



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104284878 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201380025195.9

(22)申请日 2013.03.15

(30)优先权数据

1208566.8 2012.05.16 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/055364 2013.03.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/170976 EN 2013.11.21

(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 王贵杰

(51)Int.Cl.

C07C 49/04(2006.01)

C07C 49/203(2006.01)

(56)对比文件

Philip Kraft and Kasim Popaj.Musk or violet? Design, synthesis and odor of seco-derivates of a musky carotol lead.《Tetrahedron》.2006,第62卷

Philip Kraft等.feature article On the Crossroad of Dienone Musks and Cassyrane: Synthesis and Olfactory Properties of New High-Impact Orris Odorants.《synthesis》.2012,第44卷2985-2998.

审查员 陈秋

权利要求书2页 说明书14页

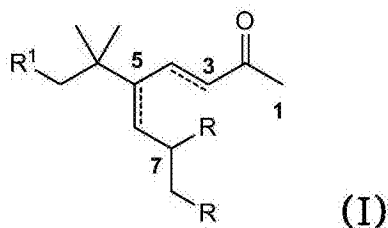
(54)发明名称

有机化合物

(57)摘要

特别用于给香料组合物提供典型和特征性鸢尾方面的支链任选不饱和酮类。

1. 式(I)的化合物



其中

R和R¹独立地选自氢和甲基；

C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键为单键；或

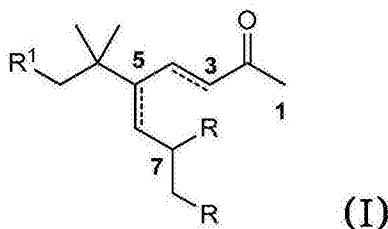
虚线同C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键一起表示双键。

2. 权利要求1的化合物，其中虚线同C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键一起表示双键且两个双键均为(E)-构型。

3. 权利要求1的化合物，选自5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-酮、5-(叔戊基)辛-3,5-二烯-2-酮、5-(叔丁基)-7-甲基壬-3,5-二烯-2-酮、5-叔丁基辛-2-酮、6,6-二甲基-5-丙基辛-2-酮和5-叔丁基-7-甲基壬-2-酮。

4. 权利要求2的化合物，选自(3E,5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-酮、(3E,5E)-5-(叔戊基)辛-3,5-二烯-2-酮和(3E,5E)-5-(叔丁基)-7-甲基壬-3,5-二烯-2-酮。

5. 式(I)的化合物作为香料成分的用途，



其中

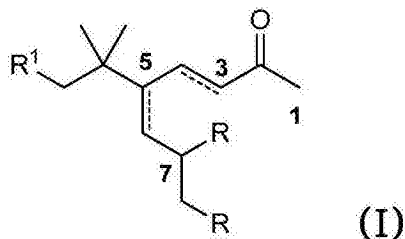
R和R¹独立地选自氢和甲基；

C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键为单键；或

虚线同C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键一起表示双键。

6. 权利要求5的用途，其中式(I)的化合物中虚线同C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键一起表示双键且两个双键均为(E)-构型。

7. 包含式(I)的化合物的香料组合物或加香产品，



其中

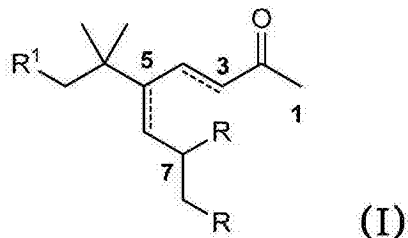
R和R¹独立地选自氢和甲基；

C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键为单键；或

虚线同C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键一起表示双键。

8. 权利要求7的加香产品, 其中该产品选自精细香料、织物护理产品、家用产品、美容和个人护理产品和空气护理产品。

9. 改善、增强或改变消费品基质的方法, 包括向其中添加嗅觉可接受量的至少一种式(I)的化合物的步骤,



其中

R和R¹独立地选自氢和甲基;

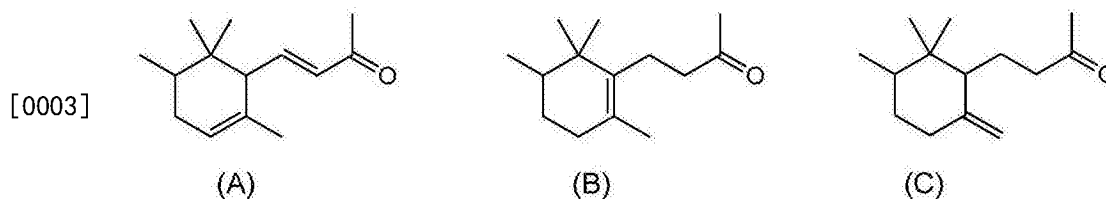
C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键为单键;或

虚线同C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键一起表示双键。

有机化合物

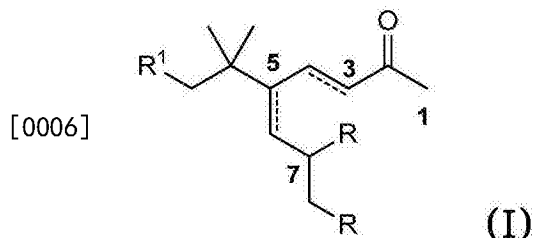
[0001] 本发明涉及具有令人联想起鸢尾油的嗅觉特性的新化合物。本发明还涉及它们的生产方法和包含这些化合物的香精和香料组合物。

[0002] 由于具有远高于US\$75'000的价格,鸢尾净油可能构成了仍然处于应用中的最昂贵的香料原料。如下所述的鸢尾酮类 α -鸢尾酮(A)、 β -鸢尾酮(B)和 γ -鸢尾酮(B)是鸢尾油的主要成分且决定了其典型香味,尽管对于哪一种鸢尾酮立体异构体占大部分仍然存在一些争论。然而,在任何情况下,任意特定鸢尾酮异构体的立体选择性合成甚至远比天然材料昂贵且由此作为替代品是不经济的。在市场上可以得到一些约US\$200的 α -鸢尾酮混合物,而尽管它们产生一定期望的鸢尾方面(facet),但是迄今为止没有香料可以以可承受得起的成本、在工业化实际合成途径中可得到的方式充分替代鸢尾净油。



[0004] 我们目前已经发现,如下文所定义的式(I)的一小类取代的支链酮类具有典型的极为天然的鸢尾-样气味。这些式(I)的新化合物在结构上与构成鸢尾油的主要香味的重要的鸢尾酮类无关。

[0005] 在第一个实施方案中,提供了式(I)的化合物作为香料的用途,



[0007] 其中

[0008] R和 R^1 独立地选自氢和甲基;

[0009] C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键为单键;或

[0010] 虚线同C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键一起表示双键。

[0011] 本发明的化合物可以作为双键异构体和立体异构体混合物使用,可以将它们拆分成几何和/或对映异构体纯的形式。拆分立体异构体给这些化合物的制备和纯化添加了复杂性且由此单纯地因经济原因而优选将这些化合物作为其立体异构体的混合物使用。然而,如果期望制备各立体异构体,则可以根据本领域公知的方法实现这一目的,例如通过立体选择性合成或通过制备型HPLC和GC。关注双键异构现象,在C-3和C-5双键位置两者或它们中的任一种中优选(E)-构型。

[0012] 非限制性实例是式(I)的化合物,其中R和 R^1 是氢。

[0013] 另外的非限制性实例是式(I)的化合物,其中 R^1 是氢且虚线同C-3与C-4之间和C-5与C-6之间的键一起表示双键。在一个实施方案中,一个或两个双键均为(E)-构型。

[0014] 作为式(I)化合物的具体实例,可以引证(3E,5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-酮($R=R^1=H$, $\Delta^{3,5}$)作为非限制性实例,其具有典型的鸢尾、鸢尾酮、香堇菜香味与胡萝卜-样和木香-皮革底香。除这些极为天然的鸢尾-样特征之外,该化合物是相当有意义的,因为它具有低得多的气味阈值和较高的蒸气压,与已知鸢尾酮类相比这可产生更具有扩散性的芳香成分。

[0015] 另外的非限制性实例是式(I)的化合物,其选自5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-酮($R=R^1=H$, $\Delta^{3,5}$)、5-(叔戊基)辛-3,5-二烯-2-酮($R=H$, $R^1=Me$, $\Delta^{2,5}$)、5-(叔丁基)-7-甲基壬-3,5-二烯-2-酮($R=Me$, $R^1=H$, $\Delta^{2,5}$)、5-叔丁基辛-2-酮($R=R^1=H$)、6,6-二甲基-5-丙基辛-2-酮($R=H$, $R^1=Me$)和5-叔丁基-7-甲基壬-2-酮($R=Me$, $R^1=H$),它们均为其外消旋混合物和各自分离的异构体。

[0016] 式(I)的化合物可以单独地、作为其混合物使用或与基质材料联用。本文所用的“基质材料”包括所有已知的增香剂分子,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和/或它们与一种或多种常与香料组合物中的增香剂结合使用的成分或赋形剂的混合物,例如载体材料和本领域常用的其它助剂。

[0017] 本文所用的“香料组合物”是指任意组合物,其包含至少一种式(I)的混合物和基质材料,例如通常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)和醇(例如乙醇)。

[0018] 下列清单包含已知增香剂分子的实例,其可以与本文定义的式(I)的化合物联用:

[0019] -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红桔油、香桃木油、玫瑰草油、广藿香油、香柠檬叶油、茉莉油、玫瑰油、檀香油、苦艾油、熏衣草油或依兰-依兰油;

[0020] -醇类,例如肉桂醇、顺式-3-己烯醇、香茅醇、EbanolTM、丁子香酚、法呢醇、香叶醇、Super MuguetTM、芳樟醇、薄荷醇、橙花醇、苯乙醇、玫瑰醇、SandaloreTM、萜品醇或TimberolTM;

[0021] -醛类和酮类,例如Azurone[®][7-(3-甲基丁基)-1,5-苯并二噁庚因-3-酮]、茴香醛、 α -戊基肉桂醛、GeorgywoodTM、羟基香茅醛、Iso E[®] Super、Isoraldeine[®]、Hedione[®]、Lilial[®]、麦芽酚、甲基柏木酮、甲基紫罗兰酮、马鞭草烯酮或香草醛;

[0022] -醚类和缩醛类,例如Ambrox[®]、香叶基甲基醚、氧化玫瑰或Spirambrene[®];

[0023] -酯类和内酯类,例如乙酸苜酯、乙酸柏木酯、 γ -癸内酯、Helvetolide[®]、 γ -十一烷酸内酯或乙酸岩兰草酯;

[0024] -大环化合物类,例如黄葵内酯、十三烷二酸亚乙基酯或Exaltolide[®];和

[0025] -杂环化合物类,例如异丁基喹啉。

[0026] 式(I)的化合物可以用于宽范围的加香产品,例如精细和功能性的香料的任意领域中的加香产品,例如香水、空气护理产品、家用产品、洗衣产品、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,这取决于具体应用和其它增香剂成分的性质和用量。比例典型地占用品的0.1—10重量百分比。在一个实施方案中,本发明的化合物可以以0.001—0.1重量百分比的用量用于织物柔软剂。在另一个实施方案中,本发明的化合物可以以0.01—20重量百分比的用量用于精细香料(例如至多约10重量百分比),更优选0.01—5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香调。

[0027] 如上文所述的化合物可以通过直接混合至少一种式(I)的化合物单纯地用于消费品基质或具有消费品基质的香料组合物,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、吸收剂例如碳或沸石类、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、酶等且然后与消费品基质混合时释放香料分子。

[0028] 因此,本发明还提供了制备加香产品的方法,所述方法包括通过直接混合所述混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如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特征。

[0029] 因此,本发明还提供了改善、增强或改变消费品基质的方法,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。

[0030] 本发明还提供了加香产品,其包含:

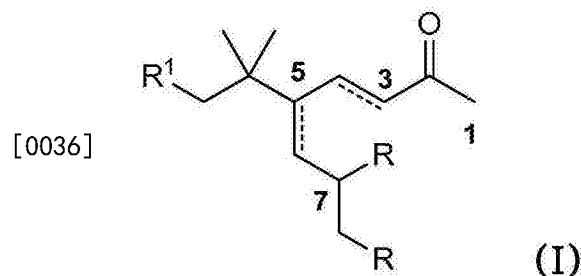
[0031] a)作为增香剂的至少一种式(I)的化合物;和

[0032] b)消费品基质。

[0033] 本文所用的“消费品基质”是指满足特定作用的消费品,例如清洁、软化和护理等。这种产品的实例包括:精细香料,例如香精和化妆香水;织物护理产品、家用产品;和个人护理产品,例如洗衣护理洗涤剂、漂洗调理剂、个人清洁组合物、洗碗机用洗涤剂、表面清洁剂;洗衣产品,例如柔软剂、漂白剂、洗涤剂;身体护理产品,例如香波、沐浴露;空气护理产品和化妆品,例如除臭剂、雪花膏。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。

[0034] 据我们所知,术语式(I)定义范围内的化合物中无一在文献中有描述且由此其自身的权利是新的。

[0035] 因此,本发明在另一个方面中涉及式(I)的化合物,



[0037] 其中

[0038] R和R¹独立地选自氢和甲基;

[0039] C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键为单键;或

[0040] 虚线同C-3与C-4之间的键和C-5与C-6之间的键一起表示双键。

[0041] 式(I)的化合物可以从将由丁-3-炔-2-醇与2当量的氯化乙基镁制备的格氏试剂添加到相应的酮中开始制备,或在空间位阻情况中,按照2-步方式进行,首先加入溴化乙炔镁,将得到的产物转化为格氏试剂自身并且使得后者与乙醛反应。可以通过铜-催化的与相应酰氯的格氏反应或通过应用锰-催化的酰化反应合成必需的铜原料。然后,例如,用二氧化锰氧化得到的这些酮类的烷-3-炔-2,5-二醇衍生物的仲羟基官能团,同时消去叔羟基官能团。消去方法影响双键几何位置,因为可能发生消去-氧化顺序倒置。对于优选的(5E)-构型,有利的是在消去前氧化。可以通过使用氢化铝锂还原三键和羰基官能团得到式(I)的化合物,其中C-3与C-4之间的双键代表(E)-构型的双键。例如,用二氧化锰氧化得到的烯丙型仲醇类,得到式(I)的双键-不饱和目标结构,然后可以使其氢化,得到式(I)的另外的衍生物。

[0042] 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。

[0043] 实施例1:(3E,5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-酮($R=R^1=H$, $\Delta^{3,5}$)

[0044] 将三氯化铈(29.0g,118mmol)在四氢呋喃(150mL)中的溶液在室温搅拌10分钟。在0℃,在搅拌下在30分钟内滴加2,2-二甲基己-3-酮(15.0g,117mmol)在四氢呋喃(150mL)中的溶液,在室温持续搅拌4h。在第二个烧瓶中,在1h内将在四氢呋喃(200mL)中的丁-3-炔-2-醇(9.00g,128mmol)滴加到搅拌的氯化乙基镁在四氢呋喃中的溶液(2M,140mL,280mmol)中。将得到的反应混合物回流3.5h并使其冷却至室温,然后在45分钟内滴加到上述制备的三氯化铈/2,2-二甲基己-3-酮混悬液中。在45℃搅拌2h和在室温搅拌16h后,将该反应混合物倾入冰/水(200mL),用5M盐酸水溶液(70mL)酸化至pH 1,用乙醚(2×600mL)萃取。用盐水(2×400mL)洗涤合并的有机萃取物,干燥(Na_2SO_4),减压浓缩。对得到的残余物进行快速色谱(400g硅胶,戊烷-乙醚2:1; $R_f=0.17$,1:1),得到5-叔丁基辛-3-炔-2,5-二醇(19.5g,84%),为无色淡黄色液体,其在-78℃在短期浸入冷却浴后快速结晶($Mp:56.3-57.2^\circ C$)。

[0045] 将二氧化锰(90%,214g,2.22mol)和5-叔丁基辛-3-炔-2,5-二醇(44.0g,222mmol)在二氯甲烷(400mL)中的混悬液在室温搅拌过夜。通过用C盐垫过滤除去不溶物,用二氯甲烷充分洗涤。合并滤液和洗涤液,减压浓缩。对得到的残余物进行快速色谱(800g硅胶,戊烷-乙醚,5:1; $R_f=0.25$),得到5-叔丁基-5-羟基辛-3-炔-2-酮(33.8g,78%),为淡黄色液体。

[0046] 在3h过程中,在0℃将甲磺酸酐(387g,2.22mol)在二氯甲烷(1.5L)中的溶液加入到搅拌的5-叔丁基-5-羟基辛-3-炔-2-酮(55.1g,253mmol)和三乙胺(616mL,450g,4.45mol)在二氯甲烷(1.5L)中的溶液中。然后将得到的反应混合物温至室温,在该温度下搅拌30min,然后倾入到冰冷的浓盐酸水溶液(500mL)中。用二氯甲烷(2×1000mL)萃取产物,用水(2×1000mL)洗涤合并的有机萃取物,用 Na_2SO_4 干燥,浓缩,得到粗产物,为橙色油状物。通过梯度色谱法纯化(1kg硅胶,戊烷-乙醚,40:1/20:1; $R_f=0.10$,40:1),得到(5Z)-5-叔丁基辛-5-烯-3-炔-2-酮(24.6g,55%),为淡黄色油状物。

[0047] 在30分钟内将(5Z)-5-叔丁基辛-5-烯-3-炔-2-酮(21.5g,121mmol)在四氢呋喃(100mL)中的溶液滴加到搅拌的氢化铝锂(9.64g,241mmol)在四氢呋喃(100mL)中的混悬液中,此时,温度升至50℃。将该反应混合物冷却至室温,在该温度下持续搅拌过夜。在0℃下,通过滴加水(100mL)、2M氢氧化钠水溶液(50mL)和水(100mL)使反应停止,然后倾入到水

(100mL)中。用乙醚(2×300mL)萃取产物,用盐水洗涤合并的有机萃取物(2×200mL),干燥(Na_2SO_4),减压浓缩。对得到的残余物进行快速色谱(400g硅胶,戊烷-乙醚,5:1; $R_f=0.27$),得到(3E,5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-醇(14.9g,62%),为淡黄色液体。

[0048] 气味描述:清香-花香、根样(rooty)、轻微胡萝卜香与鸢尾香方面。

[0049] IR(纯净的):3322(br m, O-H),1459(m, CH_2 , CH_3),1390(m),1361(m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),1140(m),1059(s, C-O),970(s, CH_3 -CO),942(m, C-C),889(m, $\text{C}=\text{C}$ -H) cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3): $\delta=0.94$ (t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H, 8- H_3),1.04(s, 9H, $\text{Me}_3\text{C}-1'$),1.32(d, $J=6.5\text{Hz}$, 3H, 1- H_3),1.62(s, 1H, 2-OH),2.10(ddq, $J=1.0, 7.0, 7.5\text{Hz}$, 2H, 7- H_2),4.38(ddq, $J=1.0, 6.5, 6.5\text{Hz}$, 1H, 2-H),5.30(t, $J=7.0\text{Hz}$, 1H, 6-H),5.54(dd, $J=6.5, 16.0\text{Hz}$, 1H, 3-H),6.05(dd, $J=1.0, 16.0\text{Hz}$, 1H, 4-H)。NOESY($^1\text{H}/^1\text{H}$):3-H/4-H, $\text{Me}_3\text{C}-1'/6\text{-H}$ 。 ^{13}C NMR(CDCl_3): $\delta=14.9$ (q, C-8),22.5(t, C-7),23.6(q, C-1),29.6(3q, $\text{Me}_3\text{C}-1'$),35.3(s, C-1'),69.3(d, C-2),125.4(d, C-6),126.4(d, C-3),137.6(d, C-4),145.2(s, C-5)。MS: m/z (%)=29(12)[C_2H_5^+],43(66)[C_3H_7^+],57(74)[C_4H_9^+],69(52)[C_5H_9^+],81(35)[$\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_8$],95(35)[$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$],109(100)[$\text{C}_8\text{H}_{13}^+$],124(29)[$\text{M}^+-\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_3$],139(5)[$\text{M}^+-\text{CH}_3\text{CO}$],149(10)[$\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3$],164(8)[$\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$],182(2)[M^+]。分析计算值 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ (182.31):C,79.06;H,12.16。测定值:C,78.70;H,12.22。

[0050] 将二氧化锰(66.3g,686mmol)加入到搅拌的(3E,5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-醇(13.9g,68.6mmol)在二氯甲烷(200mL)中的溶液中。将该反应混合物在室温搅拌过夜,然后通过用C盐垫过滤除去不溶物,用二氯甲烷充分洗涤。合并滤液和洗涤液,减压浓缩。对得到的残余物进行快速色谱(380g硅胶,戊烷-乙醚,30:1; $R_f=0.27$),得到(3E,5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-酮(10.0g,81%),为淡黄色液体。

[0051] 气味描述:鸢尾香、鸢尾酮香、香堇菜香与胡萝卜样和木香-皮革底香。

[0052] IR(纯净的):1695(m, $\text{C}=\text{C}$, 不对称),1672(s, $\text{C}=\text{O}$),1611(m, $\text{C}=\text{C}$),1478(w),1462(m),1394(w, CH_2 , CH_3),1360(s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),1248(s),1172(s, CH_2 , CH_3),980(s, $\text{C}=\text{C}$, 1,2-反式),867(m, $\text{C}=\text{C}$ -H) cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3): $\delta=0.98$ (t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H, 8- H_3),1.09(s, 9H, $\text{Me}_3\text{C}-1'$),2.14(ddq, $J=1.0, 7.5, 7.5\text{Hz}$, 2H, 7- H_2),2.31(s, 3H, 1- H_3),5.56(t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H, 6-H),6.11(d, $J=16.5\text{Hz}$, 1H, 3-H),7.21(td, $J=1.0, 16.5\text{Hz}$, 1H, 4-H)。NOESY($^1\text{H}/^1\text{H}$):3-H/4-H, $\text{Me}_3\text{C}-1'/6\text{-H}$ 。 ^{13}C NMR(CDCl_3): $\delta=14.6$ (q, C-8),22.7(t, C-7),27.2(q, C-1),29.7(3q, $\text{Me}_3\text{C}-1'$),35.5(s, C-1'),130.2(d, C-6),132.2(d, C-3),142.2(d, C-4),143.9(s, C-5),198.4(s, C-2)。MS: m/z (%)=43(32)[CH_3CO^+],57(15)[C_4H_9^+],81(13)[$\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$],91(9)[C_7H_7^+],95(31)[$\text{M}^+-\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_6$],109(9)[$\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$],123(28)[$\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$],137(12)[$\text{M}^+-\text{CH}_3\text{CO}$],151(100)[$\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$],165(2)[M^+-CH_3],180(8)[M^+]分析计算值 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ (180.29):C,79.94;H,11.18。测定值:C,79.86;H,11.35。

[0053] 实施例2:(3E,5E)-5-(叔戊基)辛-3,5-二烯-2-酮($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{Me}$, $\Delta^{2,5}$)

[0054] 在室温在5h内将氯化叔戊基镁在四氢呋喃中的溶液(0.6M,1000mL,600mmol)[由镁(25.5g,1.05mol)和2-氯-2-甲基丁烷(98g,919mmol)在四氢呋喃(1000mL)中的溶液制备;用rac-薄荷醇的THF溶液滴定,使用1,10-菲咯啉作为指示剂]加入到搅拌的丁酰氯(63.9g,600mmol)和氯化亚铜(I)(2.97g,30.0mmol,5.0mol%)在四氢呋喃(450mL)中的溶液中。然后将得到的反应混合物搅拌17h,然后倾入到冰冷的2M盐酸水溶液(500mL)中。用乙醚(2×600mL)萃取产物,用盐水(2×400mL)洗涤合并的有机萃取物,干燥(Na_2SO_4),减压浓

缩。蒸馏(93℃/102mbar)粗产物,得到标题化合物3,3-二甲基庚-4-酮(65.8g,69%;GC-纯度:89%),为无色液体,将其不经进一步纯化使用。

[0055] 如实施例1中合成5-叔丁基辛-3-炔-2,5-二醇所述的,由三氯化铈(95.0g,386mmol)在四氢呋喃(550mL)中的溶液、预先制备的3,3-二甲基庚-4-酮(89%,58.7g,367mmol)在四氢呋喃(550mL)中的溶液、丁-3-炔-2-醇(28.3g,404mmol)在四氢呋喃(600mL)中的溶液和氯化乙基镁的四氢呋喃溶液(2M,440mL,881mmol)反应。进行标准后处理,通过梯度色谱法纯化(1.8kg硅胶,戊烷-乙醚,3:1/1:1/1:3; $R_f=0.36,2:1$),真空干燥(45℃,0.20mbar),得到非对映异构体6,6-二甲基-5-丙基辛-3-炔-2,5-二醇(54.4g,70%),为无色淡橙色粘性油状物。

[0056] 如实施例1中合成5-叔丁基-5-羟基辛-3-炔-2-酮所述的,由6,6-二甲基-5-丙基辛-3-炔-2,5-二醇(54.1g,255mmol)与二氧化锰(90%,365g,3.78mol)在二氯甲烷(1L)中的混悬液反应。用短C盐垫过滤,用二氯甲烷充分洗涤滤饼,然后进行梯度色谱(1.8kg硅胶,戊烷-乙醚,9:1/4:1/1:1; $R_f=0.40,10:1$),得到5-羟基-6,6-二甲基-5-丙基辛-3-炔-2-酮(47.0g,88%),为淡黄色液体。

[0057] 如实施例1中合成(5Z)-5-叔丁基辛-5-烯-3-炔-2-酮所述的,由甲磺酸酐(2.50g,14.4mmol)在二氯甲烷(12mL)中的溶液、5-羟基-6,6-二甲基-5-丙基辛-3-炔-2-酮(300mg,1.43mmol)和三乙胺(4.0mL,2.92g,28.9mmol)在二氯甲烷(10mL)中的搅拌溶液反应,用2M盐酸水溶液(20mL)猝灭。进行标准后处理,通过快速色谱法纯化(38g硅胶,戊烷-乙醚,50:1; $R_f=0.33,50:1$),得到(Z)-5-(叔戊基)辛-5-烯-3-炔-2-酮(190mg,69%),为淡黄色油状物。

[0058] 如实施例1中合成(3E,5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-醇所述的,由(Z)-5-(叔戊基)辛-5-烯-3-炔-2-酮(3.83g,19.9mmol)在四氢呋喃(40mL)与 $LiAlH_4$ (1.80g,47.4mmol)在四氢呋喃(30mL)中的搅拌混悬液反应。在0℃,通过滴加水(5mL)和2M盐酸水溶液(10mL)使反应停止。进行标准后处理,通过快速色谱法纯化(400g硅胶,戊烷-乙醚,5:1; $R_f=0.27,5:1$),得到(3E,5E)-5-(叔戊基)辛-3,5-二烯-2-醇(3.62g,93%),为淡黄色液体。

[0059] 气味描述:果香、梨香、葡萄柚香、轻微皮革样。

[0060] IR(纯净的):3322(br m, O-H),1458(m, CH_2, CH_3),1375(m, $C(CH_3)_2$),1139(m),1059(s, C-O),970(s, CH_3-CO),942(m, C-C),858(m, $C=C-H$) cm^{-1} 。 1H NMR($CDCl_3$): $\delta=0.70$ (t, $J=7.5Hz$, 3H, 3'-H₃),0.94(t, $J=7.5Hz$, 3H, 8-H₃),0.99(s, 6H, 1'-Me₂),1.31(d, $J=6.5Hz$, 3H, 1-H₃),1.33(q, $J=7.5Hz$, 2H, 2'-H₂),1.76(s, 1H, 2-OH),2.11(ddq, $J=1.0, 7.0, 7.5Hz$, 2H, 7-H₂),4.37(ddq, $J=1.0, 6.5, 6.5Hz$, 1H, 2-H),5.25(t, $J=7.0Hz$, 1H, 6-H),5.53(dd, $J=6.5, 16.0Hz$, 1H, 3-H),6.05(dd, $J=1.0, 16.0Hz$, 1H, 4-H)。 ^{13}C NMR($CDCl_3$): $\delta=8.7$ (q, C-3'),15.0(q, C-8),22.5(t, C-7),23.6(q, C-1),27.1(2q, Me₂C-1'),33.6(t, C-2'),38.5(s, C-1'),69.2(d, C-2),126.4(d, C-6),127.3(d, C-3),137.5(d, C-4),143.1(s, C-5)。MS:m/z(%)=43(100)[CH_3CO^+],45(14)[$C_2H_5O^+$],55(33)[$C_4H_7^+$],57(17)[$C_4H_9^+$],67(21)[$M^+-C_5H_{11}-CH_3-C_3H_7$],69(22)[$C_5H_9^+$],71(41)[$C_5H_{11}^+$],77(17)[$M^+-C_2H_5-C_3H_8-H_2O-C_2H_4$],79(23)[$M^+-C_2H_5-H_2O-C_2H_4-C_3H_6$],81(32)[$M^+-C_2H_5-C_3H_6O-C_2H_4$],83(14)[$C_6H_{11}^+$],91(23)[$C_7H_7^+$],93(26)[$M^+-C_2H_5-H_2O-C_4H_8$],95(22)[$M^+-C_2H_5-C_3H_8-C_2H_4$],97(13)[$M^+-C_5H_{10}-C_2H_5$],105(11)[$M^+-C_2H_5-C_3H_8-H_2O$],107(35)[$M^+-C_5H_{11}-H_2O$],108(11)[$M^+-C_5H_{10}-H_2O$],109(45)[$M^+-C_2H_5-C_3H_6O$],110(28)[M^+-

$C_5H_{11}-CH_3$], 121(17) [$M^+-C_2H_5-H_2O-C_2H_4$], 123(26) [$M^+-C_2H_5-C_3H_8$], 125(12) [$M^+-C_5H_{11}$], 126(16) [$M^+-C_5H_{10}$], 149(29) [$M^+-C_2H_5-H_2O$], 167(9) [$M^+-C_2H_5$], 178(7) [M^+-H_2O], 196(2) [M^+]. 分析计算值 $C_{13}H_{24}O$ (196.33):C, 79.53;H, 12.32。测定值:C, 79.32;H, 12.37。

[0061] 如实施例1中合成标题化合物(3E,5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-酮所述的,由(3E,5E)-5-(叔戊基)辛-3,5-二烯-2-醇(3.41g, 17.3mmol)和二氧化锰(90%, 24.1g, 249mmol)在二氯甲烷(100mL)中的混悬液反应。用短C盐垫过滤,用二氯甲烷充分洗涤滤饼,然后通过快速色谱法纯化(350g硅胶,戊烷-乙醚,30:1; $R_f=0.24, 30:1$),得到(3E,5E)-5-(叔戊基)辛-3,5-二烯-2-酮(3.02g, 90%),为淡黄色液体。

[0062] 气味描述:鸢尾香、蜜香、烟草香、干草样、花香-清香。

[0063] IR(纯净的):1695(m, C=C, 不对称), 1672(s, C=O), 1610(m, C=C), 1459(m, CH_2 , CH_3), 1359(s, $C(CH_3)_2$), 1250(s), 1172(s, CH_2, CH_3), 980(s, C=C, 1,2-反式), 866(m, C=C-H) cm^{-1} 。 1H NMR($CDCl_3$): $\delta=0.72$ (t, $J=7.5Hz$, 3H, 3'- H_3), 0.98(t, $J=7.5Hz$, 3H, 8- H_3), 1.05(s, 6H, 1'- Me_2), 1.39(q, $J=7.5Hz$, 2H, 2'- H_2), 2.15(ddq, $J=1.0, 7.0, 7.5Hz$, 2H, 7- H_2), 2.30(s, 3H, 1- H_3), 5.49(t, $J=7.0Hz$, 1H, 6-H), 6.10(d, $J=16.5Hz$, 1H, 3-H), 7.13(td, $J=1.0, 16.5Hz$, 1H, 4-H)。 ^{13}C NMR($CDCl_3$): $\delta=8.7$ (q, C-3'), 14.8(q, C-8), 22.8(t, C-7), 27.3(2q, Me_2C-1'), 33.9(t, C-2'), 38.8(s, C-1'), 131.7(d, C-6), 132.2(d, C-3), 141.9(s, C-5), 142.3(d, C-4), 198.4(s, C-2)。MS: m/z (%)=43(100) [CH_3CO^+], 55(12) [$C_4H_7^+$], 67(6) [$C_5H_7^+$], 71(9) [$C_5H_{11}^+$], 77(10) [$C_6H_5^+$], 79(11) [$M^+-C_2H_5-C_3H_6-C_2H_4O$], 81(12) [$M^+-C_2H_5-C_2H_2O-C_2H_6$], 91(11) [$C_7H_7^+$], 93(8) [$M^+-C_2H_5-C_2H_4O-C_2H_4$], 95(24) [$M^+-C_2H_5-C_2H_2O-C_2H_4$], 107(13) [$M^+-C_2H_5-C_2H_4-CH_2O$], 109(11) [$M^+-CH_3CO-C_3H_6$], 121(16) [$M^+-C_2H_5-C_2H_4O$], 123(40) [$M^+-C_2H_5-C_2H_2O$], 137(7) [$M^+-C_2H_5-C_2H_4$], 151(8) [M^+-CH_3CO], 165(66) [$M^+-C_2H_5$], 179(2) [M^+-CH_3], 194(7) [M^+]. 分析计算值 $C_{13}H_{22}O$ (194.32):C, 80.35;H, 11.41。测定值:C, 80.63;H, 11.56。

[0064] 实施例3:(3E,5E)-5-(叔丁基)-7-甲基壬-3,5-二烯-2-酮($R=Me, R^1=H, \Delta^{2,5}$)

[0065] 在室温,在 N_2 气氛中,将DMF(7滴, 0.110g, 1.50mmol)加入到3-甲基戊酸(50.0g, 0.430mol)中。在2h期限内,在搅拌下缓慢地加入亚硫酰氯(77.0g, 0.647mol),此时温度降至12℃,伴随气体剧烈放出。在室温再搅拌30分钟后,温度缓慢地增至80℃,然后将该反应混合物回流2h。蒸馏粗物质,在73℃/200mbar得到3-甲基戊酰氯(47.8g, 83%),为无色液体。

[0066] 如实施例2中合成3,3-二甲基庚-4-酮所述的,由2.0M的氯化叔丁基镁的乙醚溶液(178mL, 355mmol)、3-甲基戊酰氯(47.8g, 355mmol)和氯化亚铜(I)(1.76g, 17.8mmol, 5.0mol%) 在乙醚(270mL)中的搅拌溶液反应。进行标准后处理,蒸馏(120-122℃/180mbar)得到的残余物,得到2,2,5-三甲基庚-3-酮(34.9g, 63%),为无色液体。

[0067] 在室温,在50分钟内将2,2,5-三甲基庚-3-酮(4.69g, 30.0mmol)在四氢呋喃(15mL)中的溶液滴加到搅拌的0.6M $LaCl_3 \cdot 2LiCl$ 在四氢呋喃中的溶液(50mL, 30mmol)中。在该温度下持续搅拌1h。在第二个烧瓶中,在2h内将在四氢呋喃(50mL)中的丁-3-炔-2-醇(2.31g, 33mmol)滴加到搅拌的 $EtMgCl$ 在THF中的溶液(2M, 36mL, 72mmol)中。将得到的反应混合物回流3.5h,使其冷却至室温,然在2.5h内滴加到上述制备的 $LaCl_3 \cdot 2LiCl$ /2,2,5-三甲基庚-3-酮溶液中。在回流搅拌过夜后,将该反应混合物冷却至室温,如实施例1中合成5-叔丁基辛-3-炔-2,5-二醇所述进行后处理。进行快速色谱(180g硅胶,戊烷-乙醚,2:1; $R_f=$

0.19, 2:1), 得到5-叔丁基-7-甲基壬-3-炔-2,5-二醇(1.60g, 24%), 为无嗅无色固体(Mp: 41.0-43.3°C)。

[0068] 如实施例1中合成5-叔丁基-5-羟基辛-3-炔-2-酮所述的, 由叔丁基-7-甲基壬-3-炔-2,5-二醇(33.0g, 146mmol)和二氧化锰(90%, 190g, 1.97mol)在二氯甲烷(580mL)中的混悬液反应。用短C盐垫过滤, 用二氯甲烷充分洗涤滤饼, 然后进行梯度色谱(1kg硅胶, 戊烷-乙醚, 9:1; $R_f=0.12, 9:1$), 得到5-叔丁基-5-羟基-7-甲基壬-3-炔-2-酮(27.5g, 84%), 为无色液体。

[0069] 如实施例1中合成5-叔丁基-5-羟基辛-3-炔-2-酮所述的, 由甲磺酸酐(100g, 574mmol)在二氯甲烷(395mL)中的溶液、5-叔丁基-5-羟基-7-甲基壬-3-炔-2-酮(14.6g, 65.2mmol)和三乙胺(182mL, 132g, 1.31mmol)在二氯甲烷(415mL)中的搅拌溶液反应, 用2M盐酸水溶液(400mL)猝灭。进行标准后处理, 通过梯度色谱法纯化(600g硅胶, 戊烷-乙醚, 98:2; $R_f=0.15, 98:2$), 得到(Z)-5-叔丁基-7-甲基壬-5-烯-3-炔-2-酮(10.4g, 75%), 为淡黄色油状物。

[0070] 如实施例1中合成(3E, 5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-醇所述的, 由(Z)-5-叔丁基-7-甲基壬-5-烯-3-炔-2-酮(9.90g, 48.0mmol)在四氢呋喃(95mL)中的溶液和氢化铝锂(4.37g, 115mmol)在四氢呋喃(75mL)中的搅拌混悬液反应。在0°C, 通过滴加水(30mL)和5M盐酸水溶液(50mL)使反应停止。进行标准后处理, 通过快速色谱法纯化(600g硅胶, 戊烷-乙醚, 9:1; $R_f=0.2, 9:1$), 得到(3E, 5E)-5-(叔丁基)-7-甲基壬-3,5-二烯-2-醇(7.80g, 77%), 为无色液体。

[0071] 气味描述: 极弱的脂肪-油样、轻微果香-麝香。

[0072] IR(纯净的): 3326(br m, O-H), 1478(m, CH₂, CH₃), 1361(m, C(CH₃)₂), 1141(m), 1062(s, C-O), 969(s, CH₃-C=O), 942(m, C-C), 872, 853(m, C=C-H) cm⁻¹。 ¹H NMR(CDCl₃): $\delta=0.79/0.80(2t, J=7.5\text{Hz}, 3H, 9-H_3), 0.90/0.91(2d, J=6.5\text{Hz}, 3H, 1''-H_3), 1.02/1.03(s, 9H, 1'-Me_3), 1.14-1.30(m, 2H, 8-H_2), 1.32(d, J=6.5\text{Hz}, 3H, 1-H_3), 1.55(br s, 1H, 2-OH), 2.35(m, 1H, 7-H), 4.37(\text{五重峰}, J=6.5\text{Hz}, 1H, 2-H), 5.03(d, J=10.0\text{Hz}, 1H, 6-H), 5.51(dd, J=6.5\text{Hz}, 16.0\text{Hz}, 1H, 3-H), 6.05(d, J=16.0\text{Hz}, 1H, 4-H)$ 。 ¹³C NMR(CDCl₃): $\delta=11.9(q, C-9), 21.3(q, C-1''), 23.6(q, C-1), 29.6(3q, Me_3C-1'), 30.7(t, C-8), 34.4(s, C-1'), 35.3(d, C-7), 69.3(d, C-2), 127.0(d, C-6), 130.0(d, C-3), 137.0(d, C-4), 144.8(s, C-5)$ 。 MS:m/z(%) = 29(14)[CH₃O⁺], 43(75)[CH₃CO⁺], 57(100)[C₄H₉⁺], 69(23)[C₅H₉⁺], 81(30)[C₆H₉⁺], 95(56)[C₇H₁₁⁺], 109(72)[M⁺-C₂H₅O-C₄H₈], 137(49)[M⁺-C₂H₅O-C₂H₄], 153(22)[M⁺-C₄H₉], 165(28)[M⁺-C₂H₅O], 177(2)[M⁺-CH₃-水], 195(1)[M⁺-CH₃], 210(4)[M⁺]。 HRMS-EI:m/z[M⁺]计算值C₁₄H₂₆O: 210.19837; 测定值: 210.19733。

[0073] 如实施例1中合成标题化合物(3E, 5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-酮所述的, 由(3E, 5E)-5-(叔丁基)-7-甲基壬-3,5-二烯-2-醇(7.80g, 37.1mmol)和二氧化锰(90%, 48.4g, 501mmol)在二氯甲烷(140mL)中的混悬液反应。用短C盐垫过滤, 用二氯甲烷充分洗涤滤饼, 然后通过快速色谱法纯化(600g硅胶, 戊烷-乙醚, 19:1; $R_f=0.17, 19:1$), 得到(3E, 5E)-5-(叔丁基)-7-甲基壬-3,5-二烯-2-酮(4.90g, 64%), 为无色液体。

[0074] 气味描述: 鸢尾香、木香-琥珀香、鸢尾酮香、轻微果香和胡椒香。

[0075] IR(纯净的): 1697(m, C=C, 不对称), 1676(s, C=O), 1614(m, C=C), 1461(m, CH₂,

CH₃), 1359(s, C(CH₃)₂), 1250(s), 1169(m, CH₂, CH₃), 981(m, C=C, 1, 2-反式), 877(w, C=C-H) cm⁻¹. ¹H NMR(CDCl₃): δ=0.81(t, J=7.5Hz, 3H, 9-H₃), 0.94(d, J=7.0Hz, 3H, 1''-H₃), 1.10(s, 9H, 1'-Me₃), 1.23(dqd, J=7.0Hz, 7.5Hz, 13.5Hz, 1H, 8-H_b), 1.38(dqd, J=6.0Hz, 7.5Hz, 13.5Hz, 1H, 8-H_a), 2.31(s, 3H, 1-H₃), 2.35(m_c, 1H, 7-H), 5.29(d, J=10.0Hz, 1H, 6-H), 6.11(d, J=16.5Hz, 1H, 3-H), 7.22(d, J=16.5Hz, 1H, 4-H). ¹³C NMR(CDCl₃): δ=11.8(q, C-9), 21.1(q, C-1''), 27.2(q, C-1), 29.8(3q, Me₃C-1'), 30.5(t, C-8), 34.7(d, C-7), 35.5(s, C-1'), 131.8(d, C-6), 134.5(d, C-3), 142.8(d, C-4), 143.5(s, C-5), 198.4(s, C-2). MS:m/z(%)=43(100)[CH₃CO⁺], 57(56)[C₄H₉⁺], 67(10)[C₅H₇⁺], 77(14)[C₆H₅⁺], 91(16)[C₇H₇⁺], 95(35)[C₇H₁₁⁺], 109(68)[M⁺-CH₃CO-C₄H₈], 123(47)[M⁺-C₂H₅-C₃H₄O], 137(14)[M⁺-C₂H₅-C₂H₂O], 151(48)[M⁺-C₄H₉], 165(60)[M⁺-CH₃CO], 179(2)[M⁺-C₂H₅], 193(1)[M⁺-CH₃], 208(1)[M⁺]. HRMS-EI:m/z[M⁺]计算值C₁₄H₂₄O:208.18272;测定值:208.18195。

[0076] 实施例4:5-叔丁基辛-2-酮(R=R¹=H)

[0077] 将来自实施例1的(3E,5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-酮(1.50g, 8.32mmol)和Pd/C(10%, 50.0mg)在乙醇(30mL)中的溶液在氢气气氛中搅拌过夜。通过经C盐垫过滤除去不溶物,用乙醇充分洗涤。减压除去溶剂,进行快速色谱(70g硅胶,戊烷-乙醚,50:1;R_f=0.15),得到5-叔丁基辛-2-酮(1.26g, 82%),为淡黄色液体。

[0078] 气味描述:鸢尾根样、天然清香-脂肪香与胡萝卜样和轻微果香方面。

[0079] IR(纯净的):1716(s, C=O), 1474(m, CH₂, CH₃), 1364(s, C(CH₃)₃), 1229(s), 1159(s, C-CO, 不对称)cm⁻¹。

[0080] ¹H NMR(CDCl₃): δ=0.83-0.92(m, 1H, 6-H_b), 0.87(s, 9H, Me₃C-1'), 0.89(t, J=7.0Hz, 3H, 8-H₃), 0.94-1.05(dddd, J=5.0, 7.0, 13.0, 15.0Hz, 1H, 6-H_a), 1.19-1.43(m, 3H, 5-H, 7-H₂), 1.43(dddd, J=3.5, 5.5, 10.5, 14.0Hz, 1H, 4-H_b), 1.76(dddd, J=3.5, 6.0, 11.0, 14.0Hz, 1H, 4-H_a), 2.14(s, 3H, 1-H₃), 2.40(ddd, J=6.0, 10.5, 16.5Hz, 1H, 3-H_b), 2.49(ddd, J=5.5, 11.0, 16.5Hz, 1H, 3-H_a). ¹³C NMR(CDCl₃): δ=14.6(q, C-8), 23.2(t, C-7), 25.3(t, C-4), 27.7(3q, Me₃C-1'), 29.8(q, C-1), 33.5(t, C-6), 33.9(s, C-1'), 44.1(t, C-3), 48.0(d, C-5), 209.3(s, C-2). MS:m/z(%)=43(87)[CH₃CO⁺], 57(84)[C₄H₉⁺], 58(100)[C₃H₆O⁺], 69(41)[M⁺-C₄H₉-C₃H₆O], 83(27)[M⁺-C₄H₉-C₃H₈], 109(54)[M⁺-CH₃-H₂O-C₃H₆], 127(62)[M⁺-C₄H₉], 151(11)[M⁺-CH₃-H₂O], 169(1)[M⁺-CH₃], 184(1)[M⁺]. 分析计算值C₁₂H₂₄O(184.32):C, 78.20; H, 13.12。测定值:C, 78.24; H, 13.11。

[0081] 实施例5:6,6-二甲基-5-丙基辛-2-酮(R=H, R¹=Me)

[0082] 如实施例4中合成5-叔丁基辛-2-酮所述的,由得自实施例2的(3E,5E)-5-(叔戊基)辛-3,5-二烯-2-酮(1.26g, 6.49mmol)和Pd/C(10%, 50.0mg)在乙醇(30mL)中的溶液反应。用短C盐垫过滤,用乙醇充分洗涤滤饼,然后进行快速色谱(65g硅胶,戊烷-乙醚,50:1;R_f=0.26, 50:1),得到6,6-二甲基-5-丙基辛-2-酮(1.15g, 89%),为淡黄色液体。

[0083] 气味描述:胡椒香、木香-鸢尾香。

[0084] IR(纯净的):1716(s, C=O), 1462(m, CH₂, CH₃), 1356(m, C(CH₃)₂), 1157(m, C-CO, 不对称)cm⁻¹. ¹H NMR(CDCl₃): δ=0.79(t, J=7.5Hz, 3H, 8-H₃), 0.80(s, 6H, 6-Me₂), 0.89(t, J=7.0Hz, 3H, 3'-H₃), 0.94-1.03(m, 2H, 1'-H₂), 1.17-1.46(m, 4H, 4-H_b, 5-H, 2'-H₂), 1.28(q, J=7.5Hz, 2H, 7-H₂), 1.75(dddd, J=3.0, 6.0, 11.0, 14.0Hz, 1H, 4-H_a), 2.14(s, 3H, 1-H₃),

2.39(ddd, $J=6.0, 10.5, 16.5\text{Hz}$, 1H, 3-H_b), 2.49(ddd, $J=5.5, 11.0, 16.5\text{Hz}$, 1H, 3-H_a)。¹³C NMR(CDCl₃): $\delta=8.2(\text{q}, \text{C}-8), 14.7(\text{q}, \text{C}-3'), 23.3(\text{t}, \text{C}-2'), 24.2(3\text{q}, 6-\text{Me}_2), 25.0(\text{t}, \text{C}-4), 29.8(\text{q}, \text{C}-1), 32.5(\text{t}, \text{C}-7), 33.2(\text{t}, \text{C}-1'), 36.3(\text{s}, \text{C}-6), 44.2(\text{t}, \text{C}-3), 45.6(\text{d}, \text{C}-5), 209.3(\text{s}, \text{C}-2)$ 。MS: $m/z(\%)=43(100)[\text{CH}_3\text{CO}^+], 55(29)[\text{C}_4\text{H}_7^+], 58(64)[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+], 59(23)[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_5\text{O}-\text{C}_5\text{H}_{10}], 69(27)[\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}], 70(44)[\text{C}_5\text{H}_{10}^+], 71(59)[\text{C}_5\text{H}_{11}^+], 81(3)[\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{C}_2\text{H}_4], 83(8)[\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_3\text{H}_8], 85(9)[\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{CH}_3\text{CO}], 95(6)[\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_5\text{H}_{10}], 109(14)[\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6], 113(4)[\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{CH}_3], 127(21)[\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{11}], 128(14)[\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{10}], 129(11)[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_5\text{O}], 151(8)[\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}_2\text{O}], 165(2)[\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}], 169(1)[\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5], 183(1)[\text{M}^+-\text{CH}_3], 198(1)[\text{M}^+]$ 。分析计算值C₁₃H₂₆O(198.35): C, 78.72; H, 13.21。测定值: C, 78.64; H, 13.18。

[0085] 实施例6: 5-叔丁基-7-甲基壬-2-酮(R=Me, R¹=H)

[0086] 如实施例4中合成5-叔丁基辛-2-酮所述的, 由(3E, 5E)-5-(叔丁基)-7-甲基壬-3, 5-二烯-2-酮(1.00g, 4.80mmol)和Pd/C(10%, 50.0mg)在乙醇(27mL)中的溶液反应。用短C盐垫过滤, 用乙醇充分洗涤滤饼, 然后进行快速色谱(40g硅胶, 戊烷-乙醚, 19:1; R_f=0.19, 19:1), 得到5-叔丁基-7-甲基壬-2-酮(1.00g, 98%), 为无色液体。

[0087] 气味描述: 清鲜胡椒香、水果-木香-柠檬香、乙酸芳樟酯香、鸢尾-样。

[0088] IR(纯净的): 1717(s, C=O), 1463(m, CH₂, CH₃), 1364(m, C(CH₃)₂), 1159(m, C-CO, 不对称)cm⁻¹。¹H NMR(CDCl₃): $\delta=0.77/0.79(2\text{t}, J=6.5\text{Hz}, 3\text{H}, 9-\text{H}_3), 0.84/0.86(2\text{d}, J=6.5\text{Hz}, 3\text{H}, 1''-\text{H}_3), 0.86(\text{br s}, 9\text{H}, 1'-\text{Me}_3), 0.89-1.33(\text{m}, 6\text{H}, 5-\text{H}, 6-\text{H}_2, 7-\text{H}, 8-\text{H}_2), 1.40(\text{mc}, 1\text{H}, 4-\text{H}_b), 1.76(\text{mc}, 1\text{H}, 4-\text{H}_a), 2.13/2.14(2\text{s}, 3\text{H}, 1-\text{H}_3), 2.42(\text{br ddd}, J=6.0, 6.0, 16.5\text{Hz}, 1\text{H}, 3-\text{H}_b), 2.48(\text{br ddd}, J=6.0, 6.0, 16.5\text{Hz}, 1\text{H}, 3-\text{H}_a)$ 。¹³C NMR(CDCl₃): $\delta=11.2/11.6(2\text{q}, \text{C}-9), 19.0/20.1(2\text{q}, \text{C}-1''), 25.7/25.9(2\text{t}, \text{C}-4), 27.7(6\text{q}, 1'-\text{Me}_3), 29.0/30.8(2\text{t}, \text{C}-8), 29.8/29.9(2\text{q}, \text{C}-1), 33.6/33.9(2\text{d}, \text{C}-7), 33.9/34.0(2\text{s}, \text{C}-1'), 38.6/38.7(2\text{t}, \text{C}-6), 43.9/44.3(2\text{t}, \text{C}-3), 45.0/45.1(2\text{d}, \text{C}-5), 209.2/209.3(2\text{s}, \text{C}-2)$ 。MS: $m/z(\%)=43(92)[\text{CH}_3\text{CO}^+], 57(100)[\text{C}_4\text{H}_9^+], 58(97)[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+], 71(24)[\text{C}_5\text{H}_{11}^+], 83(32)[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6], 96(26)[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4], 109(12)[\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{H}_2\text{O}], 123(7)[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9-\text{H}_2\text{O}], 137(24)[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9-\text{H}_2\text{O}], 155(26)[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9], 179(1)[\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}], 197(1)[\text{M}^+-\text{CH}_3], 212(1)[\text{M}^+]$ 。

[0089] HRMS-EI: $m/z[\text{M}^+]$ 计算值C₁₄H₂₈O: 212.21402; 测定值: 212.21226。

[0090] 实施例7: 女性花香精细香料

[0091]

化合物/成分	重量份 1/800
1. AMBERMAX 10%/柠檬酸三乙酯(1, 1, 5, 5-四甲基-1, 3, 4, 5, 6, 7-六氢-和 1, 1, 5, 5-四甲基-1, 3, 4, 5, 6, 8A-六氢-2 <i>H</i> -2, 4A-亚甲基萘-8-基)丙-1-醇)	3.00
2. 黄葵内酯((10 <i>B</i>)-氧杂环十七-10-烯-2-酮)	40.00
3. 龙涎呔喃(十二氢-3A, 6, 6, 9A-四甲基-萘并[2, 1- <i>B</i>]呔喃)	2.00
4. 当归根油	2.50
5. 水杨酸苄酯	55.00
6. 开司米酮(1, 2, 3, 5, 6-六氢-1, 1, 2, 3, 3-五甲基-4 <i>H</i> -茚-4-酮)	25.00
7. 胡椒基丙酮(CASSIONE)(4-(1, 3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基)丁-2-酮)	2.50
8. 香豆素纯结晶	10.00
9. 环亚甲基香茅醇(3-(4-甲基环己-3-烯-1-基)丁-1-醇)	25.00
10. 一缩二丙二醇(DPG)	192.43
10. 黑檀醇(EBANOL)(3-甲基-5-(2, 2, 3-三甲基-3-	

[0092]

环戊烯-1-基)-4-戊烯-2-醇)	10.00
11. 合成橡苔 (3,6-二甲基间羟苯甲酸甲酯)	1.00
12. 格蓬油	0.80
13. 乔治木 (GEORGYWOOD) (2-乙酰基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,2,8,8-四甲基萘)	120.00
14. 洋茉莉醛结晶	4.00
15. (3Z)-己-3-烯醇	1.00
16. 纯吲哚	0.35
17. 鸢尾香脂 (ORRIS BUTTER)	0.80
18. 异甲基紫罗兰酮 α (3-甲基-4-(2,6,6-三甲基环己-2-烯-1-基)丁-3-烯-2-酮)	45.00
19. 茉莉净油	1.00
20. 芳樟醇, 合成	25.00
21. 红桔油	25.00
22. MYSTIKAL (2-甲基十一酸)	0.12
24. 白麝香 (SERENOLIDE) (环丙烷甲酸 2-(1'-(3',3'''-二甲基环己基)乙氧基)-2-甲基丙基酯)	80.00
25. 香草醛	1.500
26. 环十六烯酮 (环十六-5-烯-1-酮)	55.00
27. VERTOFIX CŒUR (商购乙酰基柏木烯馏分)	55.00
28. 香根油, 分子蒸馏品质	9.00
29. (3E,5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-酮	8.00

总计: 800.00

[0093] 在仅仅1%时,(3E,5E)-5-叔丁基辛-3,5-二烯-2-酮(实施例1)提供了极为天然和丰富的粉香-浓鸢尾效应,其将温和鸢尾香脂的喜好性(fond)通过整个组合物扩展至顶香,其中它放大了整个组合物的浓郁性和辐射性,由此为这种现代的优雅的花香女性精细香料组合物提供了独特的和最特征性的鲜明特征。

[0094] 实施例8:用于沐浴露和作为剃须后润滑露的木香-辛香男性用芳香油

[0095]

化合物/成分	重量份 1/900
1. 烯丙基戊基羟乙酸酯	2.00
2. 龙涎醇(2,5,5-三甲基-1,2,3,4,4A,5,6,7-八氢萘-2-醇)	0.80
3. 龙涎呔喃(十二氢-3A,6,6,9A-四甲基-萘并[2,1-B]呔喃)	2.00
4. 环十二琥珀醚(BOISAMBRENE FORTE) ((乙氧基甲氧基)环十二烷)	15.00
5. 黑胡椒油, 马达加斯加	10.00
6. 表二氢茉莉酮酸甲酯(2-(3'-氧代-2'-戊基- 环戊基)乙酸甲酯)	150.00
7. 烯丙基紫罗兰酮(1-(2,6,6-三甲基环己-2-烯- 1-基)-庚-1,6-二烯-3-酮)	10.00
8. 香紫苏油, 法国	20.00
9. 天簏麝香((5Z)-3-甲基环十四-5-烯-1-酮)	11.00
10. 香豆素纯结晶	20.00
11. 二氢月桂烯醇	25.00
12. 一缩二丙二醇(DPG)	42.47
13. 合成橡苔(3,6-二甲基间羟苯甲酸甲酯)	1.00
14. 乙酸苏合香酯(甲基苯基甲基乙酸酯)	5.00
15. 乔治木(2-乙酰基-1,2,3,4,5,6,7,8- 八氢-1,2,8,8-四甲基萘)	55.00
16. 香叶油, 埃及	10.00
17. 愈创木油, 巴拉圭	8.00
18. (3Z)-己-3-烯醇	1.00
19. 羟基香茅醛	30.00
20. 纯吲哚	0.08
21. ISO E SUPER(1-(2',3',8',8'-四甲基-	

[0096]

1', 2', 3', 4', 5', 6', 7', 8'-八氢萘-2'-基) 乙酮)	120.00
22. 薰衣草油, 法国	2.00
23. 柠檬油, 意大利	130.00
24. 芳樟酯, 合成	55.00
25. 乙酸芳樟酯, 合成	85.00
26. MYSTIKAL (2-甲基十一酸)	0.10
27. 诺瓦内酯 (NIRVANOLIDE) ((10Z)-13-甲基氧杂环十五-10-烯-2-酮)	30.00
28. 广藿香油馏分, 印度尼西亚	20.00
29. 薄荷油掺合物	2.00
30. 粉红胡椒浆果, CO ₂ 萃取物	3.00
31. 八角茴香油, 中国	1.00
32. 特木倍醇 (1-(2, 2, 6-三甲基环己基) 己-3-醇)	7.00
33. 三环萜醛 (2, 4-二甲基环己-3-烯-1-醛)	1.40
34. 香草醛	0.15
35. (3E, 5E)-5-叔丁基辛-3, 5-二烯-2-酮	25.00

总计: 900.00

[0097] 在3%以下, (3E, 5E)-5-叔丁基辛-3, 5-二烯-2-酮(实施例1)将非常深厚的、浓的和体香带入这种男性用素心兰组合物, 尤其是达到其顶香及其核心香调。它给所述组合物添加了优雅、调和性和价值, 防止它反转成肥皂样香调, 而是在香波或剃须后用产品的功能性应用中提供浓的、爱抚的感觉和更加鲜明的特征和浓郁感。尤其是在蒸发曲线开始时的高贵的鸢尾香辐射性事实上仅仅是在于其(3E, 5E)-5-叔丁基辛-3, 5-二烯-2-酮含量, 预期和增强了木香-琥珀香喜好性, 同时具有中心橡苔-香香调, 并且在香味的顶香至中段对辛香、胡椒-茴香起反差性, 由此使得这种经典的组合物适应现代化的需要。