(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105378045 A
(43)申请公布日 2016.03.02

(21)申请号 201480038946.5

(22)申请日 2014.07.03

(30)优先权数据
13175628.0 2013.07.08 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.01.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/064138 2014.07.03

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/003985 EN 2015.01.15

(71)申请人 弗门尼舍有限公司
地址 瑞士日内瓦

(72)发明人 C·费尔

(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 刘淼

(51)Int.Cl.
C11B 9/00(2006.01)
C07C 69/67(2006.01)
A61Q 13/00(2006.01)
A61L 9/01(2006.01)
C11D 3/50(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

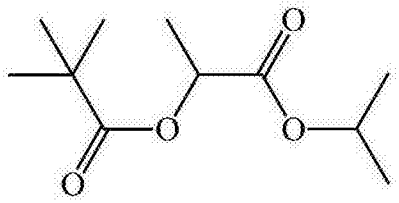
作为加香成分的新戊酸1-异丙氧基-1-氧代丙-2-基酯

(57)摘要

本发明涉及新戊酸1-异丙氧基-1-氧代丙-2-基酯以其任一种立体异构体的形式或这些立体异构体的混合物的形式作为加香成分赋予花香和果香型气味香调的用途。

CN 105378045 A

1. 式 (I) 化合物作为加香成分的用途，



(I)

该化合物为其任一种立体异构体的形式或这些立体异构体的混合物的形式。

2. 根据权利要求 1 所述的用途，其特征在于所述化合物为新戊酸 (-)-(S)-1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯或新戊酸 1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯。

3. 根据权利要求 1 所述的用途，其特征在于所述化合物赋予花香和果香型的气味香调。

4. 一种加香组合物，包含

i) 至少一种权利要求 1 ～ 3 中任一项定义的式 (I) 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

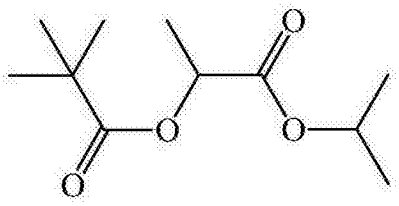
iii) 可选的至少一种香料佐剂。

5. 一种加香消费品，包含至少一种权利要求 1 ～ 3 中任一项定义的式 (I) 化合物。

6. 根据权利要求 5 所述的加香消费品，其特征在于该加香消费品为香水、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。

7. 根据权利要求 5 所述的加香消费品，其特征在于该加香消费品为精细香水、古龙水、须后水、液体或固体洗涤剂、织物柔软剂、织物清新剂、熨烫水、纸张、漂白剂、香波、着色剂、发胶、雪花膏、除臭剂或止汗剂、香皂、浴液、浴油或沐浴露、卫生产品、空气清新剂、“即用型”粉状空气清新剂、擦拭物、洗碗剂或硬表面洗涤剂。

8. 式 (I) 的化合物，



(I)

该化合物为其任一种立体异构体的形式或这些立体异构体的混合物的形式。

作为加香成分的新戊酸 1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯

技术领域

[0001] 本发明涉及香料业领域。更具体而言，其涉及新戊酸 1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯以其任一种立体异构体的形式或这些立体异构体的混合物的形式作为加香成分的用途。本发明包括作为加香组合物的一部分或加香消费品的一部分的本发明化合物。

背景技术

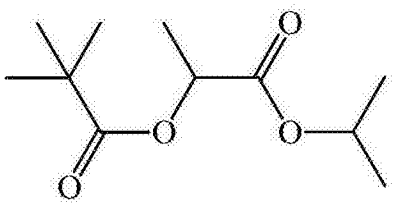
[0002] 尽我们所知，本发明的化合物就其本身而言是新的。

[0003] WO2009/147565 尽管并未具体公开本发明的化合物，但其报道了包含本发明化合物的符合通式的加香化合物；尽管如此，所述现有技术化合物被描述为果香型，而本发明化合物却具有额外的、出乎意料的花香香调。

发明内容

[0004] 现在，我们已出乎意料地发现式 (I) 的新戊酸 1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯以其任一种立体异构体的形式或这些立体异构体的混合物的形式可被用作加香成分，例如赋予花香和果香型气味香调。

[0005]



(I)

[0006] 为清楚起见，表述“其任一种立体异构体”或类似表述是指本领域技术人员所理解的通常含义，即，本发明化合物可以为纯对映体（例如构型 S 或 R 之一）。

[0007] 作为本发明化合物的具体例子，可以列举作为非限制性例子的新戊酸 (-)-(S)-1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯，其拥有一种气味，该气味具有花香、玫瑰香 / 天竺葵香型的香调，该香调中还具有里哪醇、香茅醇、乙酸香叶酯的特性方面 (aspect)，该气味还具有果香、柑橘香型的香调，该香调中具有柠檬、香柠檬的特性方面。总体的愉悦效果为令人感兴趣的玫瑰香 / 天竺葵香以及果香印象。

[0008] 作为其他例子，可以列举新戊酸 (+)-(R)-1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯，其拥有类似于 S 型对映体的气味，但是通过相较于 S 型对映体略微更明显的果香香调以及更少的散发 (raising) 而与之相区别。

[0009] 作为其他例子，可以列举新戊酸 1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯，其拥有类似于 S 型对映体的气味，但是通过略微更明显的花香 / 玫瑰香香调而出人意料地与之相区别。

[0010] 根据本发明的一个特定的实施方式，式 (I) 化合物为新戊酸 (-)-(S)-1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯或新戊酸 1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯。

[0011] 当将本发明化合物的气味与描述于 WO2009/147565 的现有技术化合物，例如 (S)-2-（异丁酰氧基）丙酸丙酯、异丁酸 (-)-(S)-1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯或新戊酸

(-)-(S)-1- 乙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯相比时，本发明化合物通过具有现有技术化合物所缺乏或不明显的花香（玫瑰香 / 天竺葵香）香调而与它们相区别。所述花香香调是本发明化合物的气味概貌的区别特征，而不仅仅是一个特性方面 (aspect) 或细微香调 (shade)，如实施例所示。

[0012] 当与现有技术化合物比较时，本发明的化合物还通过具有不同类型的果香香调（在本件中为柑橘香型）而与之区别开。所述区别使得本发明化合物和现有技术化合物各自适合于不同的用途，即，赋予不同的感官印象。

[0013] 如前所述，本发明涉及式 (I) 化合物作为加香成分的用途。换句话说，其涉及一种赋予、增强、改善或改变加香组合物或已加香物品的气味特性的方法，该方法包括将有效量的至少一种式 (I) 化合物添加至所述组合物或物品中。“式 (I) 化合物的用途”在此也应理解为任何含有化合物 (I) 并能有利地应用于香料工业中的组合物的用途。

[0014] 实际上能被有利地用作加香成分的所述组合物也是本发明的一个目的。

[0015] 因此，本发明的另一个目的是一种加香组合物，包含：

[0016] i) 至少一种如上定义的本发明化合物作为加香成分；

[0017] 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

[0018] iii) 可选的至少一种香料佐剂。

[0019] “香料载体”在此指的是从香料业的角度实际上为中性的材料，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。

[0020] 作为液体载体，可以列举作为非限制性例子的乳化体系，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，可以列举作为非限制性例子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。对于包含香料载体和香料基料这二者的组合物，除了前面详述之外，其他适合的香料载体也可以是乙醇、水 / 乙醇混合物、柠檬烯或其他萜烯、异链烷烃如以商标 Isopar® （来源：Exxon Chemical）公知的那些，或乙二醇醚和乙二醇醚酯如以商标 Dowanol® （来源：Dow Chemical Company）公知的那些。

[0021] 作为固体载体，可以列举作为非限制性例子的吸收胶或聚合物、或包封材料。此类材料的例子可包含成壁和增塑材料，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、或参考文献例如 H. Scherz, Hydrokolloide:Stabilisatoren, Dickungs-und Geliermittel in Lebensmitteln, Band 2der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, 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。

[0022] “香料基料”在此我们指的是包含至少一种加香助成分的组合物。

[0023] 所述加香助成分不符合式 (I)。另外，“加香助成分”在此是指一种化合物，其被用于加香制剂或组合物中以给予愉悦效果。换句话说，被认为是加香成分的这样的助成分必须被本领域技术人员公认为能够以积极的或令人愉快的方式赋予或改变组合物的气味，而不仅仅是具有气味。

[0024] 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，其无论如何是不能穷尽的，本领域技术人员基于其常识并根据预期的用途或应用以及所需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。总之，这些助成分中的许多都列于参考文献如S.Arctander,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，以及香料业领域内大量的专利文献中。还可理解的是，所述助成分还可以是已知以受控方式释放各种类型加香化合物的化合物。

[0025] “香料佐剂”在此我们指的是一种成分，其能赋予附加的添加益处如颜色、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技术人员所公知。

[0026] 除了包含至少一种式(I)化合物、至少一种香料载体、至少一种香料基料和可选的至少一种香料佐剂的加香组合物之外，由至少一种式(I)化合物和至少一种香料载体组成的本发明组合物也代表本发明的一种特定的实施方式。

[0027] 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多于一种式(I)化合物的可能性是重要的，因其能够使香料商制备具有本发明不同化合物的气味调子的调和物及香料，从而为他的工作创造新的工具。

[0028] 为清楚起见，还需理解的是，任何直接由化学合成（其中本发明的化合物可能涉及作为起始原料、中间体或终产物）得到的混合物，例如未经充分纯化的反应介质，只要所述混合物不为香料业提供适合形式的本发明化合物，其就不能被认为是根据本发明的加香组合物。因此，除非另作说明，未经纯化的反应混合物通常被排除在本发明之外。

[0029] 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，本发明的另一个目的由一种加香消费品来表示，其包含至少一种如上定义的式(I)化合物作为加香成分。

[0030] 本发明的化合物可以原样添加或作为本发明的加香组合物的一部分而添加。

[0031] 为清楚起见，必须提及的是“加香消费品”是指预期递送至少一种加香效果的消费品，换句话说，其是一种已加香的消费品。为清楚起见，必须提及的是“香料消费基料”是指对应于消费品的功能配方以及可选的附加益处剂，所述消费品能与加香成分相容，并预期向施覆它的表面（例如，皮肤、头发、织物或家庭表面）递送令人愉快的气味。换句话说，本发明的加香消费品包含对应于期望的消费品（例如除臭剂或空气清新剂）的功能配方以及可选的附加益处剂、和嗅觉有效量的至少一种本发明化合物。

[0032] 加香消费品的组分的特性和类型在此不保证更详细的描述，其无论如何是不能穷尽的，本领域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。

[0033] 适合的加香消费品的非限制性例子可以是香水，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“即用型”粉状空气清新剂；或家庭护理产品，例如擦拭物、洗碗剂或硬表面洗

涤剂。

[0034] 上述加香消费品中的某些对本发明的化合物来说可能是侵蚀性介质，所以可能需要对本发明的化合物进行保护以防止其过早分解，例如通过包封加以保护或通过化学方法将其与另一种化学物质相结合，该化学物质在适当的外界刺激（如酶、光照、加热或pH的变化）下适于释放本发明的成分。

[0035] 能够将本发明的化合物掺入至各种上述产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产品的特性和期望的感官效果，并且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。

[0036] 例如，在加香组合物的场合，本发明化合物的典型浓度基于掺入其的组合物的重量，约为1重量％～50重量％或甚至更高。当将这些化合物掺入到加香消费品中时，其浓度可以比上述数值更低，例如约为0.05重量％～20重量％，百分比以相对于制品的重量计。

[0037] 本发明的化合物可根据后述实施例中描述的方法来制备。

具体实施方式

[0038] 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，温度的单位为摄氏度（℃）；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，单位为ppm，耦合常数J以Hz表示。

[0039] 实施例1

[0040] 式(I)化合物的合成

[0041] •新戊酸(-)-(S)-1-异丙氧基-1-氧代丙-2-基酯的制备：

[0042] 向处于0°的乳酸S-(-)-异丙酯(68.1g,0.5mole,$[\alpha]^{20}_D$＝-3.2°,2.5％,$CHCl_3$)、三乙胺(61.3g,0.6mole)于二氯甲烷(800ml)中的溶液中缓慢添加新戊酰氯(67.0g,0.55mole)。于室温24小时后，用10％的HCl(200ml)和碎冰(100g)将混合物淬灭，然后用含水$NaHCO_3$和水冲洗有机相，并用Na_2SO_4干燥。蒸发二氯甲烷，得到残余物(96.7g)，使用Vigreux柱($B.p._{12\ mbars}$＝80～85°)将其快速蒸馏，然后用Fischer柱($B.p._{12\ mbars}$＝83～85°)分馏，得到51.1g(收率＝47％)纯的新戊酸(-)-(S)-1-异丙氧基-1-氧代丙-2-基酯。

[0043] $[\alpha]^{20}_D$＝-32.6°(3.1％,$CHCl_3$).

[0044] ^1H-NMR:1.23(d:J＝6,3H);1.24(s,9H);1,26(d:J＝6,3H);1.47(d:J＝7,3H);4.99(q:J＝7,1H);5.05(sept.,J＝6,1H).

[0045] ^{13}C-NMR:16.7(q),21.6(q),21.7(q),27.0(3q),38.5(s),68.6(d),68.8(d),170.5(s),177.8(s).

[0046] R型对映体或外消旋体可完全通过同样的方法获得，不同之处在于所使用的起始材料分别为乳酸R-(+)-异丙酯或乳酸异丙酯。

[0047] 实施例2

[0048] 加香组合物的制备

[0049] 通过混合如下成分来制备用于“全能清洁剂”的加香组合物：

[0050]

重量份	成分
900	乙酸异冰片酯
300	乙酸苄酯
200	茴香醛
50	醛 mna
50	邻氨基苯甲酸甲酯
50	10%* 4-(4-羟基-1-苯基)-2-丁酮
20	冰片
30	香茅腈
300	Coranol™ 1)

[0051]

100	香豆素
200	(1'R,E)-2-乙基-4-(2',2',3'-三甲基-3'-环戊烯-1'-基)-2-丁烯-1-醇
100	丁子香酚
100	1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-甲醛
350	葛罗素醒目薰衣草(Lavandin grosso)
50	薄荷酮
20	水晶苔藓(Crystal moss)
50	玫瑰醚
150	广藿香油
150	苯乙醇(Phenethylol)
400	橘子精油
500	水杨酸戊酯
700	水杨酸苄酯
450	萜品醇
250	萜品油烯
30	乙位萘甲醚(Yara yara)
400	柠檬精油
100	依兰油
6000	

[0052] *在一缩二丙二醇中

[0053] 1)4-环己基-2-甲基-2-丁醇;来源:Firmenich SA,瑞士日内瓦

[0054] 通过向如上组合物中添加4000重量份的如下化合物所得到的效果被描述为:

[0055] a)新戊酸(-)-(S)-1-异丙氧基-1-氧代丙-2-基酯给香气带来了果香以及花香-天竺葵香的特性方面。当添加本发明化合物时得到的天竺葵香的特性方面比得上添加(S)-2-(1,1-二甲基丙氧基)丙酸丙酯(见EP 1069176)与香茅醇(分别为3200份和800份)的80/20混合物;

[0056] b)(S)-2-(异丁酰氧基)丙酸丙酯(WO2009/147565)未赋予花香香调,但具有与(S)-2-(1,1-二甲基丙氧基)丙酸丙酯(见EP 1069176)类似的果香,但总体上清香更少;

[0057] c)新戊酸(-)-(S)-1-乙氧基-1-氧代丙-2-基酯(WO2009/147565)未赋予花香香调,但具有丁酸香的果香,让人想起苹果和草莓;

[0058] d)(S)-2-(丙酰氧基)丙酸乙酯(WO2009/147565)未赋予花香香调,但具有果香/

草香、金属、果酒 / 大黄香调 ;或者

[0059] e) 异丁酸 (-)-(S)-1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯 (WO2009/147565) 未赋予花香香调,但仅有让人想起杏子的丁酸香的果香。

[0060] 实施例 3

[0061] 加香组合物的制备

[0062] 通过混合如下成分来制备用于“古龙水”类型的加香组合物 :

[0063]

重量份	成分
250	苦艾油
1500	香柠檬油
2200	柠檬油
300	薰衣草油
150	橘皮油(Mandarin oil)
100	水晶苔藓(Crystal moss)
100	Muscenone™ Delta[1)]
700	橙叶油(Petitgrain)

[0064]

2000	橘子油(Orange oil)
300	迷迭香油
100	快乐鼠尾草油
300	橙花油
8000	

[0065] 1)3- 甲基 -5- 环十五烯 -1- 酮 ;来源 :Firmenich SA,瑞士日内瓦

[0066] 通过向如上组合物中添加 2000 重量份的如下化合物所得到的效果被描述为 :

[0067] a) 新戊酸 (-)-(S)-1- 异丙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯赋予了圆满的柑橘香调和更多的果香,并添加了花香的天竺葵 / 玫瑰香调。与本发明化合物所带来的同样的花香效果可通过添加大致 75%的 (S)-2-(1,1- 二甲基丙氧基) 丙酸丙酯 (见 EP 1069176) 和 25%的香茅醇 (分别为 1500 份和 500 份) 的混合物来得到,但通过单独添加 2000 份的 (S)-2-(1,1- 二甲基丙氧基) 丙酸丙酯 (见 EP 1069176) 无法得到 ;

[0068] b) (S)-2-(异丁酰氧基) 丙酸丙酯 (WO2009/147565) 未赋予花香香调,但迸发出芳香香调,并且与本发明化合物相比,给柑橘香调添加更少的果香 ;

[0069] c) (S)-2-(丙酰氧基) 丙酸乙酯 (WO2009/147565) 未赋予花香香调,但使组合物具有苦的草香和酸涩 ;或者

[0070] d) 新戊酸 (-)-(S)-1- 乙氧基 -1- 氧代丙 -2- 基酯 (WO2009/147565) 未赋予花香香

调，但添加了甜的丁酸香的果香，其与水晶苔藓一起创造出了典型的果香西普调 (Chypre) 效果。