料成分。

[0004] 因此,本发明在其一个方面涉及式(I)的化合物作为香精或香料的用途,



[0006] 其中

[0007] R是氢或甲基;

[0008] n=0或2;

[0009] R<sup>1</sup>彼此独立地是氢或甲基;

[0010] R<sup>2</sup>是苯基,其中环任选地被1个或2个甲基取代,且式(I)的化合物包含13-18个碳原子,即13、14、15、16、17或18个碳原子。

[0011] 非限制性实例是式(I)的化合物,其中R和R<sup>1</sup>是氢,且R<sup>2</sup>是苯基或甲苯基(例如邻-或对-甲苯基)。

[0012] 此外,非限制性实例是式(I)的化合物,其中n是2,且R<sup>1</sup>是氢。

[0013] 此外,非限制性实例是式(I)的化合物,其中R是甲基,R<sup>2</sup>是苯基,n是0或2,且R<sup>1</sup>是氢。

[0014] 此外,非限制性实例是式(I)的化合物,其中n是2,R是氢,R<sup>2</sup>是苯基,且一个或两个R<sup>1</sup>是甲基。

[0015] 此外,非限制性实例是式(I)的化合物,其中n是2,且一个R<sup>1</sup>是甲基,条件是甲基在羰基的α位上。

[0016] 此外,非限制性实例是式(I)的化合物,其中n是2,且一个R<sup>1</sup>是甲基,条件是甲基在羰基的β位上。

[0017] 此外,非限制性实例是式(I)的化合物,其选自(2-羟基苯基)(苯基)甲酮、1-(2-羟基苯基)-3-(邻-甲苯基)丙-1-酮、1-(2-羟基苯基)-2-甲基-3-苯基丙-1-酮、1-(2-羟基-5-甲基苯基)-3-苯基丙-1-酮、1-(2-羟基苯基)-3-苯基丁-1-酮和1-(2-羟基苯基)-3-苯基丙-1-酮。

[0018] 作为本发明化合物的另一个实例,可以引证1-(2-羟基苯基)-3-苯基丙-1-酮,其具有青香花香气味和椴树花香和依兰依兰香方面的一些香韵。还可以注意到所述化合物的

嗅觉影响在吸墨纸上持续几周,这使得它特别适用于洗衣护理产品,例如液体和粉末洗涤剂和织物调理剂,个人护理产品,例如香波、护发素、除臭剂和止汗剂,和家庭护理产品,例如所有目的的清洁剂。

[0019] 还发现,与相应的水杨酸酯衍生物相比,如上文所定义的式(I)的化合物在基于乙醇的产品、例如其中乙醇占终产品的至少20%wt/wt的产品如精细香料或乙醇除臭剂产品和身体喷雾剂中要稳定得多。

[0020] 因此,在另一个方面,提供了加香制品,其包含式(I)的化合物和包含乙醇的消费品基质。

[0021] 例如惊奇地,发明人发现,除显著的气味特征外,所述化合物还吸收极宽范围内的UV光(即230—400nm,由此覆盖UV-A和UV-B范围),这使得它们特别适用于加香防晒产品。

[0022] 式(I)的化合物可以单独使用或作为其混合物或与基质材料组合使用。本文所用的“基质材料”包括所有已知的增香剂或香精,其选自广泛的天然产物和目前可得到的合成分子,例如精油、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以及腈类和/或它们与一种或多种常用于在香精/香料组合物中结合的增香剂或香精或赋形剂例如载体材料和其它本领域常用的助剂的混合物。

[0023] 本文所用的“香料组合物”和“香精组合物”是指任意的组合物,其包含至少一种式(I)的化合物和基质材料,例如常用于与增香剂结合使用的稀释剂,例如一缩二丙二醇(DPG)、肉豆蔻酸异丙酯(IPM)、柠檬酸三乙酯(TEC)、醇(例如乙醇)和丙二醇(PG)、三醋精和/或已知的增香剂。

[0024] 下列清单包含已知增香剂分子的实例,其可以与式(I)的化合物联用:

[0025] -精油和提取物,例如海狸香、广木香根油、橡苔净油、香叶油、树苔净油、罗勒油、果油例如香柠檬油和橘子油、香桃木油、玫瑰草油、广藿香油、橙叶油、茉莉油、玫瑰油、檀香油、苦艾油、熏衣草油或依兰-依兰油;

[0026] -醇类,例如肉桂醇、顺式-3-己烯醇、香茅醇、Ebanol<sup>TM</sup>(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、法尼醇、香叶醇、Super Muguet<sup>TM</sup>(6-乙基-3-甲基-5(6)-辛烯-1-醇)、芳樟醇、薄荷醇、橙花醇、苯乙醇、玫瑰醇、Sandalore<sup>TM</sup>(5-(2,2,3-三甲基-3-环戊基)-3-甲基戊-2-醇)、萜品醇或Timberol<sup>TM</sup>;

[0027] -醛类和酮类,例如Azurone<sup>®</sup>(7-(3-甲基丁基)-1,5-苯并二噁庚因-3-酮)、茴香醛、 $\alpha$ -戊基肉桂醛、Georgywood<sup>TM</sup>(2-乙酰基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,2,8,8-四甲基萘)、羟基香茅醛、Iso E<sup>®</sup> Super、Isoraldeine<sup>®</sup>、Hedione<sup>®</sup>、Lilial<sup>®</sup>、麦芽酚、甲基柏木酮、甲基紫罗兰酮、莎草奥酮、马鞭草烯酮或香草醛;

[0028] -醚类和缩醛类,例如Ambrox<sup>TM</sup>、香叶基甲基醚、氧化玫瑰或Spirambrene<sup>TM</sup>((1R,3S,6S)-rel-2',2',3,7,7-五甲基-螺[二环[4.1.0]庚烷-2,5'-[1,3]二噁烷]);

[0029] -酯类和内酯类,例如乙酸苄酯、乙酸柏木酯、 $\gamma$ -癸内酯、Helvetolide<sup>®</sup>、 $\gamma$ -十一烷酸内酯或乙酸岩兰草酯;

[0030] -大环化合物类,例如黄葵内酯、十三烷二酸亚乙基酯或Exaltolide<sup>®</sup>;

[0031] -杂环化合物类,例如异丁基喹啉;

[0032] -腈类,例如**Peonile<sup>®</sup>** (2-亚环己基-2-苯基乙腈) 或Violet **Nitrile<sup>®</sup>** (壬-2,6-二烯腈)。

[0033] 式(I)的化合物可以用于广泛加香制品,例如精细和功能香料的任意领域中的加香制品,例如香水、空气净化产品、家用产品、洗衣用产品、身体护理产品和化妆品。所述化合物可以以广泛可变的用量使用,这取决于具体制品和其它增香剂成分的性质和用量。比例典型地占制品的0.0001—5重量百分比。在一个实施方案中,本发明的化合物可以以0.0001—0.2重量百分比的用量用于织物柔顺剂。在另一个实施方案中,本发明的化合物可以以0.001—10重量百分比的用量用于精细香料(例如至多约5重量百分比),更优选0.02—4重量百分比。然而,这些值仅作为实例给出,因为富有经验的香料制造人也可以使用较低或较高浓度达到效果或可以生成新的谐香。

[0034] 如上文所述的化合物可以简单地通过直接混合至少一种式(I)的化合物或包含所述化合物的香料组合物与消费品基质而用于消费品基质中,或在初期步骤中,可以用俘获材料俘获它们,所述俘获材料例如聚合物、胶囊、微囊和纳米囊、脂质体、成膜剂、吸收剂如碳或沸石类、环寡糖类及其混合物,或可以使它们与底物化学键合(所述底物适合于在施加外部刺激例如光、酶等时释放香料分子)且然后与消费品基质混合。

[0035] 因此,本发明还提供了制备加香制品的方法,所述方法包括通过直接混合化合物与消费品基质或通过混合包含式(I)的化合物的香料组合物来掺入作为香料分子的式(I)的化合物,然后使用常规技术和方法与消费品基质混合。通过添加嗅觉可接受量的入上文所述的至少一种本发明的化合物,可以改善、增强或改变消费品基质的气味香型。

[0036] 因此,本发明还提供了改善、增强或改变消费品基质的方法,所述方法通过向其中添加嗅觉可接受量的至少一种式(I)的化合物来进行。

[0037] 本发明还提供了加香或香味制品,其包含:

[0038] a) 作为增香剂的至少一种式(I)的化合物;和

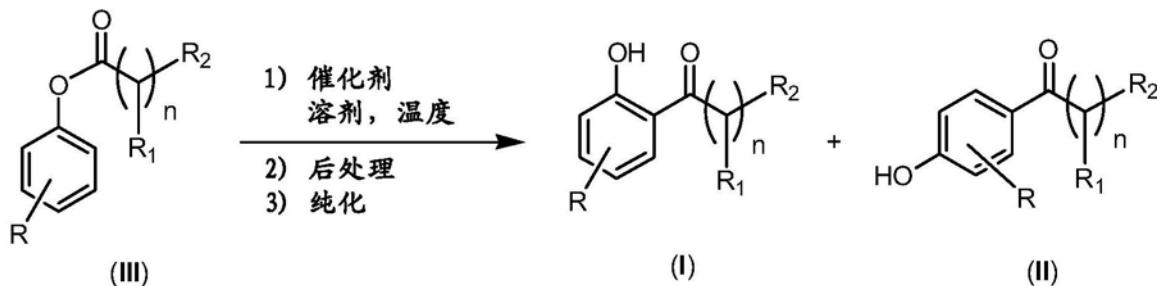
[0039] b) 消费品基质。

[0040] 本文所用的“消费品基质”是指用作满足特定作用如清洁、软化和护理等的消费品的组合物。这种产品的实例包括:精细香料,例如香水和化妆水;洗衣护理品如织物调理剂、液体和粉末洗涤剂、滚筒式烘干器网兜(tumble dryer sheet);身体护理产品如香波、护发素、沐浴皂、液体皂、沐浴露、去体臭药和防晒产品;美容护理产品(化妆品)如润肤露、润肤霜和保湿隔离霜(vanishing crème);空气净化产品和家用消费品,一般地,例如用于洗碗机的洗涤剂和表面清洁剂。这种产品的清单作为示例给出,但不视为以任何方式起限定作用。

[0041] 可以如方案1中所示,通过对相应的苯酯类(III)进行Fries-重排制备式(I)的化合物。期望的产物(I)与不期望的对位-取代的产物(II)之比取决于相应的原料以及溶剂和温度。本领域技术人员会找到理想的反应条件(例如催化剂、溶剂和/或反应温度的选择),从而得到期望的具有高收率和纯度的式(I)的化合物。

[0042] 方案1:

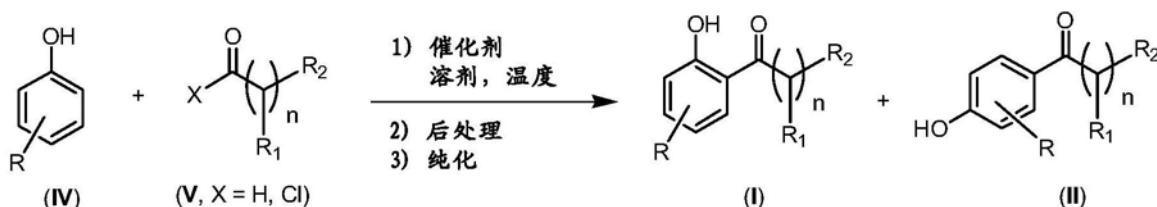
[0043]



[0044] 芳酯类(III)可以通过已知的酯化方法得到,例如,通过使相应的苯酚与相应的酰氯在溶剂如甲苯中,在有机碱如吡啶和任选的亲核催化剂如4-二甲氨基吡啶的存在下反应得到。或者,如下述方案2中所示,酯化和Fries-重排可以一步进行。

[0045] 方案2:

[0046]



[0047] 在最终的步骤中,优选用碱水溶液在碱性条件下(例如通过用1-2N、优选1N NaOH水溶液萃取)洗涤反应产物,以除去未反应的痕量原料,例如IV和V,否则它们可能从嗅觉上污染式(I)的化合物。萃取步骤还能够便利地除去对位-取代的化合物(II),它们是Fries-重排反应过程中以可变化量形成的不期望的副产物。在一些情况下,可以通过在不进行碱萃取的情况下谨慎地蒸馏粗产物得到足够嗅觉品质的产物。

[0048] 现在参照下列非限制性实施例进一步描述本发明。这些实施例仅用于示例目的,应理解本领域技术人员可以进行变化和变型。

[0049] 实施例1:1-(2-羟基苯基)-3-苯基丙-1-酮

[0050] 将来自Aldrich的具有令人不愉快嗅觉气味的黄色粉末1-(2-羟基苯基)-3-苯基丙-1-酮(Cat.10, 228-8, 97%, 60g)溶于甲苯(400ml),并将该溶液用1N NaOH水溶液(100mL)充分洗涤。由此使苯酚和羧酸电离,萃取入水相。用半饱和NaCl水溶液进一步将有机层洗涤2次(各200mL),然后用MgSO<sub>4</sub>干燥,过滤,真空浓缩,再在0.05mbar/50°C干燥,得到58.7g(98%)澄清的淡黄色油状物,对于大部分香料应用而言,其具有足够的嗅觉纯度。通过在-20°C使所述化合物从/己烷1:1中重结晶2次进行进一步纯化,得到白色粉末,熔点为33.5-34.5°C,具有高嗅觉纯度(收率71%)。或者,在135°C/0.05mbar用Vigreux-柱蒸馏通过上述水萃取方法纯化的产物,得到58%的几乎无色的油状物,其具有与重结晶化合物相同的嗅觉品质。

[0051] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400.1MHz) : 12.30 (s, 1H), 7.69 (dd, J=1.5, 8.1Hz, 1H), 7.42 (ddd, J=1.9, 7.3, 8.5Hz, 1H), 7.33-7.25 (m, 2H), 7.25-7.15 (m, 3H), 6.96 (dd, J=0.8, 8.3Hz, 1H), 6.84 (ddd, J=1.3, 7.1, 8.1Hz, 1H), 3.33-3.22 (m, 2H), 3.09-2.98 (m, 2H)。

[0052] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz) : 205.3 (s), 162.4 (s), 140.6 (s), 136.2 (d), 129.7 (d), 128.5 (d), 128.3 (d), 126.2 (d), 119.2 (s), 118.8 (d), 118.5 (d), 39.9 (t), 29.9 (t)。

[0053] MS (EI, 70eV) : 226 (M<sup>+</sup>, 22) , 208 (14) , 207 (20) , 137 (7) , 121 (100) , 91 (18) , 65 (28) , 39 (11) 。

[0054] 气味描述:花香、青香、水杨酸酯香、椴树花香、依兰香。

[0055] 实施例2: (2-羟基苯基) (苯基) 甲酮

[0056] 将来自Aldrich的具有令人不愉快嗅觉气味的油状物(2-羟基苯基) (苯基) 甲酮 (CAS 117-99-7, Aldrich Cat. 10, 316-0, 5.0g) 溶于甲苯 (50ml) , 用1N NaOH水溶液将该溶液萃取2次。用半饱和NaCl水溶液洗涤有机层, 用MgSO<sub>4</sub>干燥, 过滤, 真空浓缩, 再在0.05mbar/50℃干燥, 得到4.23g (85%) 澄清的淡黄色油状物, 将其通过使用甲苯的硅胶快速柱色谱法进一步纯化, 得到4.0g产物, 在150-170℃/0.06mbar进行短路减压蒸馏(bulb-to-bulb distilled) , 得到3.85g (77%) (2-羟基苯基) (苯基) 甲酮, 其具有良好的嗅觉纯度。

[0057] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400.1MHz) : 12.08 (s, 1H) , 7.72-7.66 (m, 2H) , 7.63-7.56 (m, 2H) , 7.55-7.47 (m, 3H) , 7.09 (dd, J=0.8, 8.3Hz, 1H) , 6.88 (ddd, J=1.1, 7.1, 8.1Hz, 1H) 。

[0058] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz) : 201.4 (s) , 163.1 (s) , 137.8 (s) , 136.2 (d) , 133.5 (d) , 131.8 (d) , 129.0 (d) , 128.2 (d) , 119.0 (s) , 118.5 (d) , 118.3 (d) 。

[0059] MS (EI, 70eV) : 198 (M<sup>+</sup>, 72) , 197 (100) , 121 (57) , 105 (30) , 77 (45) 。

[0060] 气味描述:花香、玫瑰香、青香、香叶香。

[0061] 实施例3:1-(2-羟基-5-甲基苯基)-3-苯基丙-1-酮

[0062] 将3-苯基丙酸对-甲苯酯 (13.0g, 54.1mmol) 加入到氯化铝 (9.38g, 70.3mmol) 中, 将该混合物在搅拌下加热至178℃2h。除去加热, 加入甲苯 (30ml) 。持续搅拌15min, 得到棕色溶液, 将其用冰浴冷却, 然后谨慎地滴加水 (30ml) 。再搅拌得到双相混合物, 直到它达到室温为止, 然后用甲苯稀释。用水将有机层洗涤3次, 然后用1N NaOH水溶液 (50ml) 洗涤2次。然后通过用半饱和NaCl水溶液洗涤3次中和有机层, 然后用MgSO<sub>4</sub>干燥, 用旋转蒸发器浓缩, 得到9.44g (73%) 粗棕色油状物, 将其在129℃/0.05mbar短程蒸馏, 得到1-(2-羟基-5-甲基苯基)-3-苯基丙-1-酮 (4.39g, 34%) 。再通过硅胶快速柱色谱法纯化产物, 得到3.68g (28%) 产物, 使其最终从己烷中重结晶, 得到2.93g (25%) 产物, 为白色结晶, 熔点为40.3℃。

[0063] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400.1MHz) : 12.11 (s, 1H) , 7.51 (d, J=1.5Hz, 1H) , 7.36-7.19 (m, 6H) , 6.89 (d, J=8.3Hz, 1H) , 3.37-3.28 (m, 2H) , 3.12-3.02 (m, 2H) , 2.28 (s, 3H) 。

[0064] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6MHz) : 205.2 (s) , 160.4 (s) , 140.8 (s) , 137.4 (s) , 129.5 (d) , 128.6 (d) , 128.4 (d) , 126.3 (d) , 118.9 (d) , 118.3 (d) , 40.1 (t) , 30.0 (t) , 20.5 (q) 。

[0065] MS (EI, 70eV) : 240 (M<sup>+</sup>, 26) , 222 (10) , 221 (14) , 135 (100) , 107 (9) , 91 (20) , 77 (24) 。

[0066] 气味描述:花香、青香、百合香、赤素馨花香、水杨酸酯香。

[0067] 实施例4:1-(2-羟基苯基)-3-苯基丁-1-酮

[0068] 4a) 3-苯基丁酸苯酯

[0069] 向苯酚 (8.62g, 92mmol) 和4-二甲氨基吡啶 (400mg) 在甲苯 (110ml) 中的溶液中加入吡啶 (18.1g, 229mmol) , 将得到的溶液冷却至10℃。然后滴加3-苯基丁酰氯溶液 (20.1g, 110mmol) 。将得到的混合物在室温搅拌24h, 然后冷却至5℃, 随后谨慎地添加2N HCl-水溶液 (225ml) 。将该混合物强力搅拌15min, 然后用甲苯稀释, 转入分液漏斗。分离水层, 用水将

有机层洗涤4次,然后用盐水洗涤,用MgSO<sub>4</sub>干燥。用旋转蒸发器除去溶剂,在125–128°C/0.07mbar短程蒸馏残余物,得到18.52g(70%)无色油状物。

[0070] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400.1MHz) : 7.40–7.30 (m, 6H) , 7.30–7.19 (m, 2H) , 6.95–6.90 (m, 2H) , 3.44 (sxt, J=7.3Hz, 1H) , 2.93–2.80 (m, 2H) , 1.44 (d, J=7.1Hz, 3H) 。

[0071] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6MHz) : 170.8 (s) , 150.6 (s) , 145.2 (s) , 129.3 (d) , 128.6 (d) , 126.8 (d) , 126.6 (d) , 125.7 (d) , 121.5 (d) , 43.0 (t) , 36.8 (d) , 21.9 (q) 。

[0072] MS (EI, 70eV) : 240 (M<sup>+</sup>, 2) , 147 (29) , 131 (13) , 105 (100) , 94 (12) , 91 (15) , 77 (13) 。

[0073] 4b) 1-(2-羟基苯基)-3-苯基丁-1-酮

[0074] 将氯化钛(IV) (7.89g, 41.6mmol) 溶于1,2-二氯乙烷(30ml)。在室温向该溶液中滴加3-苯基丁酸苯酯(10g, 41.6mmol)在1,2-二氯乙烷(20ml)中的溶液。将得到的深棕色溶液加热至130°C 6h, 然后冷却至90°C, 加入甲苯(40ml)。将该混合物冷却至5°C, 谨慎地加入水(40ml), 以保持温度低于10°C。然后将该混合物转入分液漏斗, 分离各相, 用水将有机层洗涤2次, 然后用1N NaOH-水溶液(100ml)洗涤2次, 然后用半饱和盐水洗涤6次。用MgSO<sub>4</sub>干燥有机层, 用旋转蒸发器除去溶剂, 充分干燥残余物, 得到3.82g(38%)的深色油状物, 在170–180°C/0.05mbar进行短路减压蒸馏, 得到1.74g(17%), 通过硅胶快速柱色谱法进一步纯化, 得到1.2g(12%)产物, 最终从己烷/甲苯2:1中重结晶, 得到1.1g(11%)产物, 为白色结晶, 熔点为76.8°C。

[0075] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400.1MHz) : 12.34 (s, 1H) , 7.76 (dd, J=1.6, 8.1Hz, 1H) , 7.47 (ddd, J=1.5, 7.1, 8.5Hz, 1H) , 7.37–7.26 (m, 4H) , 7.26–7.19 (m, 1H) , 6.99 (dd, J=0.9, 8.3Hz, 1H) , 6.89 (ddd, J=1.2, 7.1, 8.1Hz, 1H) , 3.57–3.45 (m, 1H) , 3.35 (dd, J=5.9, 16.2Hz, 1H) , 3.21 (dd, J=8.1, 16.2Hz, 1H) , 1.38 (d, J=6.9Hz, 3H) 。

[0076] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6MHz) : 205.3 (s) , 162.6 (s) , 146.0 (s) , 136.3 (d) , 129.9 (d) , 128.6 (d) , 126.8 (d) , 126.4 (d) , 119.5 (s) , 118.8 (d) , 118.6 (d) , 46.5 (t) , 35.8 (d) , 21.9 (q) 。

[0077] MS (EI, 70eV) : 240 (M<sup>+</sup>, 37) , 225 (36) , 207 (24) , 121 (100) , 105 (64) 。

[0078] 气味描述:花香、青香、水杨酸酯香。

[0079] 实施例5:1-(2-羟基苯基)-3-(邻-甲苯基)丙-1-酮

[0080] 5a) 3-(邻-甲苯基)丙酸苯酯

[0081] 用苯酚(48mmol)和3-邻-甲苯基丙酰氯(55mmol)重复如实施例4a)中所述的操作。在127–129°C/0.05mbar短程蒸馏粗产物(12.4g, 97%), 得到10.6g(93%)产物, 为无色半结晶油状物。

[0082] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400.1MHz) : 7.38–7.30 (m, 2H) , 7.23–7.10 (m, 5H) , 7.05–6.99 (m, 2H) , 3.10–3.02 (m, 2H) , 2.86–2.79 (m, 2H) , 2.35 (s, 3H) 。

[0083] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6MHz) : 171.4 (s) , 150.6 (s) , 138.2 (s) , 136.0 (s) , 130.3 (d) , 129.3 (d) , 128.6 (d) , 126.5 (d) , 126.1 (d) , 125.7 (d) , 121.5 (d) , 34.6 (t) , 28.2 (t) , 19.2 (q) 。

[0084] MS (EI, 70eV) : 240 (M<sup>+</sup>, <1) , 147 (36) , 119 (38) , 105 (100) , 94 (23) , 91 (13) , 77 (14) , 65 (14) 。

[0085] 5b) 1-(2-羟基苯基)-3-(邻-甲苯基)丙-1-酮

[0086] 用3-邻-甲苯基丙酸苯酯(44mmol)重复如实施例4b)中所述的操作。在160-190℃、0.05mbar短路减压蒸馏粗产物(5.94g,56%)，使蒸馏的产物从己烷中重结晶，然后进行SiO<sub>2</sub>快速色谱(洗脱液：甲苯)，高真空充分干燥后得到0.82g(8%)白色结晶产物，熔点为52.4℃。

[0087] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400.1MHz) : 12.31 (s, 1H) , 7.74 (dd, J=1.8, 8.1Hz, 1H) , 7.47 (ddd, J=1.8, 7.2, 8.5Hz, 1H) , 7.21-7.12 (m, 4H) , 6.99 (dd, J=0.9, 8.5Hz, 1H) , 6.88 (ddd, J=1.3, 7.1, 8.0Hz, 1H) , 3.31-3.24 (m, 2H) , 3.09-3.02 (m, 2H) , 2.36 (s, 3H) 。

[0088] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6MHz) : 205.5 (s) , 162.5 (s) , 138.8 (s) , 136.4 (d) , 136.0 (s) , 130.4 (d) , 129.8 (d) , 128.7 (d) , 126.5 (d) , 126.2 (d) , 119.3 (s) , 118.9 (d) , 118.6 (d) , 38.7 (t) , 27.4 (t) , 19.3 (q) 。

[0089] MS (EI, 70eV) : 240 (M<sup>+</sup>, 3) , 222 (77) , 207 (11) , 194 (5) , 131 (7) , 121 (100) , 107 (32) , 105 (29) , 93 (15) , 77 (14) , 65 (23) 。

[0090] 气味描述：青香花香、热带花香、兰花香、水杨酸酯香。

[0091] 实施例6:1-(2-羟基苯基)-2-甲基-3-苯基丙-1-酮

[0092] 6a) 2-甲基-3-苯基丙酸苯酯

[0093] 用苯酚(30.5mmol)和2-甲基-3-苯基丙酰氯(30.5mmol)重复如实施例4a)中所述的操作。将粗产物(5.51g,75%)不进行进一步纯化用于下一步。

[0094] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400.1MHz) : 7.37-7.28 (m, 4H) , 7.27-7.16 (m, 4H) , 6.95-6.89 (m, 2H) , 3.13 (dd, J=7.6, 13.4Hz, 1H) , 3.00 (sxt, J=7.1Hz, 1H) , 2.83 (dd, J=7.2, 13.3Hz, 1H) , 1.32 (d, J=6.8Hz, 3H)

[0095] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6MHz) : 174.6 (s) , 150.7 (s) , 139.0 (s) , 129.3 (d) , 129.1 (d) , 128.4 (d) , 126.5 (d) , 125.7 (d) , 121.5 (d) , 41.6 (d) , 39.8 (t) , 16.9 (q) 。

[0096] MS (EI, 70eV) : 240 (M<sup>+</sup>, 4) , 147 (33) , 119 (48) , 91 (100) , 77 (6) , 65 (12) 。

[0097] 6b) 1-(2-羟基苯基)-2-甲基-3-苯基丙-1-酮

[0098] 用2-甲基-3-苯基丙酸苯酯(23mmol)重复如实施例4b)中所述的操作。在180-200℃、0.06mbar短路减压蒸馏粗产物(3.51g,64%)，通过SiO<sub>2</sub>快速色谱法(洗脱液：甲苯)纯化蒸馏的产物，在160-170℃/0.05mbar短路减压蒸馏后得到1.13g(19%)无色油状物。

[0099] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400.1MHz) : 12.50 (s, 1H) , 7.74 (dd, J=1.5, 8.1Hz, 1H) , 7.44 (ddd, J=1.5, 7.0, 8.4Hz, 1H) , 7.30-7.23 (m, 2H) , 7.22-7.15 (m, 3H) , 6.98 (dd, J=1.0, 8.3Hz, 1H) , 6.86 (ddd, J=1.3, 7.0, 8.1Hz, 1H) , 3.79 (sxt, J=8.1Hz, 1H) , 3.16 (dd, J=6.4, 13.8Hz, 1H) , 2.73 (dd, J=7.7, 13.8Hz, 1H) , 1.24 (d, J=6.8Hz, 3H) 。

[0100] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6MHz) : 209.8 (s) , 163.1 (s) , 139.4 (s) , 136.3 (d) , 129.7 (d) , 129.0 (d) , 128.4 (d) , 126.4 (d) , 118.8 (d) , 118.7 (d) , 118.5 (s) , 42.1 (d) , 39.3 (t) , 17.7 (q) 。

[0101] MS (EI, 70eV) : 240 (M<sup>+</sup>, 22) , 225 (4) , 207 (5) , 121 (100) , 93 (9) , 91 (19) , 77 (4) , 65 (14) 。

[0102] 气味描述：青香花香、茴香香味水香(anisic watery)、轻度药香。

[0103] 实施例7:香波用香料组合物

| 化合物/成分                                                                                            | 重量份 1/1000 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 十一碳-10-烯醛(在 TEC 中 10%)                                                                            | 2          |
| 2-甲基丁酸苯乙酯                                                                                         | 30         |
| 乙酸苄酯                                                                                              | 30         |
| 3, 7-二甲基辛-6-烯-1-醇(香茅醇)                                                                            | 60         |
| (E)-1-(2, 6, 6-三甲基环己-1, 3-二烯基)丁-2-烯-1-酮<br>( $\beta$ -大马烯酮)                                       | 2          |
| 乙酸 1-苯基乙酯(乙酸苏合香酯)                                                                                 | 20         |
| 2-(3-氧化-2-戊基环戊基)乙酸甲酯(二氢茉莉酮酸甲酯)                                                                    | 120        |
| Z-3-己烯醇                                                                                           | 4          |
| 乙酸 Z-3-己烯酯                                                                                        | 4          |
| (Z)-己-3-烯酸((Z)-己-3-烯基)酯                                                                           | 8          |
| 2-甲基丁酸己-3-烯酯                                                                                      | 8          |
| 乙酸己酯                                                                                              | 40         |
| 水杨酸己酯                                                                                             | 180        |
| 吲哚(在 TEC 中 1%)                                                                                    | 70         |
| $\beta$ -紫罗兰酮                                                                                     | 60         |
| (Z)-3-甲基-2-(戊-2-烯基)环戊-2-烯酮(顺式-茉莉酮)                                                                | 10         |
| 柠檬油                                                                                               | 60         |
| 2-(5-甲基-5-乙烯基四氢呋喃-2-基)丙-2-醇(氧化芳樟醇)                                                                | 10         |
| 芳樟醇                                                                                               | 160        |
| 邻氨基苯甲酸甲酯                                                                                          | 10         |
| 水杨酸甲酯(在 DPG 中 10%)                                                                                | 4          |
| 4-甲基-2-(2-甲基丙-1-烯基)四氢-2H-吡喃<br>(玫瑰醚)在 DPG 中 10%                                                   | 8          |
| 一缩二丙二醇(DPG)                                                                                       | 70.0       |
| [0105] 1-(2-羟基苯基)-3-苯基丙-1-酮(实施例 1)                                                                | 30.0       |
| [0106] 在以 1% wt/wt 添加至洗发香波基质中的这种组合物中, 在对纯净品和在水中的香味评价时, 1-(2-羟基苯基)-3-苯基丙-1-酮给该组合物带来了青香自然花香并添加了浓郁感。 |            |