

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 495/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480012014. X

[43] 公开日 2006 年 6 月 7 日

[11] 公开号 CN 1784411A

[22] 申请日 2004. 4. 8

[21] 申请号 200480012014. X

[30] 优先权

[32] 2003. 4. 8 [33] US [31] 60/461,090

[86] 国际申请 PCT/US2004/010829 2004. 4. 8

[87] 国际公布 WO2004/092182 英 2004. 10. 28

[85] 进入国家阶段日期 2005. 11. 3

[71] 申请人 弗莱克特瑞尔公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72] 发明人 卢卡·图莱

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

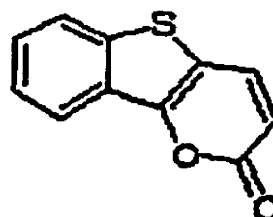
权利要求书 4 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

含有苯并 [4,5] 噻吩并 [3,2b] 吡喃酮 - 2
的芳香组合物

[57] 摘要

本文对苯并 [4,5] 噻吩并 [3,2b] 吡喃酮 - 2 组合物进行说明, 这种组合物被用作芳香化学
品。



(I)

1. 芳香化学品的衍生物，包括至少一个异戊二烯单元或苯环，其中芳香化学品中至少一个异戊二烯单元或苯环被苯并噻吩环所取代，可以选择的是，苯并噻吩环可以由一种或多种取代物进行改性，这些取代物选自于卤素、烷基、羟基、巯基、硫醚基、胺基、羧酸基、酯基、硝基、氰基、硫酸基、脲基和硫脲基。
2. 如权利要求 1 中的衍生物，其中的芳香化学品含有至少一个异戊二烯单元。
3. 如权利要求 1 中的衍生物，其中的芳香化学品含有至少一个苯环。
4. 如权利要求 1~3 中任何一个的衍生物，其中芳香化学品含有至少一个醛基基团，其中芳香化学品中至少一个醛基基团被腈基、甲酯基、醚基或缩醛基所取代。
5. 某种含有权利要求 1~4 中任何一个的化合物的组合物，该组合物同时还含有至少一种其他芳香性组分、溶剂或适用于香水的辅剂。
6. 如权利要求 5 中的组合物，其中化合物在组合物中的重量含量至少在 30%。
7. 如权利要求 5 中的组合物，其中化合物在组合物中的重量含量至少在 60%。

8. 某种芳香组合物或经过芳香化处理的制品，该芳香组合物或经过芳香化处理的制品含有权利要求 1~4 中任何一个的化合物或这些化合物的混合物，这些化合物被作为芳香组分。
9. 如权利要求 8 中的芳香组合物，其中化合物或化合物的混合物至少与一种其他的芳香性组分、溶剂或适用于香水的辅剂相混合。
10. 如权利要求 8 中的芳香组合物或经过芳香化处理的制品，这些芳香组合物或经过芳香化处理制品的表现形式可以是香水、科隆水、香皂、浴液、香波或其他护发品、化妆品、除臭剂或防汗剂、空气清新剂、织物洗涤剂或柔顺剂或全效家用清洁剂。
11. 除臭剂或防汗剂，该除臭剂或防汗剂含有权利要求 1~4 中的任何一个的化合物或这些化合物的混合物，其中这些化合物或这些化合物的混合物被用作为芳香组分。
12. 如权利要求 11 中的除臭剂或防汗剂，其中化合物或化合物的混合物至少与一种其他的芳香性组分、溶剂或适用于香水的辅剂相混合。
13. 含有权利要求 1~4 中任何一个的化合物或这些化合物混和物的清洁剂，其中的化合物或化合物的混和物被用作芳香组分。
14. 如权利要求 13 中的清洁剂，其中的化合物或化合物的混合物至少与一种其他的芳香性组分、溶剂或本领域目前所用的辅剂相混合。

15. 漂白组合物，该漂白组合物含有权利要求 1~4 中任何一个的芳香化学品的衍生物。
16. 饮料，该饮料含有权利要求 1~4 中任何一个的芳香化学品的衍生物。
17. 如权利要求 16 中的饮料，其中饮料选自于啤酒、麦芽酒、柠檬水以及可乐。
18. 在口腔释放出芳香气味的产品，该产品含有权利要求 1 中的芳香化学品的衍生物。
19. 改善、增强或改变芳香组合物或芳香制品气味的方法，该方法包括在所述的组合物或所述的制品中加入有效量的权利要求 1~4 中任何一个所述的化合物或这些化合物的混合物。
20. 如权利要求 19 中的方法，其中的化合物或化合物的混合物至少与一种其他的芳香性组分、溶剂或适用于调味剂和/或香水的辅剂相混合。
21. 含有苯并[4,5]噻吩并[3,2b]吡喃酮-2 的组合物，该组合物同时还含有至少一种其他芳香性组分、溶剂或适用于香水的辅剂。
22. 如权利要求 21 中的组合物，其中苯并[4,5]噻吩并[3,2b]吡喃酮-2 在组合物中的重量含量至少在 30%。
23. 如权利要求 21 中的组合物，其中苯并[4,5]噻吩并[3,2b]吡喃酮-2 在组合物中的重量含量至少在 60%。

24. 含有苯并[4,5]噻吩并[3,2b]吡喃酮-2的芳香组合物或经过芳香化处理的制品,其中苯并[4,5]噻吩并[3,2b]吡喃酮-2被用作芳香性组分。
25. 如权利要求24中的芳香组合物,其中苯并[4,5]噻吩并[3,2b]吡喃酮-2至少与一种其他芳香性组分、溶剂或适用于香水的辅剂相混合。
26. 如权利要求24中的芳香组合物或经过芳香化处理的制品,这些芳香组合物或经过芳香化处理制品的表现形式可以是香水、科隆香水、香皂、浴液、香波或其他护发品、化妆品、除臭剂或防汗剂、空气清新剂、织物洗涤剂或柔顺剂或全效家用清洁剂。
27. 除臭剂或防汗剂,该除臭剂或防汗剂含有苯并[4,5]噻吩并[3,2b]吡喃酮-2,其中苯并[4,5]噻吩并[3,2b]吡喃酮-2作为芳香组分。
28. 如权利要求27中的除臭剂或防汗剂,其中苯并[4,5]噻吩并[3,2b]吡喃酮-2至少与一种其他芳香性组分、溶剂或适用于香水的辅剂相混合。

含有苯并[4,5]噻吩并[3,2b]吡喃酮-2的芳香组合物

发明领域

一般而言，本发明涉及调味品和香料领域。更具体而言，本发明涉及基于芳香化学品的香水和其他芳香制品，这些香水和芳香制品克服了天然化合物在稳定性和/或过敏性方面的缺陷。

发明背景

在调味品和香料工业中使用到了多种芳香化学品。举例而言，柠檬醛具有柠檬气味，所以柠檬醛在许多制造品中被用作调味剂和/或香料。然而，许多芳香化学品含有异戊二烯单元和/或苯环，这两类组分较易发生反应，从而导致芳香化学品的使用寿命有限。此外，许多精油和香料最近被证明可以引起过敏反应，因此，这类化合物在市场越来越难销售。

许多芳香化学品是各种芳香制成品的的基础原料，但这些基础原料被列为过敏源，并在许多商业领域中被禁止使用或限制使用。禁用或限制使用这些基础原料毫无疑问会对芳香制成品的质量造成重大影响，这种影响在很大程度上是因为香料含量的降低实际上不能够形成某些香型。

人们希望开发出某些含有苯环和/或异戊二烯单元的芳香化学品衍生物，这些衍生物不会造成过敏反应和/或这些衍生物可以延长使用寿命或改进其他有益的性质。这些额外的有益性质包括气味浓度和稳定性的加强。本发明提供这样的调味品和香料。

发明概述

本文对经过改进的调味品和香料进行说明，这些调味品和香料是从母体化合物衍生而来的，相对于母体化合物而言，这些经过改进的调味品和香料具有更优良的物理和/或化学性质。具体而言，本文对某些芳香化学品的衍生物进行说明，这些衍生物是从母体化合物衍生出来的，与母体化合物相比，这些衍生物即保持或增强了芳香特性，同时又降低了过敏性，并且具有更长的使用时限或其他的有益性质，比如气味的浓度更强。本文还对制造这些衍生物的方法以及制造含有这类衍生物制品的方法进行了说明。

母体化合物包括一个或多个异戊二烯单元和/或苯环，衍生物包括一个苯并噻吩环，该苯并噻吩环至少取代一个异戊二烯单元和/或苯环。苯并噻吩环的相对方位是可以变化的。苯并噻吩部分可以不被取代，也可以被一个或二个低碳烷基所取代，优选的情况是被甲基取代。举例而言，可以选择的是，烷基基因和苯并噻吩环可以被给电子基团、吸电子基团、增强亲水性或疏水性的基团以及类似的基团所取代。其中苯并噻吩环含有一个或多个碳原子数为 1~5 的烷基基团，在优选情况下，这些基团位于仲位和/或叔位。

这些母体化合物还含有一个或多个醛基基团，使用母体化合物可制备出衍生物，母体化合物中至少一个醛基基团被腈基基团、甲基酯或缩醛基所取代。缩醛基可使化合物具有更持久的芳香气味，缩醛基会缓慢水解，从而形成母体醛类化合物。在某些实施方案中，适用的母体化合物分子除异戊二烯单元和/或苯环外还含有一个或多个醛基基团。在这些实施方案中，这些醛基基团也可按本文所述而衍生出来。

具体适用的制成品包括蜡烛、空气清新剂、香水、消毒剂、次氯酸（漂白）组合物、诸如啤酒和汽水这样的饮料、5,571,519号美国专利中所述的假牙清洁剂以及诸如含片、糖果和类似产品这样的口气清新产品，5,571,519号美国专利在此通过引证被并入本文。

本发明的详细说明

本文对经过改进的调味品和香料进行说明，这些调味品和香料是由本文所述的母体化合物衍生出来的，与母体化合物相比，这些调味品和香料表现出了更佳的物理和/或化学特性。无论这种经过改进的化合物是否在文字上被注明是通过母体化合性的改性而“衍生出来的”，本发明都包括使用任何方法制备出的经过改进的调味品和香料。举例而言，这种改进可以是在不改变气味特征的情况下提高气味的强度和/或增强化学稳定性。如果需要提高气味的强度，则可以改变产生气味的化学结构，从而提高气味的强度，比如在不改变气味特征的情况下通过提高与锌的亲合力而提高气味的强度。如果需要增强化学稳定性，则可以在不改变气味特征的情况下，按本文所述改变一个或多个引起化学不稳定性的结构特征。

I. 具有等同气味特征的分子

本文中所述的衍生物与衍生出这些衍生物的母体化合物具有等同的气味特征。等同的气味特征意思是指“具有基本上相同的气味特征”。然而，虽然些化合物具有基本上相同的气味特征，但这些化合物的稳定性更好、气味强度更高和/或其他的物理和/或化学性质更好。

衍生出衍生物的化合物是芳香化学品，举例而言，这些芳香化学品是精油中存在的特定气味化合物。衍生物可以从芳香化学品或单独的化合物制备得到，但这不是必须的。这就是说，这些化合物可通过合成方式得到，在合成方式中并未使用到芳香化学品，只是最终得到的化合物是本文所述的油类物质或特定气味化合物的衍生物。所要求的是这些化合物与“母体”化合物具有等同的气味特征。

正如本文所定义的，在具有等同气味特征情况下发生的取代包括使用苯并噻吩环取代异戊二烯或苯环（苯基基团）。苯并噻吩可通过其组分分子上任何一个自由位与母体化合物分子的其余部分相结合来取代异戊二烯或苯环，或者在母体化合物中的苯环与另一苯环相融合时，苯并噻吩通过它的一个可用键发生融合而取代苯环。

在某些实施方案中，母体化合物除异戊二烯或苯基基团外还含有醛基基团、腈基基团、甲基酯基团和/或酯基团。在这些实施方案中，除了前面所述的取代外，还可以发生以下的取代：醛-腈取代、醛-甲基酯取代、醛-缩醛取代、醛-酯取代以及这些取代的反向取代（即甲基酯-醛取代或类似的取代）。

通过使用某种可改变化学组成但实际上不改变基础分子结构、从而不改变气味本身的化学结构来取代某一共同的化学结构可以改善芳香化学品的气味强度和/或稳定性。本文下面将对可以被取代的具体化学结构进行更详细的说明。

异戊二烯单元/苯并噻吩取代以及它们对气味的影响

许多芳香化学品含有一个或多个异戊二烯单元。使用苯并噻吩取代这些异戊二烯单元并不会明显地改变气味特性。然而，苯

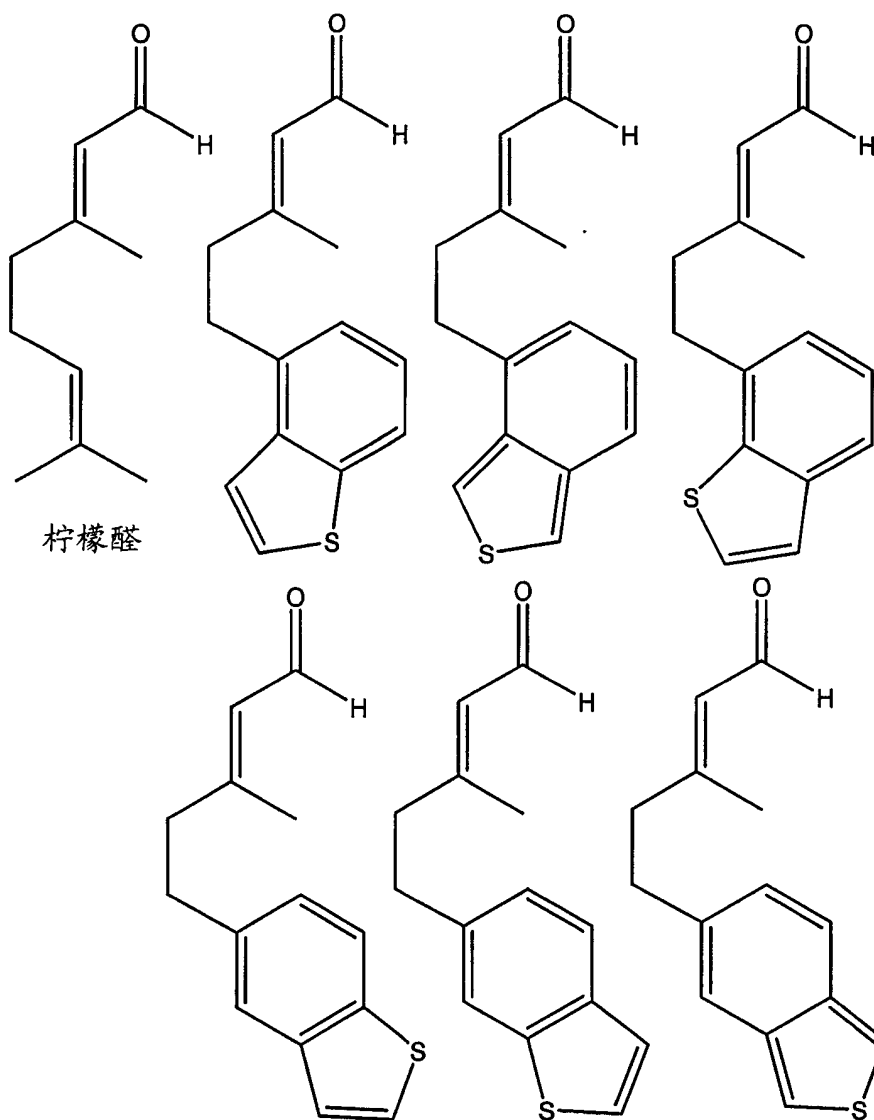
并噻吩环上硫的一对电子被认为很容易与锌形成化学键，这种结合被认为在不显著改变气味类型的情况下可以增强气味的强度。测定气味强度的一种方法就是通过与锌的结合力来测定气味强度。

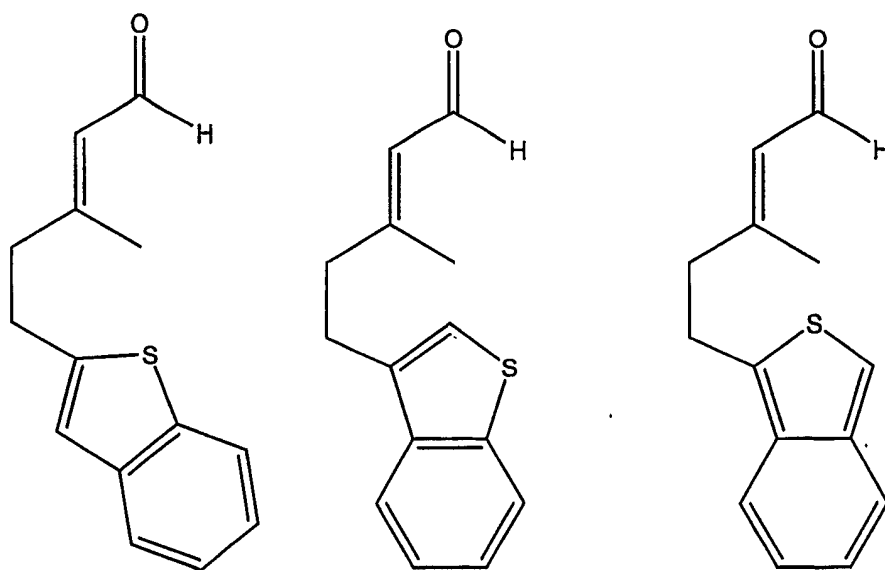
使用苯并噻吩环取代异戊二烯单元（或苯环，下面将进一步说明）的另一优点是这种取代过程可生成分子量更高的分子。分子量的增大可以降低分子的挥发性，从而可能使气味从顶级味道（top note）降到中级味道（middle note），或从中级降到基础味道（drydown note）。

本文所述的改善芳香剂性能的过程可用柠檬醛这一实例加以说明。这一过程可直接应用于任何其他具有相同结构特征即含有异戊二烯单元的芳香剂。使用苯并噻吩环取代异戊二烯单元可以衍生出柠檬醛。苯并噻吩环可以被一个或二个功能团所取代，其中的功能团选自于由卤素、烷基、羧基、硫羧基、硫羧酸酯、胺、羧酸、酯、硝基、氰基、磺酸基、脲基和硫脲基构成的一组物质，其中优选的烷基是甲基。

这些简单过程所生成的衍生物在气味特征方面与芳香化学品或各自的“母体”化合物相似。此外，通过取代异戊二烯单元还去除了不稳定结构，即去除了双键结构，从而使得到的衍生物具有更大的效力，并具有更强的酸性和漂白稳定性。通过使用苯并噻吩环取代苯环，通常可以提高衍生物的效力。

单从柠檬醛就可生成多种分子，所有这些分子都可以容易地通过本领域所知的过程而得到。具体的柠檬醛衍生物如下所示：



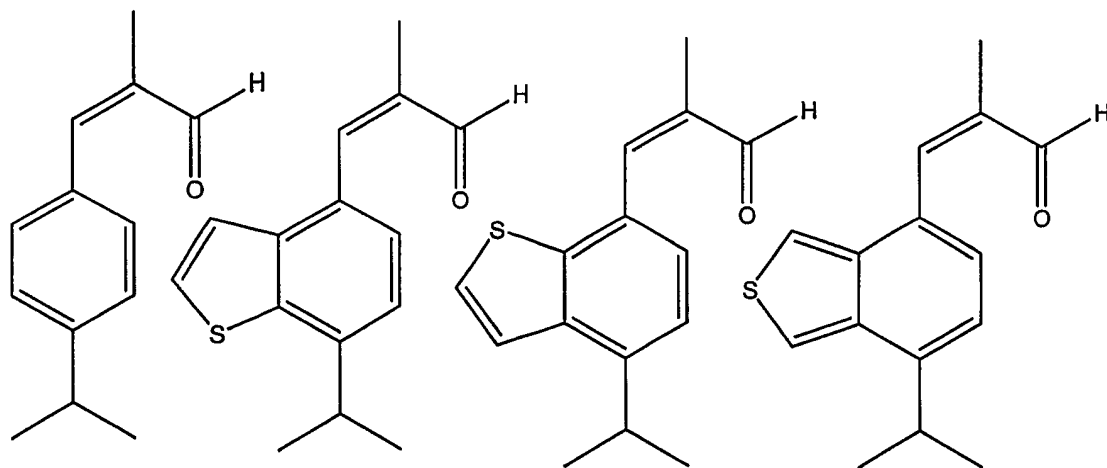


这种方法可以直接应用于其他几类香料，从而增强这些香料的效力。在每种情况下，异戊二烯单元被苯并噻吩所取代，从而生成气味特性相似但气味更强的香料。玫瑰醚分为花香型、紫罗兰酮型、木质紫罗兰型、大马宁型、水果香玫瑰型、檀香型、柠檬油精型、柑桔型、velvione 型、麝香型、沉香型、花香木型、乙基草酸香茅酯型。

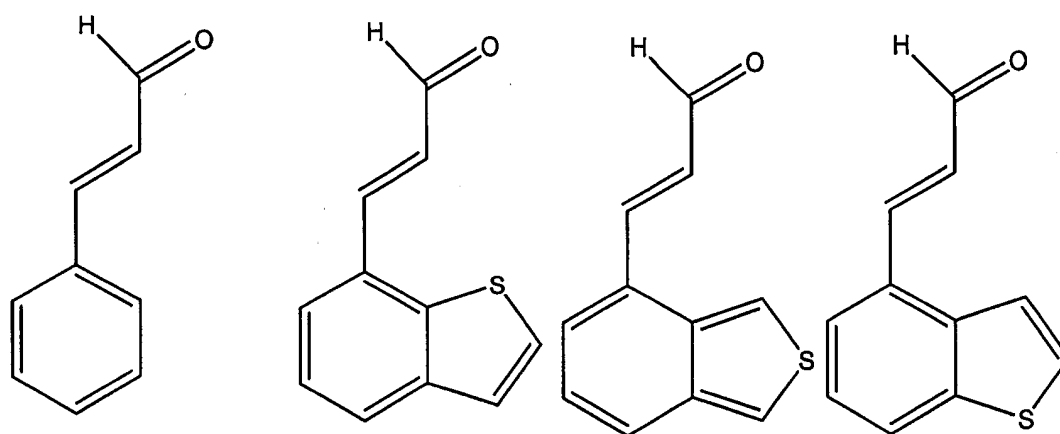
苯/苯并噻吩取代

另外一种取代是苯并噻吩环取代苯环。举例而言，当新铃兰醛、仙客来醛和 bourgeongl 中的苯环被苯并噻吩取代后，衍生物和母体化合物不仅具有相重叠的振动频谱，并且具有相同的气味特征，而且衍生物比母体化合物具有更高的气味强度。所有这些化合物还含有醛基基团，该醛基基团可被腈基基团、甲基酯基团或缩醛官能团所取代。本领域中的技术人员对苯并噻吩分子取代苯环所用的合成方法是熟知的。

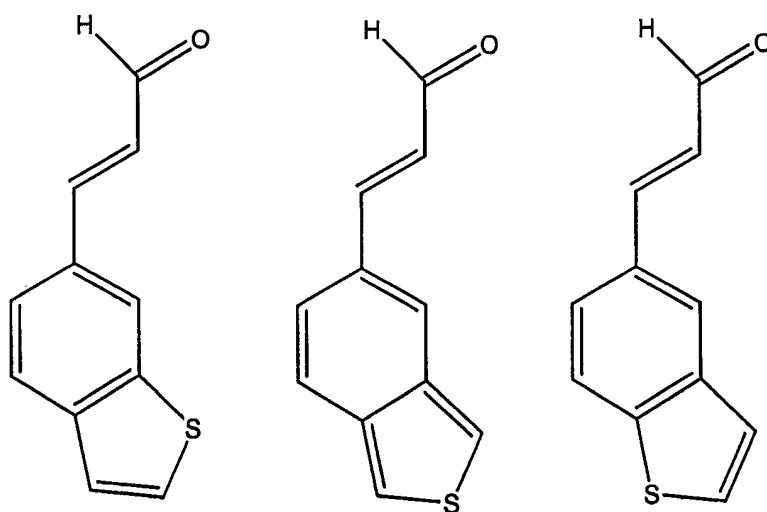
使用本说明中的方法，诸如肉桂醛、仙客来醛、铃兰醛和香豆素这些化合物可以通过改性过程而生成如下所示的衍生物：

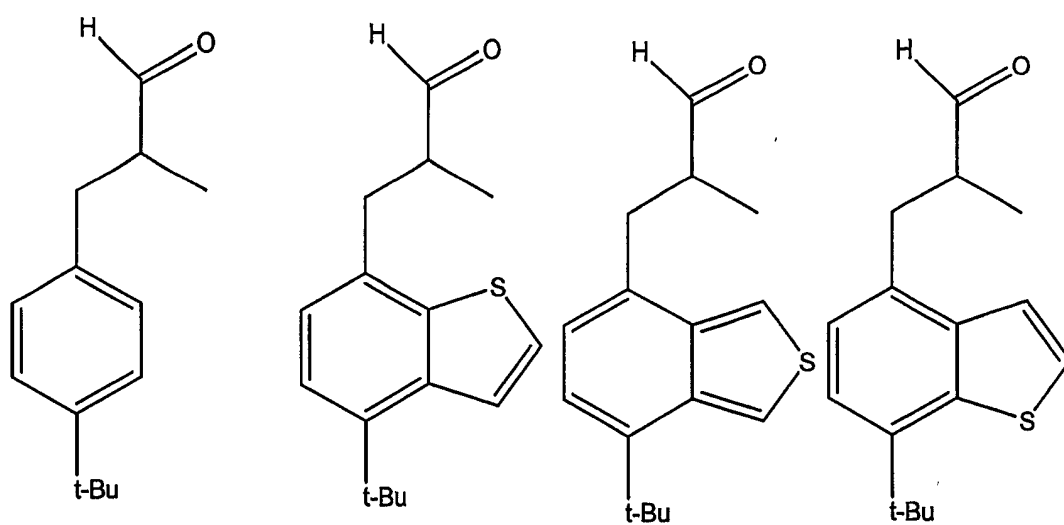


仙客来醛

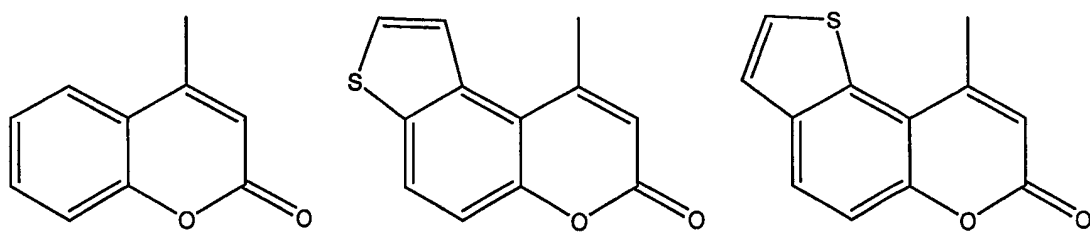


肉桂醛

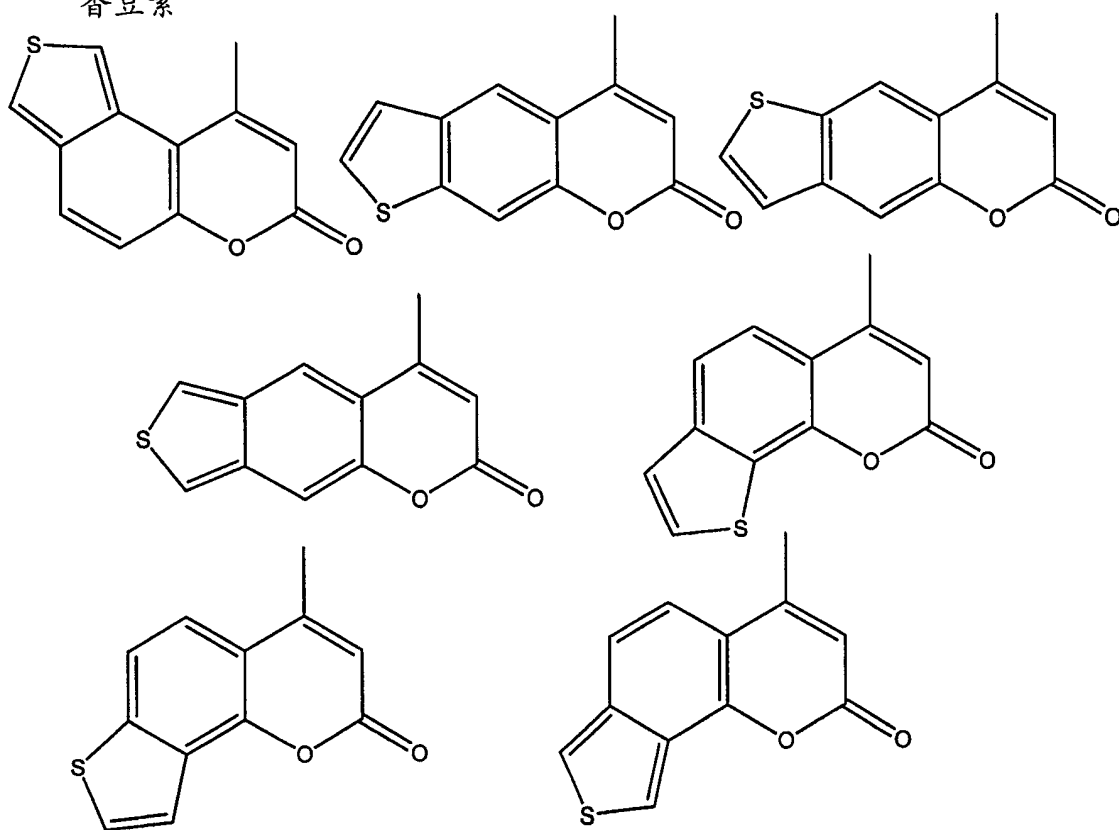




铃兰醛



香豆素



除了上面所示的取代种类外，正如本文所述的，苯并噻吩环上各个位置上的烷基基团也可发生衍生变化。此外，正如本文下面所述的，在保持气味特征的情况下，醛基基团也可以被取代。

使用腈基基团、甲基酯基团或缩醛基团取代醛基基团

许多芳香化学品还含有醛基基团。使用腈基、甲基酯基团或缩醛基团取代芳香化学品中的醛基基团可以制备出气味特征相等同的衍生物。醛基基团向腈基基团的转变是本技术领域众所周知的，例如 5,892,092 号美国专利对这一转变进行了说明。5,892,092 号美国专利讲述了一种从醛生成腈的工艺过程。本领域技术人员对缩醛的形成是十分了解的，缩醛的形成过程通常涉及到在酸性催化剂环境下醛与醇的反应。在缩醛形成过程中会失去水。在使用过程中，当缩醛存在于水溶液环境中时，缩醛会转化回醛，从而使香料具有随时间而释放出来的模式。芳香化学品中除含有一个或多个异戊二烯单元或苯环外，还含有醛基基团，通过将醛还原成同等醇并在适当的碱性环境下使醇与甲基化剂反应可以使醛基基团转化成甲基酯基团，例如与溴代甲烷或碘代甲烷这样的甲基化剂发生反应可以使醛基基团转化成甲基酯基团。

II. 可以使用本文所述化学方法进行改性的芳香化学品

本文所述的技术特别适用于芳香化学品，尤其适用于含有铃兰醛、与柠檬醛相关的醛和醇、香叶醇、香橙醇或类似物质的芳香化学品。可以使用本文所述化学方法进行改性的具体芳香化学品如下：

α 戊基肉桂醛；

戊基肉桂醇（也被称为 α 戊基肉桂醇）；

肉桂醇;

柠檬醛;

香豆素;

丁子香酚;

香叶醇;

铃兰醛 lyral

异丁子香酚;

苯甲酰基肉桂酸盐 (也被称为肉桂酸苄酯);

香茅醛 (也被称为 3,7-二甲基-6-辛烯醇);

金合欢醇(也被称为 3,7,11-三甲基十二-2,6,10-三烯甘油酯);

α -己基肉桂醛;

铃兰醛 (也被称为 α -甲基对叔丁基苯丙醛);

d-柠檬油精 (也被称为 (R) -对孟-1,8-二烯);

沉香醇;

二氢大马酮;

γ -甲基紫罗兰酮。

此外，这类化合物可选自于茴香烯、茴香油、草贡蒿油、豆蔻油、香芹酮、芫荽油、圣草油、乙基草香醛、小茴香油、甘香油、熏衣草油、柠檬油、薄荷醇、肉豆蔻油、桔花油、薄荷油、迷迭香油、玫瑰油、留兰香油、百里香油、妥鲁香脂和香草醛。

其余的化合物包括当归属香料、佛手柑油烯、环熏衣草醛、柠檬醛、金合欢醛、ikema、异月桂醛、水芹烯肟和 Sorbinal Oxime。尤其是柠檬醛肟可转化成香叶腈。

可生成这些衍生物的母体酮包括 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、 γ -甲基紫罗兰酮、甲基苾香酮- α 、二氢茉莉酮酸甲酯、顺茉莉酮、庚酮、香芹酮、大马烯酮、 α -二氢大马酮、甲基 β 萘基酮、金合欢酮和薄荷酮。

III. 含有芳香化学品衍生物的制品

实际上，含有本文所述衍生物的制品中可含有芳香化学品或衍生物的“母体化合物”。具体的制品包括漂白剂、清洁剂、芳香剂、饮料、其中包括酒精类饮料和类似的制品。这些衍生物可用于香皂、洗发液、浴液、防汗剂、处理织物所用的固体或液体清洁剂、纤维柔顺剂、除臭剂和/或清洁盘子或各种表面的全效清洁剂，这些衍生物即可用于家庭又可用于工业领域。当然，这些化合物的用途并不局限于上面提到的这些产品，这些化合物目前还用作芳香剂，就是用于香皂、洗发液、保健品、护发用品、体用芳香剂、空气清新剂和化妆品中，甚至用于高级香水中，比如用于多种香水或科隆香水中。本文下面将对这些应用进行更详细的说明。

香水组合物

这些化合物可用作芳香组分，可单独使用，也可混合使用。在优选情况下，这些化合物在香水组合物所占的重量比至少在 30 % 左右，更想理的重量比至少在 60 % 左右。这些化合物甚至可以以纯态或混合物使用，无需外加组分。这些化合物的混合物中存在着每种化合物的香味特征，这些化合物的混合物可用作芳香组分。使用这些化合物的混合物的一个突出优点就是可以省去香水的分离和/或提纯工序。

在所述的所有用途中，这些衍生物可以单独使用或同本领域目前所用的其他芳香组分、溶剂或添加剂混合使用。这些共同组分的性质和种类无需在此进行更详细的说明。另外，本领域内的技术人员使用一般性的常识并根据芳香制品的性能和所要达到的芳香效果，即可选择出这些共同组分。

这些芳香组分通常是化学级的物质，比如是醇、醛、酮、酯、醚、乙酸酯、腈类物质、萜烯烷类物质、含硫和氮的杂环类化合物以及天然香料和合成香料。一些参考书对多种这样的组分进行了说明，比如在 S. Archtander 所著的《香水和芳香化学品》一书中就对这些组分进行了说明，该书的全部内容在此通过引证被并入本文；该书的最近版本以及其他类似的著作也对这些芳香组分进行了说明。

各种产品中含有衍生物的比例具有较宽的变化范围。这些比例值取决于散发香味物品的性质、所要达到的气味效果以及这些衍生物在同本领域目前所用的共同组分、溶剂或添加剂混合使用时芳香组合物中这些共同组分的性质。

举例而言，衍生物的浓度通常在 0.1~10% 左右，或者更高，这里的浓度是指衍生物的重量与含有这衍生物的芳香组合物的重量之比。当这些衍生物被直接用来使本文后面所提到的各种消费品产生香味时，这些衍生物的使用浓度可以远远低于前面所述的浓度值。

这些衍生化合物在香水所用的常规侵蚀性介质中是相对稳定的。因此，这些衍生物可以用于含有漂白剂和活性因子的清洁剂中，比如用于含有四乙酰基乙二胺、次卤酸盐漂白剂以及诸如过硼酸盐这些过氧化漂白剂的清洁剂中，尤其是用于含有次氯酸盐的清洁剂。这些衍生化合物还可用于身体除臭剂和防汗剂中，比如用于那些含有铝盐的身体除臭剂和防汗剂中。本文下面将对这些实施方案进行更详细的说明。

常规清洁剂组分

除了本文所述的衍生物外，本文中的组合物还含有洗涤性表面活性剂以及一种或多种其他的清洁组分，其中包括有助于增强清洁效力的物质、使所处理表面洁净的物质或使洗涤组合物更加美观的物质（比如香料、色素、染料等）。下面是一些洗涤性表面活性剂和其他清洁组分的范例。

洗涤性表面活性剂

本文所述的这些洗涤性合成表面活性剂实例不具有限定性，这些表面活性剂通常含有碳原子数为 11~18 的常规烷基苯磺酸盐、碳原子数在 10~20 的初级烷基硫酸盐、支链烷基硫酸盐和无规烷基硫酸盐、碳原子数在 10~18 分子式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OSO}_3^-\text{M}^+)$ 和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y(\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OSO}_3^-\text{M}^+)$ 的二级烷基硫酸盐、诸如油基硫酸盐这样的不饱和硫酸盐、碳原

子数为 10~18 的烷基烷氧基硫酸盐、碳原子数为 10~18 的烷基烷氧基羧酸盐、碳原子数为 10~18 的甘油醚、碳原子数为 10~18 的烷基聚乙醇酸交酯及其相应的硫酸聚乙醇酸交酯以及碳原子数为 12~18 的 α 磺酸基脂肪酸酯；以上这些物质所占的重量比约在 0.5~90% 左右，其中 X 和 Y 是整数，X 和 Y+1 至少为 7，优选的情况是至少为 9，M 是水溶性阳离子，尤其是钠离子。如果需要，洗涤组合物中还可以含有常规的非离子性和两性表面活性剂，比如含有碳原子数为 12~18 的烷基乙氧基化物、碳原子数为 12~18 的三甲铵乙内酯及磺基三甲铵乙内酯、碳原子数为 10~18 的氧化胺以及类似的物质；其中包括所谓的窄峰烷基乙氧基化物和碳原子数为 6~12 的烷基苯基烷氧基化物（尤其是乙氧基化物和乙氧基/丙氧基化物混合物）。碳原子数为 10~18 的正烷基多羟基脂肪酸酰胺也可使用在洗涤组合物中。典型的实例包括碳原子数为 12~18 的甲基葡萄糖酰胺，见 WO92/06154。其他由糖类物质衍生出的表面活性剂包括正烷氧基多羟基脂肪酸酰胺，比如碳原子数为 10~18 的正（3-甲氧基丙基）葡萄糖酰胺。碳原子数为 12~18 的正丙基至正己基葡萄糖酰胺用于低泡洗涤组合物。碳原子数为 10~12 的常规肥皂也可以使用，但合成洗涤剂更适合。如果需要高泡效果，则可以使用碳原子数为 10~16 的支链化肥皂。阴离子性表面活性剂和非离子性表面活性剂的混合物是特别有用的其他可用的常规表面活性剂列于标准文本中，或见 3,664,961 号美国专利。

在优选情况下，只含有合成洗涤剂的组合物中的洗涤剂含量约在 0.5~50% 左右。在优选情况下，含有肥皂的组合物中约含有 10%~90% 左右的肥皂。

虽然本文中洗涤组合物只由洗涤性表面活性剂和芳香剂组成，但在优选情况下，本文所述的洗涤组合物还含有洗涤产品中普遍使用的其他组分。

助洗剂

可以选择的是，本文中的洗涤组合物可以含有助洗剂，从而有助于控制矿物质硬度。无机助洗剂和有机助洗剂都可以用作为助洗剂。助洗剂通常被用于纤维洗涤组合物中，从而有助于除去颗粒污渍。

助洗剂浓度的变化范围可以很大，这一浓度取决于洗涤组合物的终端用途和所需的物理形式。当洗涤组合物含有助洗剂时，助洗剂的含量通常至少在 1 % 左右。液体洗涤剂通常含有重量比约在 5 % ~ 50 % 左右的助洗剂，更经常的情况是含有约 5 % ~ 30 % 左右的助洗剂，颗粒状洗涤剂通常含有重量比约在 10 % ~ 80 % 左右的助洗剂，更经常的情况是含有约 15 % ~ 50 % 左右的助洗剂。但这并不意味着不能使用更多或更少的助洗剂。

无机助洗剂包括含磷助洗剂和不含磷的助洗剂，含磷的助洗剂例如可以是碱金属的聚次膦酸盐、聚次膦酸胺和 allanolammonium 的聚次膦酸盐（具体的是三聚磷酸盐、焦磷酸盐和玻璃状多聚偏磷酸盐）、碳磷酸盐化合物、肌醇六磷酸；不含磷的助洗剂例如可以是硅酸盐、碳酸盐（包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐）、硫酸盐和铝矽酸盐；但无机助洗剂并不局限于上述这些物质。在某些场合下需要使用不含磷的助洗剂。

适用的助洗剂包括聚羧酸酯类助洗剂，比如 3,308,067 号美国专利、4,144,226 号美国专利和 4,246,495 号美国专利中所说明的助洗剂，这些专利的内容在此通过引证被并入本文。

去污剂

本发明中的洗涤剂需要使用去污剂。适用的去污剂包括 4,968,451 号美国专利中所述的那些去污剂、4,711,730 号美国专利中所述的端封非离子性 1,2-丙烯/聚氧乙烯对苯二酸酯聚合物、4,721,580 号美国专利中所述的低聚酯,其中的低聚酯是非全阴离子端封和全阴离子端封的低聚酯、4,702,857 号美国专利中所述的非离子端封的嵌段聚酯低聚化合物、4,877,896 号美国专利中所述的阴离子型物质,尤其是磺基芳酰基端封的对苯二酸酯;后者是去污剂在洗衣产品和织物调理产品中的典型应用。一个具体实例就是从邻磺基苯酸单钠盐、丙二醇和对苯二甲酸二甲酯制得的酯类化合物,在优选情况下,该酯类化合物中还可含有聚乙二醇;比如含有聚乙二醇 3400; 4,968,451 号美国专利中所述的这些酯类低聚物可通过三个步骤进行制备,第一个步骤是对烯丙醇进行乙氧基化处理;第二个步骤是使第一个步骤的反应产物与对苯二甲酸二甲酯和 1,2 丙二醇进行反应,第二个步骤中的反应分成二个阶段,一个阶段是酯交换反应,另一阶段是低聚反应;第三个步骤是使第二个步骤得到的反应产物在水中与偏亚硫酸氢钠进行反应。4,711,730 号美国专利中的去污剂可通过聚乙二醇甲酯、对苯二甲酸二甲酯,丙二醇和聚乙二醇的酯交换/低聚反应而制得。4,721,580 号美国专利中所述的去污剂是由乙二醇、丙二醇、对苯二甲酸二甲酯和 3,6-二氧杂-8-羟基辛烷磺酸钠形成的低聚物。4,702,857 号美国专利中所述的去污剂是从对苯二甲酸二甲酯、甲基端封的聚乙二醇和乙二醇和/或丙二醇制得的,或是从对苯二甲酸二甲酯、乙二醇和/或丙二醇、甲基端封的聚乙二醇、二甲基-5-磺基间苯二甲酸钠混合物制得的。另外一种理想的去污剂是 5,415,807 号美国专利中所述的磺酸化端封型去污剂。

其他可选用的组分

本文中的洗涤组合物可含有其他组分，比含有酶、漂白剂、织物柔顺剂、防染色剂、泡沫抑制剂以及络合剂，所有这些其他组分都是本领域众所周知的。

为了定义本发明的洗涤组合物，该洗涤组合物的 PH 值是在 20℃ 以及洗涤组合物在蒸馏水中的浓度为 1% 的情况下测定的。该洗涤组合物的 PH 值约在 7.1 ~ 13 左右，对液体洗涤组合物而言，其 PH 值通常在 7.5 ~ 9.5 左右；而颗粒型洗涤组合物的 PH 值通常在 8 ~ 12 左右。

带有洗涤剂以及带有或不带有常规芳香剂的制剂

虽然本文所述的衍生物可以单独使用或简单地与基本洗涤组分混合使用，这些衍生物也可以结合到由三部分组成的制剂中，该制剂含有不具芳香气味的的基本洗涤剂以及一种或多种本文所述的衍生物；其中基础洗涤剂含有一种或多种合成洗涤剂；大部分基本洗涤组分是已知的表面活性剂。在某一实施方案中，衍生物中同时含有醛类物质和缩醛类物质，这样醛类物质在包装和使用（洗涤）期间可形成所需的香味，而缩醛类物质可以使洗涤后的织物具有长期的芳香气味。

在配制本发明中的洗涤剂时，使用天然或人工合成的各种芳香组分可以制备出完全配制的香料。天然原料不仅包括易挥发性物，还包括中等挥发性和挥发性很小的物质，合成性香料包括所有香料，从下列示范性香料名单即可清楚认识到这一点：天然产物，比如树苔净油、罗勒油、柑桔油（例如香柠檬油、桔油等）、乳香净油、桃金娘油、玫瑰草油、绿叶油、卑柠油、苦艾油；醇

类物质，比如法尼醇、香叶醇、沉香醇、香橙醇、苯乙烯醇、香草醇、肉桂醇；醛类物质，比如柠檬醛、HelionalTM、 α -己基柠檬醛、羟基香茅醛、LilialTM（对叔丁基- α -甲基二氢柠檬醛）、methylaonylacetalddehyde；酮类物质，比如烯丙基紫罗兰酮， α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、异甲基紫罗兰酮、甲基紫罗兰酮；酯类物质，比如苯氧乙酸烯丙酯、水杨酸苄酯、丙酸肉桂酯、香茅醇乙酸酯、citronellyl ethoxolate、乙酸癸酯、乙酸二甲基苄基原酯、丁酸二甲基苄基甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰基乙酸乙酯、异丁酸己烯酯、醋酸是哪酯、二氢茉莉酮酸甲酯、乙酸苏合香酯、乙酸香根酯等；内酯类物质，比如 γ -十一烷酸内酯；香水行业经常使用的各种组分，比如麝香酮、吡啶、对-薄荷烷-8-硫醇酮-3以及甲基丁香酚。同样，本领域已知的任何常规芳香性缩醛或缩酮都可以作为可选组分加入到本发明的组合物中。这些常规的芳香性缩醛或缩酮包括众所周知的甲基和乙基缩醛和缩酮、基于苯甲醛的缩醛或缩酮、含有苯乙基的缩醛或缩酮或最近新开发出的专用品，比如标题为“氧代四氢萘和氧代茚满的缩醛和缩酮”的5,084,440号美国专利中所述的专用品。当然，其他最近合成的专用品也可以包括在芳香组合物中。这些最近开发出的香料包括烷基取代的氧代四氢萘和氧代茚满的烯醇醚类物质，或席夫碱类物质，比如5,322,725号美国专利和5,264,615号美国专利中所述的物质。优选的情况是，这些芳香性材料可以独立于常规的香料而加入到本发明的洗涤组合物中。

含有其他专用芳香化合物的制剂

可以选择的是，如果需要，含有本文所述衍生物的洗涤剂还可以含有其他已知的组分，这些其他组分具有增强香味直接性的能力。这些化合物包括醇铝类物质，比如4,055,634号美国专利中所述的isobutylaluminium diferanilate，或者已知的芳香性物质

的钛酸盐、锆酸盐、酯类或低聚物；比如 3,947,574 和 3,779,932 号美国专利中所述的那些物质，但并不局限于这些物质，这些专利的内容在此通过引证被并入本文。当使用这些有机铝、有机钛或有机锌衍生物时，这些物质可以按已知的技术水平添加到本发明的制剂中。

饮料组合物

本文所述的经过改进的香料可添加到饮料中，从而使饮料具有不同的口味。优选的香型是柠檬香型，其他的香型包括玫瑰型、肉桂型、酸柠檬型以及类似的香型。饮料组合物可以是可乐型饮料组合物，也是咖啡、茶、含奶型饮料、果汁饮料、桔汁型饮料、柠檬-酸柠檬型饮料、啤酒、麦芽糖饮料或其他经过调味的饮料。这些饮料可以是液体饮料或干粉形式的饮料。

饮料组合物还可以含有一种或多种调味剂、人工色素、维生素添加物、防腐剂、咖啡因添加物、水、酸化剂、增稠剂、缓冲剂、乳化剂和/或浓缩果汁。

可以使用的人工色素包括焦糖色、黄色 6 和黄色 5。可用的维生素添加物包括维生素 B2、维生素 B6、维生素 B12、维生素 C（抗坏血酸）、烟酸、维生素 B5、维生素 H 以及叶酸。适用的防腐剂包括苯甲酸钠或苯甲酸钾。可以使用的盐类物质包括氯化钠、氯化钾和氯化镁。具体的乳化剂是阿拉伯树胶和纯树胶，可用的增稠剂是蛋白质。适用的酸化剂包括柠檬酸、磷酸和苹果酸，可用的缓冲剂包括柠檬酸钠和柠檬酸钾。

在某一实施方案中，饮料是充入二氧化碳的可乐型饮料。该饮料的 PH 值通常约为 2.8，下列组分可被用来制成这些饮料组合物所用的浆料：香料浓缩物，香料浓缩物中含有一种或多种本所

述的衍生物、80%的磷酸(5.55克)、柠檬酸(0.267克)、咖啡因(1.24克)、人工甜味剂、蔗糖或玉米糖浆以及柠檬酸钾(4.07克)。举例而言,该饮料组合物可按50毫升浆料比250毫升碳酸水的比例将前面所述的浆料与碳酸水混合而制成。

在另一实施方案中,饮料是啤酒或麦芽糖型饮料。优选的啤酒和麦芽糖饮料调味剂包括柠檬、酸柠檬以及柠檬-酸柠檬。具有优势的是,调味剂包括柠檬醛衍生物,衍生物中两个双键中的一个或两个双键被环丙烷基团所取代,其中环丙烷基团可以独立存在,不被取代,衍生物或者包括一个或二个烷基基团或取代的烷基基团,优选的烷基基团是甲基。调味剂的含量可根据口味进行调整。

在口腔内释放芳香气味的产品

含有一种或多种本文所述衍生物的调味食品和药物也可进行制备。使用本领域技术人员所熟知的技术可将这些衍生物添加到常规食品中。另外,衍生物可以添加到聚合物颗粒内,这些聚合物颗粒再分散到可在口腔释放出香味的基料内和/或分散到这些基料的表面,这些基料通常是固体或半固体形式的物质。当用于可咀嚼组合物中时,这些衍生物在组合物被咀嚼或保持在口腔中时被释放到聚合物基质中,从而延长了组合物的芳香味道。当用于干粉和混合型组合物中时,产品被使用时会产生芳香味道,或者在组合物接受进一步加工时,芳香味道可释放到基质中。当两种调味剂与聚合物颗粒相结合时,可以选择添加物的相对含量,从而使衍生物同时释放出来并同时消耗完。

在某一实施方案中,加入调味剂的组合物包含在口腔释放出来芳香气味的基料、多种水溶性聚合物颗粒以及一种或多种本文所述的衍生物,其中聚合物颗粒分散在基料中,聚合物颗粒具有

单独的内孔网络，并且在消化道中是不可降解的，本文所述的衍生物被包裹在内孔网络之内。当基料在口腔中被咀嚼而溶解或进一步进行添加液体、干燥混合、搅拌、混合、加热、烘干和烹饪时，这些衍生物会释放出来。在口腔可释放出芳香气味的基料可选自于树脂、胶乳材料、结晶糖、非晶糖、软糖料、nougats、果酱、胶质、膏质、干粉、干燥混合料、脱水食品、烘干料、粉碎料、生面团、片料和糖锭。

香口胶

无味的胶料可以与本文所述的柠檬醛或其他衍生物相混合，并达到所需的芳香浓度。在通常情况下，搅拌式混合器被加热到110F左右，胶料由此被预热并软化，然后将胶料加入到混合器中混合30秒钟左右。然后在混合器中加入芳香衍生物并混合一段时间，然后从混合器中取出胶料，并在胶料还处于温热的情况下在蜡纸上形成一定的厚度。

随时间释放出芳香气味的制剂

在某一实施方案中，本文所述的衍生物被加入到某一系统中，该系统可以以受控的方式释放出芳香气味。这些系统包括空气清新剂、衣服洗涤剂、织物柔顺剂、除臭剂、浴液和其他家庭用品。芳香物质通常是本文所述的一种或多种芳香化学品的衍生物，每种衍生物的含量是不同的。4,587,129号美国专利说明了一种制备胶状制品的方法，其中制品含芳香物质或芳香油的重量比可达90%，该专利在此通过引证被并入本文。这些胶制品是从聚合物和不饱和聚乙烯交联剂制成的，其中的聚合物含有羟基（低烷氧基）2-alkeneoate、羟基（低烷氧基）低链烷其2-alkeneoate、或羟基聚（低烷氧基）低碳烷基2-alkeneoate。这些物质具有慢速的、连续性的释放特性，即这些物质可在较长的一段时间内连

续释放出芳香性组分。本文所述衍生物的优势是，含有醛基基团的一部分或全部衍生物可以进行改性，从而含有缩醛基团，当缩醛水解形成醛类化合物时，这些制品便可在一段时间内释放出芳香气味。

通过下面的非限定性实例可以更好地理解本发明。

实例 1: 苯并[4,5]噻吩并[3,2b]吡喃酮-2 的合成

如下图 1 所示，2-巯基苯甲酸在硫酸作为催化剂存在的条件下与反戊烯二酸反应，从而生成苯并[4,5]噻吩并[3,2b]吡喃酮-2。该化学机理可用于合成其他化合物，其中巯基苯甲酸可以被其他官能团所取代，比如被烷基基团所取代，这种取代并不会影响环化化学作用，可能会影响环化化学作用的官能团也可以存在，只要这些官能团被保护起来即可。这些官能团的保护基（即羟基、胺基、巯基以及类似的基团）是本领域众所周知的，在此无需进行说明。

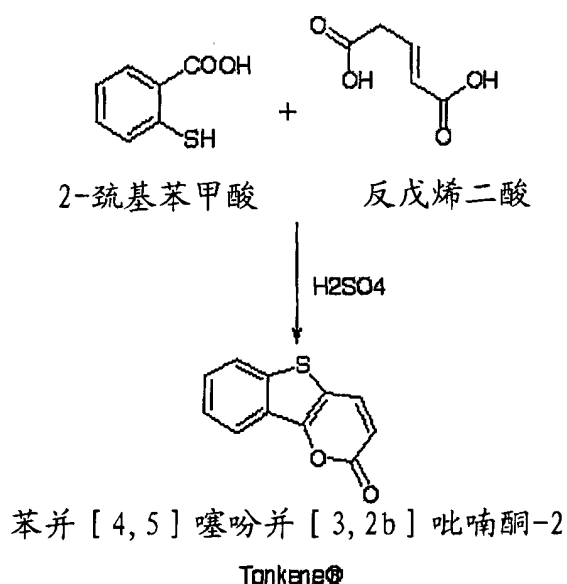


图 1

至此本文说明了本发明的主要事项，很明显，根据本文可以对本发明进行多种修改、替代和改变。应该理解的是，在不进行特定说明的情况下可以使本发明付诸实施。这些修改、替代和改变在本发明应用范围之内。