[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C255/03
C11B 9/00 D06L 3/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310120359.4

[43] 公开日 2004 年 6 月 9 日

[11] 公开号 CN 1502603A

[22] 申请日 2003.10.15
[21] 申请号 200310120359.4
[30] 优先权
[32] 2002.10.15 [33] DE [31] 10247966.6
[71] 申请人 希姆莱塞两合公司
地址 联邦德国霍尔茨明登
[72] 发明人 J·潘腾 K-G·法尔布什
M·维尔纳 P·西伦

[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
代理人 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 5，7，7-三甲基辛烷腈

[57] 摘要

描述了新物质 5，7，7-三甲基辛烷腈以及这种物质的某些应用，特别是作为香料。

ISSN1008-4274

1. 5,7,7-三甲基辛烷腈。

2. 含有感官有效量的5,7,7-三甲基辛烷腈的香料组合物或加香制品。

3. 根据权利要求2的香料组合物，含有其用量足以在鸢尾香方面对香料组合物进行改进和/或加强的5,7,7-三甲基辛烷腈。

4. 5,7,7-三甲基辛烷腈作为香料的用途。

5. 制备具有鸢尾香型的香料组合物的方法，包括以下步骤:

-混合5,7,7-三甲基辛烷腈和常见的香料组合物成分，其中5,7,7-三甲基辛烷腈的使用量要足以在鸢尾香方面对香料组合物的气味进行改进和/或加强。

6. 漂白剂组合物，含有

-漂白剂

-5,7,7-三甲基辛烷腈和， 任选的

-常用添加剂，

其中5,7,7-三甲基辛烷腈的存在量足以在鸢尾香方面对漂白剂组合物的气味进行改进和/或加强。

7. 根据权利要求6的漂白剂组合物，其中漂白剂含有氯和/或次氯酸盐。

5,7,7-三甲基辛烷腈

本发明涉及5,7,7-三甲基辛烷腈，含有部分所述物质的某些产品（特别是香料组合物，芳香制品以及漂白组合物）以及该物质的某些用途。

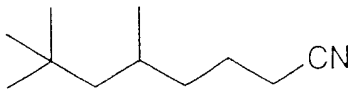
尽管现有的香料已经是五花八门了，但是在香料工业界还总是需求新的香料，要求其除了具有它们基本的、特殊的香味性质外，还要有着另外一些积极有益的相关性质，比如要求在某些使用条件下具有更高的稳定性，改善的遮盖能力和更好的粘附能力等等。

长久以来人们就已经知道含有腈的化学物质组包括一些很诱人的香料。已知的商品有香茅腈，香叶腈和肉桂腈。有关腈作为香料的内容记载在Vasanti G. Yadav的香料腈和缩醛中：第2部，腈的合成及其性质，PAFAI J.（1994），16（2），29－42。而最近公开的腈用作香料成分的出版物有US5179222，US6180814和US5521151这些专利文件。后面的这些文件中提到的腈，除了具有基本的香气特性外，特征还在于在腐蚀性介质（比如具有特别高或是特别低的pH值的水溶液）中有着特别高的稳定性。

本发明的主要目的在于提供一种化合物，其用作具有显著的鸢尾香型的香料并且在腐蚀性介质中具有高稳定性。

根据本发明，该目的通过化合物5,7,7-三甲基辛烷腈来完成。在本文范围内，术语5,7,7-三甲基辛烷腈包括R构型的对映体，S构型的对映体和对映体的（特别是外消旋的）混合物。

5,7,7-三甲基辛烷腈的结构式给出如下：



5,7,7-三甲基辛烷腈的气味特性描述为：鸢尾，岩兰草，鸢尾油（iris butter），木本，多根。

除了其优异的香气特性外，在腐蚀性介质中该物质还有着优异的稳定性，

这里，特别提到漂白体系（漂白剂）。

令人惊奇的是，现已发现从其性质上来考虑，根据本发明的5,7,7-三甲基辛烷腈甚至超过了已知的被称为“鸢尾腈”的化合物2-壬烯腈$CH_2(CH)_2CH=CH-CN$。这是因为2-壬烯腈有香料中不想要的气味强度，该气味强度非常的刺鼻，以致在Arctander S.的“香水和香料化学”，第1卷，1969，No.2362中明确讲到改善这种物质用作香水的难度在于其较大的（气味）强度。本发明的5,7,7-三甲基辛烷腈相比较而言气味不那么刺激，并且在特别被香水商赏识的气味次级特征方面也和2-壬烯腈有区别。

作为辅助信息，从表中所列的由Yadav loc.cit.所给出的48个物质的合成腈的气味特性中可以看出，只有一种特别的化合物3-甲基-2-壬烯腈（化合物13）被指定用作具有鸢尾香型的香料。

同时，腈的气味经常对应于相应的醛的气味（也参见Yadav loc.cit.），但是本发明的5,7,7-三甲基辛烷腈和其相应的醛之间没有这样的气味对应关系。因此，腈和醛之间有着Yadav所定义的“不规则气味效应”的气味偏差。

本发明也涉及到香料组合物和含有感官有效量的5,7,7-三甲基辛烷腈加香制品。研究如何使用本发明的物质的香水商已经发现，用作香料的该物质的性能甚至比鸢尾腈还要好，因为较之鸢尾腈，该物质能以更小的量表现出更多的性能来。

根据本发明，香料组合物中5,7,7-三甲基辛烷腈的用量优选要足以在鸢尾香方面对香料组合物进行改进和/或加强。

根据本发明，具有鸢尾香型的香料组合物通过混合5,7,7-三甲基辛烷腈和传统的其他香水组合物成分制备而得，且5,7,7-三甲基辛烷腈的使用量要足以在鸢尾香方面对香料组合物的气味进行改进和/或加强。

根据本发明，特别优选的是将本发明的物质用于漂白剂组合物中。因此，本发明的漂白剂组合物含有

- 漂白剂，
- 5,7,7-三甲基辛烷腈，以及任选地
- 常用添加剂，

5,7,7-三甲基辛烷腈的存在量应足以在鸢尾香方面对漂白剂组合物的气味进行改进和/或加强。在本文范围内，优选漂白剂中含有氯和/或次氯酸盐。

本发明的其他优选方面和子方面可以由以下的实施例和所附的权利要求书所总结出来:

实施例:

香料组合物:

使用5,7,7-三甲基辛烷腈的例子:

醛 C-10 1% DPG	8.00
醛 C-11 Lenic 1% DPG	6.00
醛 C-9 10% DPG	4.00
醋酸苄酯	65.00
Brahmanol[1]	10.00
肉桂醇	20.00
香茅醇腈性	90.00
乙酸香茅酯	40.00
香鼠尾草油 俄国10%DPG	6.00
DPG(二丙二醇)	132.00
Dupical[2] 10% DPG	3.00
环十五内酯 总计[3]	2.00
Hedione[4]	8.00
醋酸己烯酯 顺-3 10%DPG	8.00
己基肉桂醛	160.00
吲哚 10% DPG	15.00
Indolene 50[5]	10.00
柠檬油 意大利SFUmatrice	2.00
铃兰醛[6]	20.00
芳樟醇合成物	90.00
Lyral[7]	50.00
乙酸苯乙酯	25.00
苯乙醇	140.00
异丁酸苯乙酯	5.00
氧化玫瑰 1%DPG	6.00

东印度檀香油	5.00
纯松油醇	60.00
5,7,7-三甲基辛烷腈	10.00
	1000.00

1） Dragoco, Holzminden, D的商品名

2） Quest, Ashford, GB的商品名

3),4）Firmenich, Geneva, CH的商品名

5),6）Givaudan, Zürich, CH的商品名

7）IFF, New Jersey, US的商品名

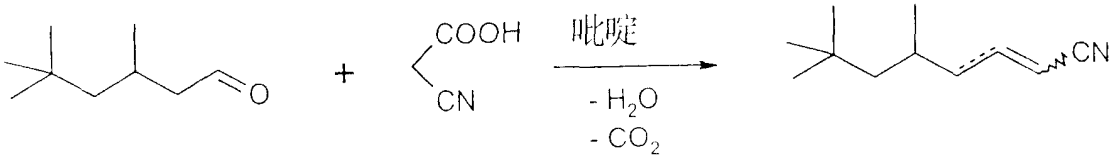
对于气味的描述：有花香，似山谷的百合，很自然，很柔和，鸢尾。

漂白剂组合物:

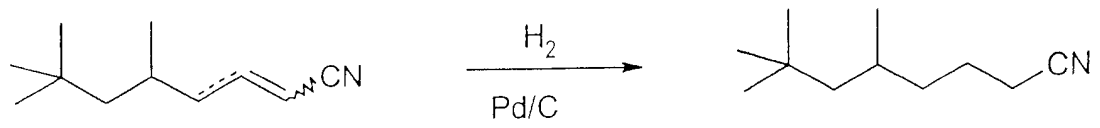
月桂酸钠（以30％的溶液）	1.5
椰子硬脂酰二甲基胺氧化物	3.5
次氯酸盐（以13％的溶液）	40.0
氢氧化钠（以30％的溶液）	2.5
水	52.4
5,7,7-三甲基辛烷腈	0.1
	100.0

制备:

5,7,7-三甲基辛烷腈的制备以本身已公知的方式来进行。因而，Z/E-5,7,7-三甲基-2(3)-辛烯腈（令人惊奇的是，从香味的角度来说，它和本发明的化合物特征完全不同，参见Yadov loc. cit.，化合物8）可以比较有利地从异壬基醛和氰基醋酸通过克内文纳格尔反应制得。



随后，使用Pd/C有利地氢化得到饱和腈。



制备方法:

步骤1: 制备E/Z-5,7,7-三甲基-2(3)-辛烯腈

开始时，将300g甲苯，255g（3mol）氯基醋酸和426g（3mol）异壬基醛按所述顺序加入，然后在搅拌下将混合物加热至55－60℃。接着毋需进一步加热，在15分钟内逐滴滴加64g吡啶。温度升高到65℃。再在45min内将混合物加热至沸腾，并且在水分分离器中分离反应水4h。然后反应混合物冷却到70－75℃并在70℃下用2 ×150g水，2 ×150g10％的H_2SO_4以及1 ×150gNaCl溶液洗涤。接着进行蒸馏。

E/Z-5,7,7-三甲基-2(3)-辛烯腈（4种异构体）的产量: 270.7g（55％）。

步骤2: 氢化反应以得到5,7,7-三甲基辛烷腈

在氢气气氛中，于30℃和40bar下搅拌270g（1.6mol）E/Z-5,7,7-三甲基-2(3)-辛烯腈，1.8l 乙醇和3.24g Pd/C 10h。用GC来检验氢化作用是否已经完全。

然后除去溶剂，且在20cmGFCC进行分馏。

产量: 210.1g（77％）。

光谱数据:

5,7,7-三甲基辛烷腈:

^{1}H-NMR($CDCl_3$, 300MHz, TMS=0 ppm): δ =0.90(s, 9H); 0.93(d, 3H, J=6.5Hz); 1.08(dd, 1H, J=14.0和6.2Hz); 1.21(dd, J=14.0和3.5Hz, 1H); 1.25-1.55(m, 3H); 1.55-1.72(m, 2H); 2.32(t, 2H, J=7,14Hz)。

^{13}C-NMR($CDCl_3$, 75MHz): δ =17.4(t); 22.4(q); 23.2(t); 28.7(d); 30.0(3q); 31.0(s); 38.4(t); 51.0(t); 119.8(s)。

MS(m/e, %): 166(M^+, 0); 152(58); 110(13); 96(23); 69(13); 57(100);56(11); 55(13); 41(26)。

母体E/Z-5,7,7-三甲基-2(3)-辛烯腈:

MS（m/e, %）:

异构体1: 165(M,0); 150(60); 108(20); 94(23); 67(40); 57(100); 41(38).

异构体2: 165(M,1); 150(20); 109(25); 94(50); 71(40); 57(100); 41(30).

异构体3: 165(M,0); 150(20); 123(20); 108(20); 99(25); 67(30); 57(100);41(30).

异构体4: 165(M,15); 150(20); 109(40); 94(15); 71(20); 57(100); 41(40).

IR:

异构体1: ν (cm^{-1}) =2963.21; 2915.05;1472.96; 1371.26; 1241.54。

异构体2: ν (cm^{-1}) =2964.67; 2914.47;1471.77; 1371.36。

异构体3: ν (cm^{-1}) =2963.98; 2918.76;2228.71; 1634.35; 1473.54; 1371.04; 966.55。

异构体4: ν (cm^{-1}) =2964.57; 2916.06;1472.04; 1370.03; 971.37。