



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102596890 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201080049460. 3

C07C 69/608 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 10. 15

C11B 9/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

09174999. 4 2009. 11. 04 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2010/054673 2010. 10. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/055251 EN 2011. 05. 12

(73) 专利权人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦

(72) 发明人 P·范克豪泽 U·马达莱纳

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

(普通合伙) 11216

代理人 刘激扬

(56) 对比文件

Hiroyuki Sakauchi等. Syntheses and Odor Descriptions of Cyclopropanated Compounds Part 6. 《CHEMISTRY & BIODIVERSITY》. 2006, 第3卷

Clive A. Henrick等. Ovicidal activity and its relation to chemical structure for the two-spotted spider mite (Tetranychus urticae Koch) in a new class of miticides containing the cyclopropyl group. 《J. Agric. Food Chem. 》. 1976, 第24卷 (第5期),

审查员 孙颖帼

(51) Int. Cl.

C07C 69/24 (2006. 01)

C07C 69/533 (2006. 01)

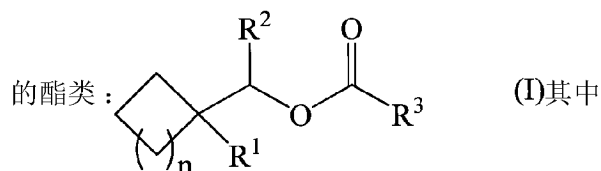
权利要求书4页 说明书16页

(54) 发明名称

作为加香成分的酯

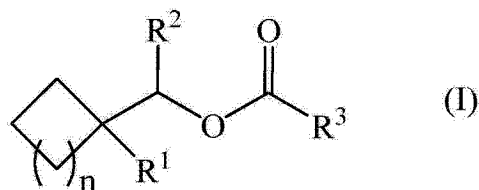
(57) 摘要

本发明涉及一些加香成分, 它们是通式 (I)



R¹和R²各自表示氢原子或甲基或乙基; 和R³表示饱和的或不饱和的直链、支链或环状基团通式的C₅~C₈基团。

1. 通式 (I) 的化合物, 该化合物为其任一立体异构体的形式或所述立体异构体混合物的形式:



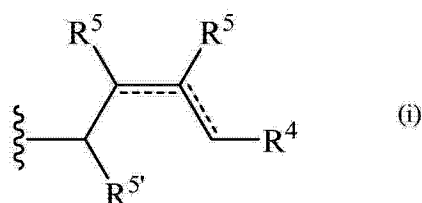
其中 n 为 0 或 1;

R^1 表示氢原子或甲基或乙基;

R^2 表示氢原子或甲基或乙基; 和

R^3 表示:

a) 通式 (i) 的 $C_5 \sim C_8$ 基团



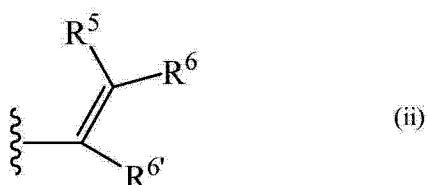
其中一条虚线表示碳-碳单键或双键, 而另一条虚线表示碳-碳单键;

R^4 表示 C_{1-4} 烷基或烯基;

$R^{5'}$ 表示氢原子或甲基; 和

每个 R^5 单独地表示氢原子或甲基, 或两个 R^5 连接在一起表示 CH_2 基团, 在两个 R^5 连接在一起表示 CH_2 基团的情况下, 显然两条虚线都表示单键; 或 R^4 和一个 R^5 连接在一起表示 C_{3-4} 烃基; 或

b) 通式 (ii) 的 $C_5 \sim C_8$ 基团



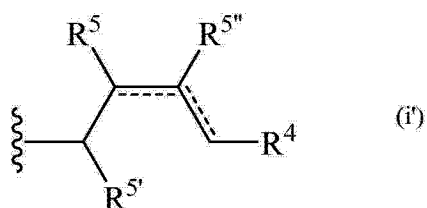
其中 R^6 表示 C_{3-4} 烷基或烯基, $R^{6'}$ 表示氢原子或甲基或乙基, 和 R^5 如上定义;

前提是排除 2, 4-己二烯酸环丙基甲酯、己酸环丙基甲酯和辛酸环丙基甲酯。

2. 如权利要求 1 所述的化合物, 特征在于 $R^{6'}$ 表示氢原子。

3. 如权利要求 1 所述的化合物, 特征在于 R^3 表示:

aⁱ) 通式 (i') 的 $C_5 \sim C_7$ 基团



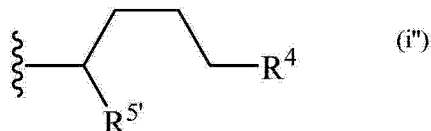
其中一条虚线表示碳-碳双键, 而另一条虚线表示碳-碳单键;

R^4 表示 C_{1-3} 烷基或烯基；

R^5 和 $R^{5'}$ 各自表示氢原子或甲基；和

$R^{5''}$ 独立地表示氢原子或与 R^5 连接在一起表示 CH_2 基团，在 $R^{5''}$ 与 R^5 连接在一起表示 CH_2 基团的情况下，显然两条虚线都表示单键；

aⁱⁱ) 通式 (i'') 的 $C_5 \sim C_7$ 基团

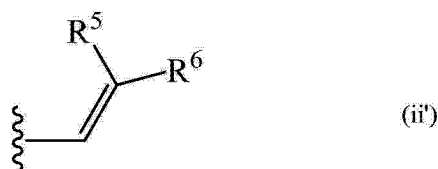


R^4 表示 C_{1-3} 烷基或烯基；

$R^{5'}$ 表示氢原子或甲基；

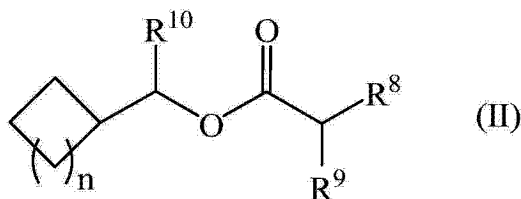
aⁱⁱⁱ) 通式 $CH_2(CH_2)_m R^7$ 的 $C_6 \sim C_8$ 基团，其中 m 表示 0 或 1 且 R^7 表示 C_{5-6} 环状的烷基或烯基；或

bⁱ) 通式 (ii') 的 $C_5 \sim C_7$ 基团



其中 R^5 表示氢原子或甲基且 R^6 表示 C_3 烷基或烯基。

4. 如权利要求 1 所述的化合物，特征在于所述化合物是通式 (II) 的化合物，该化合物为其任一立体异构体的形式或所述立体异构体混合物的形式：



其中 n 是 0 或 1；

R^{10} 表示氢原子或甲基；

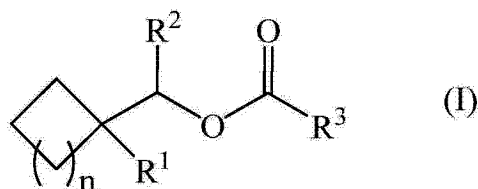
R^8 表示氢原子或甲基；和

R^9 表示 C_{4-6} 直链的烷基、烯基或烷二烯基或 2- R^{11} -环丙-1-基， R^{11} 表示甲基、乙基或丙基。

5. 如权利要求 1 所述的化合物，特征在于所述化合物是 (3Z)-3-己烯酸环丙基甲酯、(E)-己-4-烯酸环丙基甲酯或 (Z)-己-3-烯酸环丁基甲酯、(E)-己-2-烯酸环丙基甲酯、2-甲基己酸环丙基甲酯、(Z)-3-己烯酸 1-环丙基乙酯、3-环己基丙酸环丙基甲酯、(E)-2-甲基己-2-烯酸 1-环丙基乙酯、(3E)-3-己烯酸环丙基甲酯、(Z)-己-3-烯酸环丁基甲酯、(Z)-3-甲基庚-2-烯酸环丙基甲酯或 (E)-3-甲基庚-2-烯酸环丙基甲酯。

6. 如权利要求 1 所述的化合物，特征在于所述化合物是 (3Z)-3-己烯酸环丙基甲酯或 (E)-己-4-烯酸环丙基甲酯或 (Z)-己-3-烯酸环丁基甲酯。

7. 通式 (I) 的化合物作为加香成分的应用，该化合物为其任一立体异构体的形式或所述立体异构体混合物的形式：



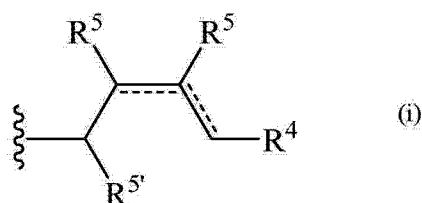
其中 n 为 0 或 1；

R^1 表示氢原子或甲基或乙基；

R^2 表示氢原子或甲基或乙基；和

R^3 表示：

a) 通式 (i) 的 $C_5 \sim C_8$ 基团



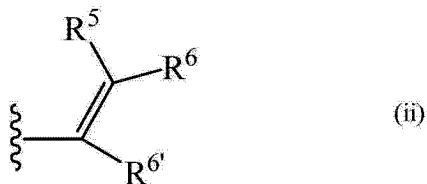
其中一条虚线表示碳-碳单键或双键，而另一条虚线表示碳-碳单键；

R^4 表示 C_{1-4} 烷基或烯基；

$R^{5'}$ 表示氢原子或甲基；和

每个 R^5 单独地表示氢原子或甲基，或两个 R^5 连接在一起表示 CH_2 基团，在两个 R^5 连接在一起表示 CH_2 基团的情况下，显然两条虚线都表示单键；或 R^4 和一个 R^5 连接在一起表示 C_{3-4} 烃基；或

b) 通式 (ii) 的 $C_5 \sim C_8$ 基团



其中 R^6 表示 C_{3-4} 烷基或烯基， $R^{6'}$ 表示氢原子或甲基或乙基，和 R^5 如上定义。

8. 如权利要求 7 所述的应用，特征在于所述化合物是 (3Z)-3-己烯酸环丙基甲酯、(E)-己-4-烯酸环丙基甲酯或 (Z)-己-3-烯酸环丁基甲酯、(E)-己-2-烯酸环丙基甲酯、2-甲基己酸环丙基甲酯、(Z)-3-己烯酸 1-环丙基乙酯、3-环己基丙酸环丙基甲酯、己酸环丙基甲酯、(E)-2-甲基己-2-烯酸 1-环丙基乙酯、(3E)-3-己烯酸环丙基甲酯、(Z)-己-3-烯酸环丁基甲酯、(Z)-己-3-烯酸 (1-甲基环丙基) 甲酯、(Z)-3-甲基庚-2-烯酸环丙基甲酯或 (E)-3-甲基庚-2-烯酸环丙基甲酯。

9. 组合物形式的加香成分，包含：

i) 至少一种权利要求 7 中定义的通式 (I) 的化合物；

ii) 至少一种从由香料载体和香料基料构成的一组物质中选出的成分；和

iii) 非强制性选择地至少一种香料佐剂。

10. 加香消费品，包含：

i) 至少一种权利要求 7 中定义的通式 (I) 的化合物；和

ii) 香料消费基料。

11. 如权利要求 10 所述的加香消费品,特征在于所述香料消费基料为香水、织物护理产品、身体护理产品、空气护理产品或家庭护理产品。

12. 如权利要求 10 所述的加香消费品,特征在于所述香料消费基料为精细香水、须后水、织物柔软剂、织物清新剂、熨烫水、纸张、漂白剂、着色剂、发胶、卫生产品或空气清新剂。

13. 如权利要求 10 所述的加香消费品,特征在于所述香料消费基料为古龙水、液体洗涤剂、固体洗涤剂、香波、除臭剂、止汗剂、香皂、浴液、浴油、“立即可用”粉末空气清新剂或擦拭物。

14. 如权利要求 10 所述的加香消费品,特征在于所述香料消费基料为雪花膏、沐浴露或硬表面洗涤剂。

15. 如权利要求 10 所述的加香消费品,特征在于所述香料消费基料为洗碗剂。

作为加香成分的酯

技术领域

[0001] 本发明涉及香料领域。更具体地,本发明涉及下文定义的环丙基甲醇或环丁基甲醇以及它们的甲基取代衍生物的一些酯类。本发明涉及所述化合物在香料工业中的应用,以及含有所述化合物的组合物或制品。

背景技术

[0002] 据我们所知,现有技术中只报道了通式 (I) 的三种化合物。所述化合物为在 Eur. J. Med. Chem. ,1983,18,441 中作为抗真菌活性研究的化合物 2,4- 己二烯酸环丙基甲酯,和在 J. Agric. Food Chem. ,1976,24,1023 中作为杀螨剂活性研究的化合物己酸环丙基甲酯和辛酸环丙基甲酯。

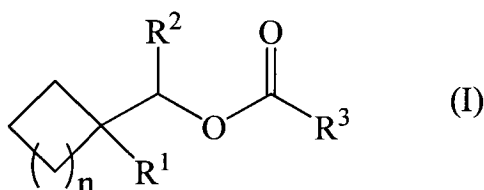
[0003] 但是,这些现有技术文献没有报道或暗示通式 (I) 化合物的任何感官特性或所述化合物在香料领域中的任何应用。

[0004] 可以列举一些本发明化合物的类似物,它们被描述为具有有趣的香味特性。这些化合物被报道于 Chemistry and Biodiversity,2006,第 544 页。这些文献报道了环丙基甲醇衍生物的三种酯(即,化合物 9a(苯甲酸[2-乙基环丙基甲酯]),10a(乙酸[2-乙基环丙基甲酯]) 和 11a(丁酸[2-乙基环丙基甲酯])),它们都具有不同的化学结构和非常不同的气味(特别地提及没有青草香调)。这些现有技术文献没有报道、暗示或预料到通式 (I) 化合物的任何感官特性或所述化合物在香料领域中的任何应用。

发明内容

[0005] 现在,我们惊奇地发现以任一立体异构体形式或所述立体异构体混合物形式的通式 (I) 的化合物可以用作加香成分,例如赋予以青草香调 (green note) 与果香味和 / 或葱属特征或特性的组合为特征的气味:

[0006]



[0007] 其中 n 为 0 或 1;

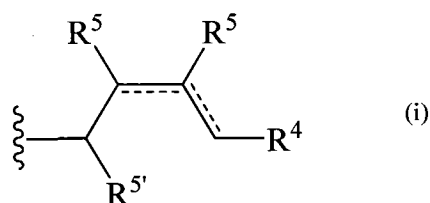
[0008] R¹ 表示氢原子或甲基或乙基;

[0009] R² 表示氢原子或甲基或乙基;和

[0010] R³ 表示:

[0011] a) 通式 (i) 的 C₅ ~ C₈ 基团

[0012]



[0013] 其中一条虚线表示碳-碳单键或双键,而另一条虚线表示碳-碳单键;

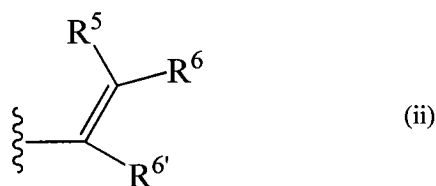
[0014] R^4 表示 C_{1-4} 烷基或烯基;

[0015] $R^{5'}$ 表示氢原子或甲基;和

[0016] 每个 R^5 单独地表示氢原子或甲基,或两个 R^5 连接在一起表示 CH_2 基团(在这种情况下,显然地两条虚线都表示单键);或 R^4 和一个 R^5 连接在一起表示 C_{3-4} 烃基;或

[0017] b) 通式 (ii) 的 $C_5 \sim C_8$ 基团

[0018]



[0019] 其中 R^6 表示 C_{3-4} 烷基或烯基, $R^{6'}$ 表示氢原子或甲基或乙基,和 R^5 如上定义。

[0020] 为清楚起见,表述“其中一条虚线表示碳-碳单键或双键,而另一条虚线表示碳-碳单键”或其类似表述,其是指本领域技术人员所理解的通常含义,即所述虚线连接的碳原子例如碳 2 和碳 3 之间的整个键(实线和虚线)为碳-碳单键或双键。

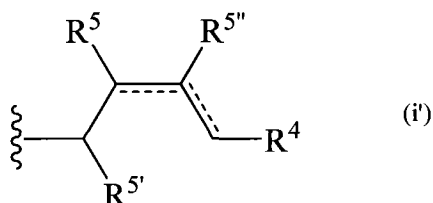
[0021] 根据本发明一个特定的实施方式, $R^{6'}$ 表示氢原子或甲基或乙基。或者, $R^{6'}$ 表示氢原子。

[0022] 根据本发明任一上述实施方式, R^1 和 R^2 各自表示氢原子或甲基。或者, R^1 和 R^2 各自表示氢原子。

[0023] 根据本发明任一上述实施方式,所述化合物 (I) 是其中 R^3 表示下列基团的化合物:

[0024] aⁱ) 通式 (i') 的 $C_5 \sim C_7$ 基团

[0025]



[0026] 其中一条虚线表示碳-碳双键,而另一条虚线表示碳-碳单键;

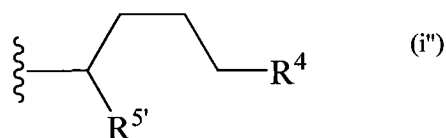
[0027] R^4 表示 C_{1-3} 烷基或烯基,优选烷基;

[0028] R^5 和 $R^{5'}$ 各自表示氢原子或甲基;和

[0029] $R^{5''}$ 单独地表示氢原子或与 R^5 连接在一起表示 CH_2 基团(在这种情况下,显然两条虚线都表示单键);

[0030] aⁱⁱ) 通式 (i'') 的 $C_5 \sim C_7$ 基团

[0031]



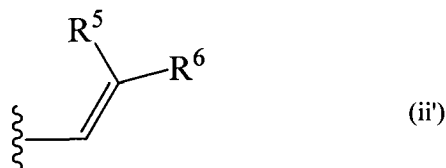
[0032] R^4 表示 C_{1-3} 烷基或烯基, 优选烷基;

[0033] $R^{5'}$ 表示氢原子或甲基;

[0034] aⁱⁱⁱ) 通式 $CH_2(CH_2)_m R^7$ 的 $C_6 \sim C_8$ 基团, 其中 m 表示 0 或 1 并且 R^7 表示 C_{5-6} 环状的烷基或烯基; 或

[0035] bⁱ) 通式 (ii') 的 $C_5 \sim C_7$ 基团

[0036]



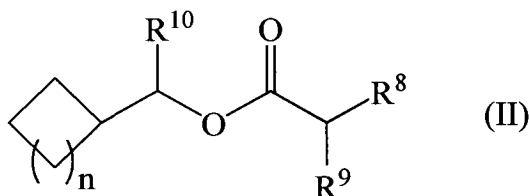
[0037] 其中 R^5 表示氢原子或甲基并且 R^6 表示 C_3 烷基或烯基。

[0038] 根据一个特定的实施方式, 所述本发明的化合物是其中 R^3 表示为 a) 中定义的基团的化合物, 所述化合物具有带有果香味特征的青草香调。

[0039] 根据本发明一个特定的实施方式, 所述化合物 (I) 是通式 (I) 中 R^3 表示为 aⁱ) 或 bⁱ) 中定义的基团的化合物。

[0040] 根据本发明一个特定的实施方式, 所述化合物 (I) 是以任一立体异构形式或所述立体异构体混合物形式的通式 (II) 的化合物:

[0041]



[0042] 其中 n 为 0 或 1;

[0043] R^{10} 表示氢原子或甲基;

[0044] R^8 表示氢原子或甲基; 和

[0045] R^9 表示 C_{4-6} 直链的烷基、烯基或烷二烯基或 2- R^{11} -环丙-1-基, R^{11} 表示甲基、乙基或丙基。

[0046] 根据本发明一个特定的实施方式, 所述化合物 (II) 是其中 R^{10} 表示氢原子的化合物。

[0047] 根据本发明一个特定的实施方式, 所述化合物 (II) 是其中 n 为 0 的化合物。

[0048] 根据所述化合物 (II) 的任一上述实施方式, 所述化合物是其中 R^9 表示 C_{4-5} 直链的烷基或烯基或 2- R^{11} -环丙-1-基的化合物, R^{11} 表示甲基或乙基。

[0049] 或者, R^9 表示 C_4 或 C_5 直链烯基。通式 (II) 的所述化合物可以用作加香成分, 例如赋予以青草香调与果香味和葱属特性的组合为特征的气味。

[0050] 根据本发明的任一上述实施方式, 所述化合物 (I) 或化合物 (II) 为 $C_{10} \sim C_{13}$ 化合物。或者所述本发明的化合物为 C_{10} 或 C_{11} 化合物。

[0051] 如上所述,通式(I)的化合物具有非常有趣的气味,这些气味能够使它们区别于其它结构上相近的现有技术加香成分。具体地,化合物(I)因具有强烈的带有奇特果香特性(如,梨)的青草香调并且通常还具有美妙的葱属特性而使本身具有区别。所述本发明的化合物也因缺乏或不具有显著的木质、柑橘或杏仁香调而使本身具有区别。

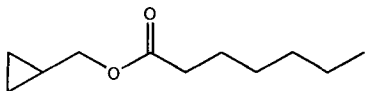
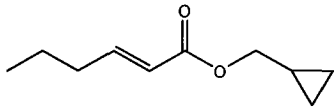
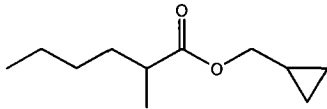
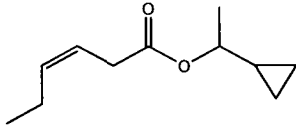
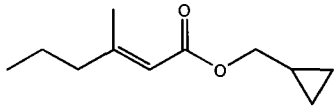
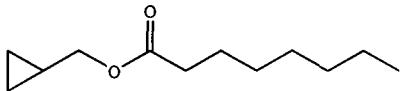
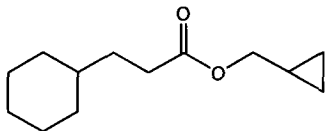
[0052] 作为本发明化合物的具体实例,可以列举作为非限制性实例的(3Z)-3-己烯酸环丙基甲酯,其拥有美妙且非常强烈的青草香调,该香调具有清晰的水果-梨特征、以及叶味和葱属特性。该化合物因具有更加强烈的表现性(performing)气味以及它的可唤起梨蒜的奇特水果-梨特征和独特且自然的葱属特性而区别于其它一般性的青草香调(如,顺-3-己烯醇酯)。

[0053] 作为其它实例,可以列举(E)-己-4-烯酸环丙基甲酯,其具有的气味与上述相似但因具有己醛香调以及没有其类似物(3Z)-3-己烯酸环丙基甲酯强烈而具有区别。

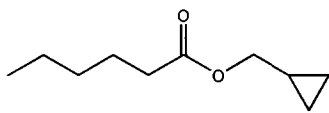
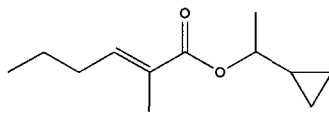
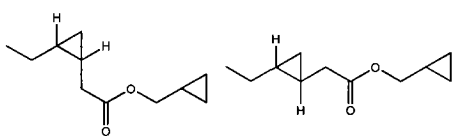
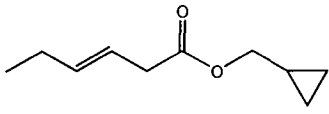
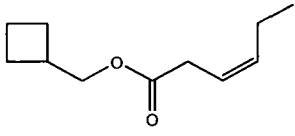
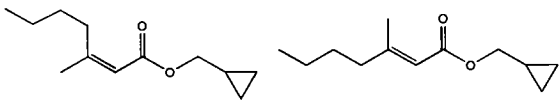
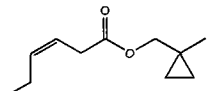
[0054] 作为本发明化合物的其它具体但非限制性的实例,可以列举如下表1中的化合物。

[0055] 表1:本发明的化合物及其气味特性

[0056]

化合物结构和名称	气味香调
 庚酸环丙基甲酯	青草、果香味
 (E)-己-2-烯酸环丙基甲酯	青草、蒜味、胡椒味、轻微的果香味
 2-甲基己酸环丙基甲酯	青草、果香味和依兰环松油烯
 (Z)-3-己烯酸 1-环丙基乙酯	青草、水果-梨、葱属
 (E)-3-甲基己-2-烯酸环丙基甲酯	青草、梨、轻微葱属、紫罗兰
 辛酸环丙基甲酯	带有果香特性的青草
 3-环己基丙酸环丙基甲酯	青草、水果-苹果、甜味

[0057]

 己酸环丙基甲酯	青草、甜果香味、轻微葱属、洋葱
 (E)-2-甲基己-2-烯酸 1-环丙基乙酯	带有果香特性的青草
 2-(2-乙基环丙基)乙酸环丙基甲酯	青草、果香味
 (3E)-3-己烯酸环丙基甲酯	青草、梨、洋葱
 (Z)-己-3-烯酸环丁基甲酯	青草、梨、轻微葱属
 (Z)-3-甲基庚-2-烯酸环丙基甲酯和(E)-3-甲基庚-2-烯酸环丙基甲酯的混合物	青草、梨
 (Z)-己-3-烯酸(1-甲基环丙基)甲酯	青草、梨、松、葱属

[0058] 根据本发明一个特定的实施方式,通式(I)的化合物为(3Z)-3-己烯酸环丙基甲酯、(E)-己-4-烯酸环丙基甲酯或(Z)-己-3-烯酸环丁基甲酯、(E)-己-2-烯酸环丙基甲酯、2-甲基己酸环丙基甲酯、(Z)-3-己烯酸 1-环丙基乙酯、3-环己基丙酸环丙基甲酯、己酸环丙基甲酯、(E)-2-甲基己-2-烯酸 1-环丙基乙酯、(3E)-3-己烯酸环丙基甲酯、(Z)-己-3-烯酸环丁基甲酯、(Z)-己-3-烯酸(1-甲基环丙基)甲酯、(Z)-3-甲基庚-2-烯酸环丙基甲酯或(E)-3-甲基庚-2-烯酸环丙基甲酯。

[0059] 根据本发明一个特定的实施方式,通式(I)的化合物是(3Z)-3-己烯酸环丙基甲酯或(E)-己-4-烯酸环丙基甲酯或(Z)-己-3-烯酸环丁基甲酯。

[0060] 如上所述,本发明涉及通式(I)的化合物作为加香成分的应用。换句话说,本发明涉及一种赋予、增强、改善或改变加香组合物或已加香制品的气味特征的方法,此方法包含将有效量的至少一种通式(I)的化合物添加至所述组合物或制品中。“通式(I)的化合物

的应用”在此也可理解为任何含有化合物(I)并能作为活性成分有利地被应用于香料工业中的组合物的应用。

[0061] 实际上能有利地被用作加香成分的所述组合物也是本发明的一个目的。

[0062] 因此,本发明的另一个目的是一种加香组合物,包含:

[0063] i) 至少一种如上定义的本发明的化合物作为加香成分;

[0064] ii) 至少一种从由香料载体和香料基料构成的一组物质中选出的成分;和

[0065] iii) 非强制性选择的至少一种香料佐剂。

[0066] “香料载体”在此我们指的是从香料业的角度实际上是中性的材料,即不显著改变加香成分的感官特性的材料。所述载体可以是液体或固体。

[0067] 作为液体载体,可以列举作为非限定性实例的乳化体系,即溶剂和表面活性剂体系,或通常用于香料业的溶剂。通常用于香料业的溶剂的特性和类型的详细描述不能穷尽。然而,可以列举作为非限定性实例的溶剂如最常用的一缩二丙二醇、邻苯二甲酸二乙酯、肉豆蔻酸异丙酯、苯甲酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)-1-乙醇或柠檬酸乙酯。

[0068] 作为固体载体,可以列举作为非限定性实例的吸收胶或聚合物、或包封材料。此类材料的实例可以包括成壁和增塑材料,如单糖、二糖或三糖、天然或改性淀粉、水解胶体、纤维素衍生物、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、蛋白质或果胶、或在参考文献例如 H. Scherz, Hydrokolloids ;Stabilisatoren,Dickungs-und Geliermittel in Lebensmittel,Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, **Lebensmittelqualität**, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996 中列举的材料。包封是本领域技术人员公知的方法,例如,可以用如喷雾干燥、凝聚或挤出的技术实施;或由包括凝聚和复合凝聚技术的涂层包封组成。

[0069] “香料基料”在此我们指的是一种组合物,其包含至少一种加香助成分。

[0070] 所述加香助成分不是通式(I)的化合物。另外,“加香助成分”在此是指一种化合物,其用于加香制剂或组合物以给予快感。换句话说,被认为是加香成分的此助成分必须被本领域技术人员公认为能够以积极或令人愉悦的方式赋予或改变组合物的气味,而不仅仅是具有气味。

[0071] 存在于基料中的加香助成分的特性和类型在此不保证更详细的描述,其在任何情况下不能穷尽,技术人员基于其常识和根据预期的用途或应用以及期望的感官效果能够对其进行选择。概括来说,这些加香助成分属于不同的化学分类,如醇类、内酯类、醛类、酮类、酯类、醚类、醋酸酯类、腈类、萜类、含氮或含硫杂环化合物和精油,并且所述加香助成分可以是天然的或人工合成的。在任何情况下,许多的这些助成分列于参考文献如 S. Arctander 的著作, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, USA, 或其更新的版本或类似性质的其他著作中,以及香料业领域内丰富的专利文献中。也可理解为所述助成分还可以是已知的以受控的方式释放各种类型的加香化合物的化合物。

[0072] 对于包含香料载体和香料基料的组合物,除了前述列举的香料载体外,其它适合的香料载体也可以是乙醇、水/乙醇混合物、柠檬烯或其它萜烯、异链烷烃如以 Isopar® 商标公知的那些(来源:Exxon Chemical)或乙二醇醚和乙二醇醚酯如以 Dowanol® 商标公知的那些(来源:Dow Chemical Company)。

[0073] “香料佐剂”在此我们指的是一种成分,其能赋予附加的益处如颜色、特定的抗光性、化学稳定性等。通常用于加香基料中的佐剂的特性和类型的详细描述不能穷尽,但必须

提及的是所述成分为本领域的技术人员所公知。

[0074] 除了包含至少一种通式 (I) 的化合物、至少一种香料载体、至少一种香料基料和非强制性选择地至少一种香料佐剂的加香组合物外,一种由至少一种通式 (I) 的化合物和至少一种香料载体组成的本发明组合物也代表了本发明的一个特定的实施方式。

[0075] 在此提及下列情况是有用的,即,在上述提及的组合物中包含一种以上通式 (I) 化合物的可能性是重要的,因其能够使香料商制备具有多种本发明的化合物的气味调性的调和物及香料,从而为他们的工作创造新的工具。

[0076] 优选地,直接由化学合成得到的(例如未经充分纯化的)任何混合物都不能被认为是本发明的加香组合物,其中本发明化合物可涉及作为起始原料、中间体或终产物。

[0077] 此外,本发明的化合物也能够有利地用于现代香料业的所有领域(即,精细香料或功能香料)以积极地赋予或改变添加有所述化合物 (I) 的消费品的气味。从而,包含下述成分的加香消费品也是本发明的一个目的:

[0078] i) 至少一种如上定义的通式 (I) 的化合物作为加香成分;和

[0079] ii) 香料消费基料。

[0080] 可以加入本发明的化合物作为此种本发明的加香组合物或作为本发明的加香组合物的一部分。

[0081] 为清楚起见,必须提及的是“加香消费品”是指能够传递至少一种加香效果的消费品,换句话说,其是已加香的消费品。为清楚起见,必须提及的是“香料消费基料”在此我们是指功能配方以及非强制选择的附加益处试剂,其相应于可与加香成分相容并且预期向应用有它的表面(例如,皮肤、头发、织物、或家庭表面)传递令人愉快的气味的消费品。换句话说,本发明的加香消费品包含功能配方、以及非强制选择的相应于期望的消费品(例如洗涤剂或空气清新剂)的附加益处试剂、和嗅觉有效量的至少一种本发明的化合物。

[0082] 香料消费基料的组分的特性和类型在此不保证更详细的描述,其在任何情况下不能穷尽,技术人员能基于其常识并根据所述产品的特性及期望的效果对其进行选择。

[0083] 适合的香料消费基料的非限定性实例可以是香水,例如精细香水、古龙水或须后水;织物护理产品,例如液体或固体洗涤剂、织物柔软剂、织物清新剂、熨烫水、纸张、或漂白剂;身体护理产品,例如头发护理产品(如香波、着色剂或发胶)、化妆品制剂(如雪花膏或除臭剂或止汗剂)、或护肤品(如香皂、浴液、浴油或沐浴露、或卫生产品);空气护理产品,例如空气清新剂或“立即可用”粉末空气清新剂;或家庭护理产品,例如擦拭物、洗碗剂或硬表面洗涤剂。

[0084] 有些上述消费品基料对本发明的化合物来说可能是侵蚀性介质,所以可能需要对后者进行保护以防止其过早分解,例如通过封装加以保护或通过化学方法将其与另一种化学物质相结合加以保护,该保护方法在适当的外在刺激(如酶、光照、加热或 pH 的变化)下适于释放本发明的成分。

[0085] 能够将本发明的化合物掺入至各种上述制品或组合物的比例在一个宽的数值范围内变化。这些数值取决于待加香的制品的特性和期望的感官效果、以及当本发明的化合物与通常用于本领域的加香助成分、溶剂或添加剂混合时,还依赖于给定基料中助成分的特性。

[0086] 例如,对于加香组合物而言,本发明的化合物的典型浓度基于其掺入的组合物

重量,按重量计约为 0.01%~3%或更高。当将这些化合物掺入到已加香制品中时,其浓度可以比上述数值更低,例如相对于制品重量的百分比,按重量计约为 0.001%~2%。

[0087] 本发明的化合物可以根据包含酸 R^3COOH 的适当酯(例如, R^3COOH 的甲酯或乙酯)与适当醇(例如,环丙基甲醇)的酯交换作用的方法来制备。或者,化合物(I)可以通过酸 R^3COOH 与适当醇的直接酯化来获得。在下文的具体实施方式部分提供了典型实施。

具体实施方式

[0088] 现在将通过下述实施例的方式进一步详细说明本发明,其中的缩写具有本领域内的通常含义,温度用摄氏度($^{\circ}C$)表示;NMR 波谱数据是在 $CDCl_3$ 中(如无其它规定)用 360 或 400MHz 仪器对 1H 和 ^{13}C 进行记录的,化学位移 δ 以 TMS 为基准,用 ppm 表示,耦合常数 J 用 Hz 表示。

[0089] 实施例 1

[0090] 通式(I)的化合物的合成

[0091] 获取本发明化合物的通用步骤

[0092] 酯的制备-方法 A

[0093] 在 100ml 圆底烧瓶中装入羧酸(69mmol)、脂环族醇(62mmol)、p- 甲苯磺酸水合物(0.16g ;0.84mmol) 和 n- 庚烷(30g) 并加热至回流。用迪安斯达克榻分水器(Dean Stark trap) 除去反应形成的水。用 GC 监控反应进度。在若干小时后获得完全转化,将反应混合物冷却至室温,用 MTBE(30ml) 稀释并用碳酸钠水溶液重复洗涤。用无水硫酸钠干燥、过滤并除去溶剂获得产量定量的粗酯。

[0094] 在减压下用 15cm 的韦氏分馏柱(Vigreux column) 蒸馏或球对球(bulb to bulb) 闪蒸得到纯酯。

[0095] 酯的制备-方法 B

[0096] 在 100ml 圆底烧瓶中装入羧酸甲酯(116mmol)、脂环族醇(234mmol)、二辛基氧化锡(1.0g ;2.8mmol) 和 n- 庚烷(20g) 并加热至回流。用迪安斯达克榻分水器除去反应形成的甲醇。用 GC 监控反应进度。24 小时后,蒸去溶剂获得产量定量的粗酯。在减压下用 15cm 的韦氏分馏柱蒸馏得到纯酯。

[0097] 酯的制备-方法 C

[0098] 在 35cm Fischer Spaltrohr(R) 柱的蒸馏瓶中装入羧酸烷基酯(364mmol)、脂环族醇(277mmol) 和二辛基氧化锡(1.0g ;2.8mmol), 并加热到 $120 \sim 130^{\circ}C$ 。抽真空,持续地蒸馏由酯交换反应生成的烷醇。调整回流比率和蒸馏速率以蒸去只含有少量高沸点脂环族醇的烷醇。用 GC 监控反应进度。随着反应速率的降低,再加另一部分脂环族醇(97mmol) 从而进一步增加初始羧酸烷基酯的转化。最后用相同的装置在减压下蒸馏目标酯。

[0099] 氢化-通用方法

[0100] 在 100ml 搅拌式高压釜中装入不饱和酯(35mmol)、活性碳钯(5% Pd/C,0.3g) 和乙酸乙酯(30ml), 并在 $25^{\circ}C$ 下氢化(4bar 氢)24 小时。用硅藻土过滤并随后在真空下球对球闪蒸除去溶剂获得目标饱和酯。

[0101] 环丙烷化-通用方法

[0102] 在氩气气氛下,向烘干的 1000ml 圆底烧瓶中加入二氯甲烷(500ml)。加入二乙

基锌 (100ml, 1M 溶于正己烷中 ;100mmol), 然后在 1.5 小时内滴加入二碘甲烷 (57.0g, 213mmol)。随后搅拌 30 分钟 (形成白色沉淀), 在 20 分钟内滴加不饱和酯 (36mmol), 在室温下搅拌反应过夜。将该反应混合物倒入 20% 的碳酸钾水溶液中 (500ml), 然后在烧结漏斗中通过硅藻土垫过滤。分离有机层并用无水硫酸钠过滤。滤去干燥剂, 浓缩并闪蒸获得粗环丙烷化的物质。将仍然含有少量初始酯的该产品进行二次环丙烷化步骤。在减压下通过 15cm 韦氏分馏柱蒸馏得到纯环丙烷化的酯。

[0103] 使用上述通过步骤制备了以下化合物:

[0104] (Z)-己-3-烯酸环丙基甲酯

[0105] 根据上述酯的制备方法 B 由 (Z)-己-3-烯酸甲酯和环丙烷甲醇制得。或根据酯的制备方法 C 由 (Z)-己-3-烯酸 n-丁酯和环丙烷甲醇制得。

[0106] Bp. :103°C /13mbar

[0107] ^{13}C -NMR :3.2 (t), 9.8 (d), 13.9 (q), 20.8 (t), 32.9 (t), 69.4 (t), 120.4 (d), 135.0 (d), 172.2 (s);

[0108] ^1H -NMR :0.26-0.30 (m, 2H) ;0.54-0.59 (m, 2H) ;0.99 (t, J = 7.4, 3H) ;1.07-1.18 (m, 1H) ;2.03-2.10 (m, 2H) ;3.11 (d, J = 6.30, 2H) ;3.92 (d, J = 7.4, 2H) ;5.50-5.60 (m, 2H).

[0109] (E)-己-3-烯酸环丙基甲酯

[0110] 根据上述酯的制备方法 B 由 (E)-己-3-烯酸甲酯和环丙烷甲醇制得。

[0111] Bp. :71°C /4.5mbar

[0112] ^{13}C -NMR :3.2 (t), 9.8 (d), 13.5 (q), 25.5 (t), 38.1 (t), 69.3 (t), 120.7 (d), 136.2 (d), 172.4 (s);

[0113] ^1H -NMR :0.26-0.30 (m, 2H) ;0.54-0.59 (m, 2H) ;0.99 (t, J = 7.2, 3H) ;1.07-1.18 (m, 1H) ;2.02-2.09 (m, 2H) ;3.04 (d, J = 6.30, 2H) ;3.91 (d, J = 7.4, 2H) ;5.50-5.65 (m, 2H).

[0114] (E)-己-2-烯酸环丙基甲酯

[0115] 根据上述酯的制备方法 B 由 (E)-己-2-烯酸甲酯和环丙烷甲醇制得。

[0116] Bp. :61°C /1mbar

[0117] ^{13}C -NMR :3.2 (t), 9.9 (d), 13.7 (q), 21.3 (t), 34.2 (t), 69.0 (t), 121.4 (d), 149.3 (d), 166.9 (s);

[0118] ^1H -NMR :0.27-0.31 (m, 2H) ;0.55-0.60 (m, 2H) ;0.94 (t, J = 7.5, 3H) ;1.10-1.20 (m, 1H) ;1.45-1.54 (m, 2H) ;2.16-2.21 (m, 2H) ;3.96 (d, J = 7.2, 2H) ;5.85 (d, J = 15.2 ;H) ;6.94-7.02 (m, 1H).

[0119] 3-甲基己-2-烯酸环丙基甲酯

[0120] 根据上述酯的制备方法 B 由 3-甲基己-2-烯酸甲酯和环丙烷甲醇制得。使用 35cm 的 Fischer Spaltrohr (R) 柱在真空下蒸馏分离 Z 和 E 异构体。

[0121] Z-异构体:

[0122] Bp. :60°C /2.5mbar

[0123] ^{13}C -NMR :3.2 (t), 9.9 (d), 14.1 (q), 21.5 (t), 25.2 (q), 35.3 (t), 68.3 (t), 116.3 (d), 160.5 (s), 166.5 (s);

[0124] $^1\text{H-NMR}$: 0.25-0.30 (m, 2H) ; 0.53-0.58 (m, 2H) ; 0.95 (t, $J = 7.5$, 3H) ; 1.09-1.19 (m, 1H) ; 1.46-1.56 (m, 2H) ; 1.88 (s, 3H) ; 2.61 (t, 2H) ; 3.91 (d, $J = 7.2$, 2H) ; 5.70 (s, 1H).

[0125] E- 异构体:

[0126] Bp. :75°C /2.5mbar

[0127] $^{13}\text{C-NMR}$: 3.3 (t) , 9.9 (d) , 13.7 (q) , 18.7 (q) , 20.6 (t) , 43.0 (t) , 68.3 (t) , 115.6 (d) , 160.1 (s) , 167.0 (s) ;

[0128] $^1\text{H-NMR}$: 0.26-0.30 (m, 2H) ; 0.54-0.59 (m, 2H) ; 0.92 (t, $J = 7.5$, 3H) ; 1.09-1.19 (m, 1H) ; 1.47-1.56 (m, 2H) ; 2.12 (t, 2H) ; 2.15 (s, 3H) ; 3.92 (d, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H) ; 5.7 (s, 1H).

[0129] (Z)-3- 己烯酸 1- 环丙基乙酯

[0130] 根据上述酯的制备方法 B 由 (3Z)-3- 己烯酸甲酯和环丙基甲基甲醇制得。

[0131] Bp. :68°C /3.8mbar

[0132] $^{13}\text{C-NMR}$: 2.5 (t) , 3.5 (t) , 13.9 (q) , 16.4 (d) , 19.8 (q) , 20.8 (t) , 33.3 (t) , 75.3 (d) , 120.6 (d) , 135.0 (d) , 171.6 (s) ;

[0133] $^1\text{H-NMR}$: 0.20-0.26 (m, 1H) ; 0.35-0.40 (m, 1H) ; 0.45-0.56 (m, 2H) ; 0.94-1.03 (m, 1H) ; 0.98 (t, $J = 7.5$, 3H) ; 1.29 (d, $J = 6.4$, 3H) ; 2.03-2.11 (m, 2H) ; 3.07 (d, $J = 6.7$, 2H) ; 4.31-4.38 (m, 1H) ; 5.50-5.61 (m, 2H).

[0134] 己酸环丙基甲酯

[0135] 根据上述酯的制备方法 A 由己酸和环丙烷甲醇制得。

[0136] Bp. :65°C /6mbar

[0137] $^{13}\text{C NMR}$: 3.2 (t) , 9.9 (d) , 13.9 (q) , 22.4 (t) , 24.8 (t) , 31.4 (t) , 34.4 (t) , 69.0 (t) , 174.0 (s) ;

[0138] $^1\text{H-NMR}$: 0.25-0.29 (m, 2H) ; 0.53-0.58 (m, 2H) ; 0.90 (t, $J = 7.1$, 3H) ; 1.07-1.17 (m, 1H) ; 1.28-1.36 (m, 4H) ; 1.61-1.68 (m, 2H) ; 2.31 (t, $J = 7.7$, 2H) ; 3.90 (d, $J = 7.3$, 2H).

[0139] (E)- 己-4- 烯酸环丙基甲酯

[0140] 根据上述酯的制备方法 B 由 (E)- 己-4- 烯酸甲酯和环丙烷甲醇制得。

[0141] Bp. :60-65°C /2mbar

[0142] $^{13}\text{C NMR}$: 3.2 (t) , 9.8 (d) , 17.9 (q) , 28.0 (t) , 34.4 (t) , 69.1 (t) , 126.1 (d) , 129.3 (d) , 173.4 (s) ;

[0143] $^1\text{H-NMR}$: 0.25-0.29 (m, 2H) ; 0.53-0.58 (m, 2H) ; 1.07-1.17 (m, 1H) ; 1.64 (d, $J = 6.0\text{Hz}$, 3H) ; 2.28-2.40 (m, 4H) ; 3.90 (d, $J = 7.3$, 2H) ; 5.39-5.53 (m, 2H).

[0144] 庚酸环丙基甲酯

[0145] 根据上述酯的制备方法 C 由庚酸烯丙基酯和环丙烷甲醇制得。

[0146] Bp. :71°C /2mbar

[0147] $^{13}\text{C NMR}$: 3.2 (t) , 9.9 (d) , 14.0 (q) , 22.5 (t) , 25.0 (t) , 28.9 (t) , 31.5 (t) , 34.4 (t) , 69.0 (t) , 174.0 (s) ;

[0148] $^1\text{H-NMR}$: 0.25-0.29 (m, 2H) ; 0.53-0.58 (m, 2H) ; 0.89 (t, $J = 7.1$, 3H) ;

1.07-1.17 (m, 1H) ; 1.25-1.37 (m, 6H) , 1.60-1.67 (m, 2H) ; 2.31 (t, $J = 7.6, 2H$) ; 3.90 (d, $J = 7.3, 2H$) .

[0149] 3- 环己基丙酸环丙基甲酯

[0150] 根据上述酯的制备方法 C 由 3- 环己基丙酸烯丙基酯和环丙烷甲醇制的。

[0151] Bp. :66°C /0.1mbar

[0152] ^{13}C NMR :3.2 (t) , 9.9 (d) , 26.3 (t) , 26.6 (t) , 32.0 (t) , 32.4 (t) , 33.0 (t) , 37.3 (d) , 69.0 (t) , 174.3 (s) ;

[0153] 1H -NMR :0.25-0.29 (m, 2H) ; 0.53-0.58 (m, 2H) ; 0.84-0.95 (m, 2H) ; 1.07-1.30 (m, 5H) ; 1.51-1.57 (m, 2H) ; 1.62-1.73 (m, 5H) ; 2.33 (t, $J = 7.9, 2H$) ; 3.90 (d, $J = 7.3, 2H$) .

[0154] 辛酸环丙基甲酯

[0155] 根据上述酯的制备方法 C 由辛酸烯丙基酯和环丙烷甲醇制得。

[0156] Bp. :76°C /0.1mbar

[0157] ^{13}C -NMR :3.2 (t) , 9.9 (d) , 14.1 (q) , 22.6 (t) , 25.1 (t) , 29.0 (t) , 29.2 (t) , 31.7 (t) , 34.4 (t) , 69.0 (t) , 174.0 (s) ;

[0158] 1H -NMR :0.25-0.29 (m, 2H) ; 0.53-0.58 (m, 2H) ; 0.88 (t, $J = 7.0, 3H$) ; 1.07-1.17 (m, 1H) ; 1.25-1.37 (m, 8H) ; 1.60-1.67 (m, 2H) ; 2.31 (t, $J = 7.5, 2H$) ; 3.90 (d, $J = 7.3, 2H$) .

[0159] 2- 甲基己酸环丙基甲酯

[0160] 根据上述酯的制备方法 A 由 2- 甲酯己酸和环丙烷甲醇制得。

[0161] Bp. :65°C /1mbar

[0162] ^{13}C -NMR :3.2 (t) , 9.9 (d) , 14.0 (q) , 17.2 (q) , 22.6 (t) , 29.5 (t) , 33.6 (t) , 39.6 (d) , 68.8 (t) , 177.1 (s) ;

[0163] 1H -NMR :0.25-0.29 (m, 2H) ; 0.53-0.58 (m, 2H) ; 0.89 (t, $J = 7.0, 3H$) ; 1.07-1.17 (m, 1H) ; 1.15 (d, $J = 7.0, 3H$) ; 1.24-1.35 (m, 4H) ; 1.38-1.47 (m, 1H) ; 1.62-1.71 (m, 1H) ; 2.40-2.49 (m, 1H) ; 3.91 (d, $J = 7.2, 2H$) .

[0164] (E)-2- 甲基 -2- 己烯酸 1- 环丙基乙酯

[0165] 根据上述酯的制备方法 C 由 (E)-2- 甲基 -2- 己烯酸乙酯和环丙基甲基甲醇制得。

[0166] Bp. :72°C /2mbar

[0167] ^{13}C -NMR :2.4 (t) , 3.5 (t) , 12.4 (q) , 14.0 (q) , 16.4 (d) , 19.9 (q) , 21.9 (t) , 30.8 (t) , 74.8 (d) , 128.3 (s) , 141.9 (d) , 167.9 (s) ;

[0168] 1H -NMR :0.22-0.28 (m, 1H) ; 0.37-0.43 (m, 1H) ; 0.46-0.56 (m, 2H) ; 0.95 (t, $J = 7.5, 3H$) ; 0.98-1.06 (m, 1H) ; 1.32 (d, $J = 6.3, 3H$) ; 1.44-1.53 (m, 2H) ; 1.83 (s, 3H) ; 2.12-2.18 (m, 2H) ; 4.38-4.45 (m, 1H) ; 6.75 (t, $J = 7.0, 1H$) .

[0169] 2-(2- 乙基环丙基) 乙酸环丙基甲酯

[0170] 根据上述的环丙烷化方法由 3- 己烯酸环丙基甲酯 (70/30 Z/E 混合物) 制得。

[0171] Bp. :55°C /0.5mbar

[0172] ^{13}C -NMR :3.2 (t) , 9.9 (d) , 10.6 (t) , 11.7 (d) , 14.2 (q) , 17.4 (d) , 22.1 (t) , 33.9 (t) , 69.0 (t) , 173.8 (s) ;

[0173] 1H -NMR :0.26-0.30 (m, 2H) ; 0.54-0.58 (m, 2H) ; 0.69-0.83 (m, 2H) ; 0.98 (t, $J =$

7.3, 3H) ; 1.07-1.41 (m, 5H) ; 2.16-2.41 (m, 2H) ; 3.93 (d, $J = 7.2$, 2H).

[0174] (Z)-己-3-烯酸环丁基甲酯

[0175] 根据上述酯的制备方法 B 由 (Z)-己-3-烯酸甲酯和环丁烷甲醇制得。

[0176] Bp. : 81°C / 3mbar

[0177] ^{13}C -NMR : 13.9 (q), 18.4 (t), 20.8 (t), 24.8 (t), 33.0 (t), 34.2 (d), 68.4 (t), 120.4 (d), 135.0 (d), 172.2 (s) ;

[0178] ^1H -NMR : 0.98 (t, $J = 7.5$, 3H) ; 1.72-2.10 (m, 8H) ; 2.56-2.67 (m, 1H) ; 3.08 (d, $J = 6.3$, 2H) ; 4.06 (d, $J = 6.7$, 2H) ; 5.49-5.60 (m, 2H).

[0179] (Z)-3-甲基庚-2-烯酸环丙基甲酯和 (E)-3-甲基庚-2-烯酸环丙基甲酯的混合物

[0180] 根据上述酯的制备方法 B 由 3-甲基-2-庚烯酸乙酯和环丙基甲基甲醇制得。

[0181] 在 110°C / 1mbar 下球对球蒸馏纯化。

[0182] 主异构体 (E ; 80%) :

[0183] ^{13}C NMR : 3.2 (t), 9.9 (d), 13.9 (q), 18.8 (q), 22.3 (t), 29.6 (t), 40.7 (t), 68.3 (t), 115.5 (d), 160.4 (s), 167.0 (s) ;

[0184] ^1H -NMR : 0.26-0.30 (m, 2H) ; 0.54-0.58 (m, 2H) ; 0.91 (t, $J = 7.2$, 3H) ; 1.10-1.18 (m, 1H) ; 1.29-1.36 (m, 2H) ; 1.43-1.50 (m, 2H) ; 2.14 (t, $J = 7.9$, 2H) ; 2.16 (s, 3H) ; 3.92 (d, $J = 7.2$, 2H) ; 5.7 (s, 1H).

[0185] 次异构体 (Z ; 18%) :

[0186] ^{13}C -NMR : 3.2 (t), 9.9 (d), 14.0 (q), 25.2 (t), 30.4 (t), 33.2 (t), 40.7 (t), 68.3 (t), 116.0 (d), 160.8 (s), 166.5 (s) ;

[0187] ^1H -NMR : 0.26-0.30 (m, 2H) ; 0.54-0.58 (m, 2H) ; 0.92 (t, $J = 7.2$, 3H) ; 1.10-1.18 (m, 1H) ; 1.29-1.36 (m, 2H) ; 1.43-1.50 (m, 2H) ; 1.88 (s, 3H) ; 2.63 (t, $J = 7.8$, 2H) ; 2.16 (s, 3H) ; 3.91 (d, $J = 7.2$, 2H) ; 5.7 (s, 1H).

[0188] (Z)-己-3-烯酸 (1-甲基环丙基) 甲酯

[0189] 根据上述酯的制备方法 B 由 (Z)-己-3-烯酸甲酯和 (1-甲基环丙基) 甲醇制得。

[0190] 在 85°C / 1mbar 下球对球蒸馏纯化。

[0191] ^{13}C -NMR : 11.3 (t), 13.9 (q), 15.2 (s), 20.8 (t), 20.9 (q), 32.9 (t), 72.3 (t), 120.4 (d), 135.0 (d), 172.2 (s) ;

[0192] ^1H -NMR : 0.35-0.37 (m, 2H) ; 0.46-0.49 (m, 2H) ; 0.99 (t, $J = 7.6$, 3H) ; 1.12 (s, 3H) ; 2.04-2.11 (m, 2H) ; 3.11 (d, $J = 5.9$, 2H) ; 3.89 (s, 2H) ; 5.50-5.62 (m, 2H).

[0193] 实施例 2

[0194] 加香组合物的制备

[0195] 通过混合下列成分制备了一种美食 (gourmand)、果香和麝香型的沐浴露的加香组合物 :

[0196]

成分	重量份
乙酸苄酯	350
茴香醛	290
己基肉桂醛	450
10%*2-甲基-戊酸乙酯 ¹⁾	50
γ -十一碳烷酸内酯	150
环己基丙酸烯丙基酯	10
顺-2-戊基-1-环戊醇 ¹⁾	20
[0197]	
(1'R,E)-2-乙基-4-(2',2',3'-三甲基-3'-环戊烯-1'-基)-2-丁烯-1-醇 ¹⁾	50
乙基脯氨酸	35
乙基香兰素	60
1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-甲醛 ¹⁾	100
Helvetolide ^{®2)}	500
Melonal ^{®3)}	5
铃兰组合物 ¹⁾	20
Hedione ^{®4)}	50
1,4-辛内酯	270
甜橙精油	100
水杨酸乙酯	380
Vertofix Cœur ^{®5)}	90
	2980

[0198] * 在一缩二丙二醇中

[0199] 1) 来源:Firmenich SA, Geneva, Switzerland

[0200] 2) 丙酸(1S,1' R)-2-[1-(3',3'-二甲基-1'-环己基)乙氧基]-2-甲基丙基酯;来源:Firmenich SA, Geneva, Switzerland

[0201] 3) 2,6-二甲基-5-庚醛;来源:Givaudan-Roure SA, Vernier, Switzerland

[0202] 4) 二氢茉莉酮酸甲酯;来源:Firmenich SA, Geneva, Switzerland

[0203] 5) 甲基柏木酮;来源:International Flavors & Fragrances, USA

[0204] 向上述组合物中添加 20 重量份 (3Z)-3-己烯酸环丙基甲酯清晰地赋予了该组合

物一种唤起多汁青梨的新鲜的活力的调性。这种效果不能通过添加公知的赋予青草香调的顺-3-己烯醇的其它衍生物获得。

[0205] 实施例 3

[0206] 加香组合物的制备

[0207] 通过混合下列成分制备了一种菩提树型的加香组合物：

[0208]

成分	重量份
乙酸苺酯	55
乙酸十二烷酯	270
龙葵醇	205
茴香醛	20
枯茗醛	2
二氢丁香酚	20
1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-甲醛 ¹⁾	15
Hivernal ^{®2)}	10
异丁子香酚	5
Mayol ^{®3)}	275
甲基苯乙酮	5
(1'R)-2-[2-(4'-甲基-3'-环己烯-1'-基)丙基]环戊酮 ¹⁾	3
10%* Neobutenone [®] Alpha ⁴⁾	5
2-壬炔酸甲酯(Methyl Octin carbonate)	5
1%*壬二烯醛	5
苯乙醇	30
水杨酸甲酯	5
萜品醇	20
Undecavertol ^{®5)}	5
α -紫罗酮	20
10%**紫罗兰炔 ⁶⁾	15
	995

[0209] * 在一缩二丙二醇中

[0210] ** 在肉豆蔻酸异丙酯中

[0211] 1) 来源 :Firmenich SA, Geneva, Switzerland

[0212] 2) 3-(3,3-二甲基-5-茛满基)丙醛;来源:Firmenich SA, Geneva, Switzerland

[0213] 3) 顺-7-对薄荷烷醇;来源:Firmenich SA, Geneva, Switzerland

[0214] 4) 1-(5,5-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯-1-酮;来源:Firmenich SA, Geneva, Switzerland

[0215] 5) 4-甲基-3-癸烯-5-醇;来源:Givaudan-Roure SA, Vernier, Switzerland

[0216] 6) 1,3-十一烷二烯-5-炔;来源:Firmenich SA, Geneva, Switzerland

[0217] 向上述菩提树组合物中添加 5 重量份的 (3Z)-3-己烯酸环丙基甲酯赋予了该组合物更加自然且活力的内涵,该内涵加强了紫罗兰叶特性(由 2-壬炔酸甲酯、壬二烯醛、undecavertol 和紫罗兰炔提供),并赋予了美妙的青草、梨的内涵。

[0218] 当代替本发明的化合物,添加公知赋予青草香调的顺-3-己烯醇的衍生物时,整体效果不如前都强烈和提神(rising),并且绝对没有青草、梨的内涵。