

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380100747.4

[51] Int. Cl.

C07C 31/133 (2006.01)

C07C 33/16 (2006.01)

C07C 49/307 (2006.01)

C07C 49/547 (2006.01)

A61K 8/34 (2006.01)

A61K 8/35 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007年4月11日

[11] 授权公告号 CN 1309694C

[51] Int. Cl. (续)

A61Q 13/00 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

[22] 申请日 2003.10.8

[21] 申请号 200380100747.4

[30] 优先权

[32] 2002.10.21 [33] GB [31] 0224379.8

[32] 2003.8.19 [33] GB [31] 0319350.5

[86] 国际申请 PCT/CH2003/000660 2003.10.8

[87] 国际公布 WO2004/035017 英 2004.4.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.23

[73] 专利权人 吉万奥丹股份有限公司

地址 瑞士韦尔涅

[72] 发明人 T·格拉尼尔

J·A·巴格罗维柯兹 A·翰哈特

[56] 参考文献

US4214098A 1980.7.22

WO9951713A1 1999.10.24

DE3610049A 1986.10.9

审查员 王冬

[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

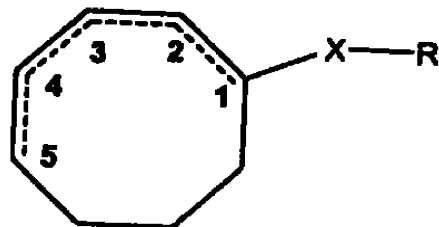
权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

用作芳香剂的环辛-(烯)-基衍生物

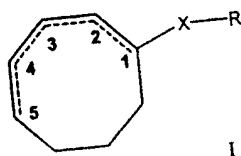
[57] 摘要

本发明涉及式(I)的取代环辛烯,其中X和R在说明书中定义。



I

1、下式 I 的化合物作为芳香剂的用途，



其中 X 是羰基或  $-(\text{CHOH})-$ ；和

R 是甲基或乙基，或者是直链或支链  $\text{C}_3-\text{C}_5$  烷基；或者

R 是乙烯基，或者是直链或支链  $\text{C}_3-\text{C}_5$  链烯基；和

虚线表示一个非必需的双键。

2、根据权利要求 1 的化合物的用途，选自 1-环辛-3-烯基乙酮，1-环辛-3-烯基丙-1-酮，1-环辛-3-烯基-2-甲基丙-1-酮，1-环辛-3-烯基丙-1-醇，1-环辛-4-烯基乙酮，1-环辛-2-烯基乙酮，1-环辛-2-烯基乙醇，1-环辛-1-烯基乙酮，1-环辛基丙酮，1-环辛基乙酮，1-环辛基-2-甲基丙酮和 1-环辛基-2-甲基丙醇。

3、前述权利要求任一项中定义的化合物在芳香用品中的用途。

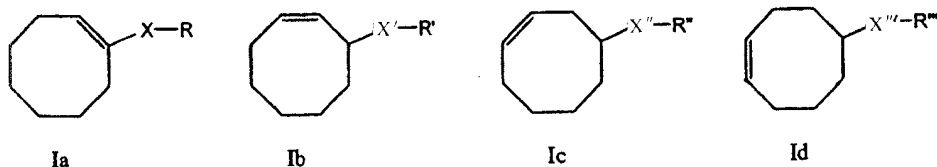
4、含有权利要求 1 或 2 中定义的化合物或其混合物的芳香用品。

5、权利要求 4 的芳香用品，其中所述芳香用品是香料、家用产品、洗衣产品、护体产品或化妆品。

6、含有以下 A) 和 B) 的混合物的芳香组合物：

A) 下式 Ic 化合物；和

B) 选自式 Ia 化合物、式 Ib 化合物和式 Id 化合物中的至少一种化合物



其中 X 是羰基或  $-(\text{CHOH})-$ ；和

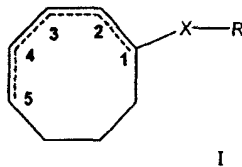
R 是甲基或乙基，或者是直链或支链  $\text{C}_3-\text{C}_5$  烷基；或者

R 是乙烯基或者直链或支链  $\text{C}_3-\text{C}_5$  链烯基；

并且  $R=R'=R''=R'''$  且  $X=X'=X''=X'''$ 。

7、一种芳香用品的制备方法，包括引入权利要求 1 中定义的式 I 化合物的步骤。

8、下式 I 的化合物



其中 X 是羰基或  $-(\text{CHOH})-$ ；和

R 是甲基或乙基，或者是直链或支链  $\text{C}_3-\text{C}_5$  烷基；或者

R 是乙烯基或直链或支链  $\text{C}_3-\text{C}_5$  链烯基；和

虚线表示一个非必需的双键；

前提条件是

当 X 是羰基并且 C-1 和 C-2 之间、C-2 和 C-3 之间及 C-3 和 C-4 之间的键之一与虚线一起是双键时，R 不是甲基或乙基；

当 X 是羰基并且 C-2 和 C-3 之间的键与虚线一起是双键时，R 不是异-丙基；

当 X 是羰基并且 C-1 和 C-2 之间、C-2 和 C-3 之间、C-3 和 C-4 之间及 C-4 和 C-5 之间的所有键与虚线一起各自表示单键时，R 不是甲基或乙基；

当 X 是  $-(\text{CHOH})-$  时，R 不是甲基；和

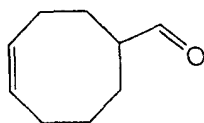
当 X 是  $-(\text{CHOH})-$  并且 C-2 和 C-3 之间的键与虚线一起是双键时，R 不是乙基。

9、选自 1-环辛-3-烯基-2-甲基丙-1-酮、1-环辛-3-烯基丙-1-醇、1-环辛-4-烯基乙酮、1-环辛基-2-甲基丙酮和 1-环辛基-2-甲基丙醇的化合物。

## 用作芳香剂的环辛-(烯-)基衍生物

本发明涉及具有乡土香、天然香和花香、青香、木香香型的取代环辛烯，它们的制备，并且涉及含有它们的芳香组合物。

取代环辛烯在文献中曾有描述，例如，德国专利 DE 19814913 A1 公开了环辛烯醛类化合物，例如环辛-4-烯醛(1)，据描述其具有与新收获的马铃薯相当的香味类型。

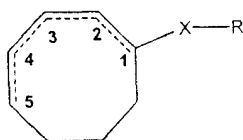


(1)

尽管环辛-4-烯醛(1)所赋予的香气可能得到适度的认可，但在芳香剂工业中，人们总是不断地需要新的化合物，来增强或改性香气或者赋予新的香气。

意想不到地，我们现在发现，某些单取代的环辛烯在结构上与(1)相似，但拥有特征性不同的香味，这些香气可描述成乡土香和类似侧柏酮的香味类型，及花香、青香、木香的香味类型。

第一个方面，本发明涉及下式 I 的化合物作为芳香剂的用途，



I

其中 X 是羰基或  $-(\text{CHOH})-$ ；和

R 是甲基或乙基，或者直链或支链  $\text{C}_3$ - $\text{C}_5$  烷基，如异-丙基，正-丙基，正-丁基，仲-丁基，叔-丁基，正-戊基，仲-戊基和叔-戊基；或者 R 是乙烯基，或者直链或支链  $\text{C}_3$ - $\text{C}_5$  链烯基，如丙烯-1-基，丙烯-2-基，烯丙基，丁-1-烯-1-基，丁-2-烯-1-基，丁-3-烯-1-基和戊烯基；和

虚线表示一个非必需的双键。

本发明的化合物中可以含有一个或多个手性中心，并且就此它们可以是以立体异构体混合物的形式存在，或者可以将它们解析成异构体的纯形式。立体异构体的解析会增加制备的复杂性及将这些化合物纯化的过程，所以，出于经济原因，优选简单地以它们立体异构体混合物的形式来使用这些化合物。然而，如果期望制备单一的立体异构体，则可以根据本领域已知的方法，例如制备型 HPLC 和 GC 或通过立体选择性合成来实现之。

优选的式 I 化合物是 1-环辛-3-烯基乙酮，1-环辛-3-烯基丙-1-酮，1-环辛-3-烯基-2-甲基丙-1-酮，1-环辛-3-烯基丙-1-醇，1-环辛-4-烯基乙酮，1-环辛-2-烯基乙酮，1-环辛-2-烯基乙醇，1-环辛-1-烯基乙酮，1-环辛基丙酮，1-环辛基-2-甲基丙酮和 1-环辛基-2-甲基丙醇。

特别优选的是在 C-3 位上具有双键的式 I 化合物，即，其中 C-3 和 C-4 之间的键与虚线一起表示双键，并且 C-1 和 C-2 之间、C-2 和 C-3 之间及 C-4 和 C-5 之间的键各自表示单键的式 I 的化合物，如 1-环辛-3-烯基乙酮，1-环辛-3-烯基丙-1-酮，1-环辛-3-烯基-2-甲基丙-1-酮和 1-环辛-3-烯基丙-1-醇。

针对式 I 化合物而言的“一个非必需的双键”是指如下式 I 的化合物，其中 C-1 和 C-2 之间的键与虚线一起表示双键，并且 C-2 和 C-3 之间、C-3 和 C-4 之间及 C-4 和 C-5 之间的键各自表示单键；或者 C-2 和 C-3 之间的键与虚线一起表示双键，并且 C-1 和 C-2 之间、C-3 和 C-4 之间及 C-4 和 C-5 之间的键各自表示单键；或者 C-3 和 C-4 之间的键与虚线一起表示双键，并且 C-1 和 C-2 之间、C-2 和 C-3 之间及 C-4 和 C-5 之间的键各自表示单键；或者 C-4 和 C-5 之间的键与虚线一起表示双键，并且 C-1 和 C-2 之间、C-2 和 C-3 之间及 C-3 和 C-4 之间的键各自表示单键；或者 C-1 和 C-2 之间、C-2 和 C-3 之间、C-3 和 C-4 之间及 C-4 和 C-5 之间的键各自表示单键。

本发明的化合物可以单独使用或与已知的香气分子联合使用，已知的香气分子选自目前可获得的广泛的天然分子和合成分子，例如精

油类, 醇类, 醛类和酮类, 醚类和缩醛类, 酯类和内酯类, 大环和杂环类, 和/或与一种或多种常规在芳香组合物中与增香剂结合使用的成分或赋形剂掺混使用, 例如, 载体物质, 及其它本领域常用的辅剂。

下面所列的物质包括可以与本发明化合物结合使用的已知香气分子的实例:

天然产物: 树苔净油, 罗勒油, 热带水果油(如, 香柠檬油, 柑橘油, 等等), 乳香净油, 桃金娘油, 玫瑰草油, 绿叶刺蕊草油, 橙叶油, 苦艾油, 熏衣草油, 玫瑰油, 茉莉油, 衣兰油。

醇类: 金合欢醇, 香叶醇, 芳樟醇, 橙花醇, 苯乙醇, 玫瑰醇, 肉桂醇, (Z)-己-3-烯-1-醇, 薄荷醇,  $\alpha$ -萜品醇。

醛类: 柠檬醛,  $\alpha$ -己基肉桂醛, 铃兰醛, 甲基紫罗兰酮, 马鞭草烯酮, 努特卡酮, 香叶基丙酮。

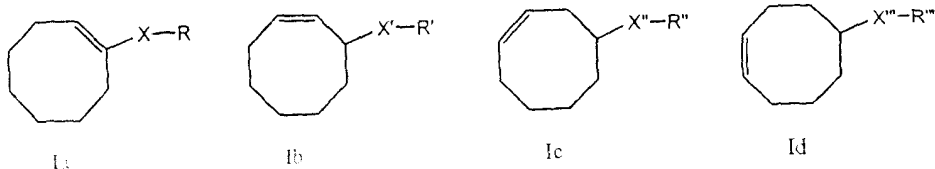
酯类: 苯氧基乙酸烯丙酯, 水杨酸苄酯, 丙酸肉桂酯, 乙酸香茅酯, 乙酸癸酯, 乙酸二甲基苄基原酯, 丁酸二甲基苄基原酯, 乙酰乙酸乙酯, 异丁酸顺-3-己烯酯, 水杨酸顺-3-己烯酯, 乙酸芳樟酯, 二氢茉莉酮酸甲酯, 丙酸苏合香酯, 乙酸岩兰草酯, 乙酸苄酯, 乙酸香叶酯。

内酯类:  $\gamma$ -十一内酯,  $\delta$ -癸内酯, 环十五烷内酯, 12-氧杂十六内酯。

缩醛类: Viridine(苯乙醛二甲缩醛)。

其它香料中常用的组分: 吲哚, 对-盖-8-硫醇-3-酮, 甲基丁子香酚, 丁子香酚, 茴香脑。

虽然式 I 的单个化合物可适度地增强或改进香气, 但据发现双键异构体的混合物可更加增强芳香剂的扩散。由此, 本发明另一个方面涉及一种芳香组合物, 该组合物含有下述 A) 和 B) 的混合物: A) 下式 Ic 化合物; 和 B) 选自下式 Ia 化合物、式 Ib 化合物和式 Id 化合物中至少一种化合物,



其中 X 和 R 具有如上定义的不同含义并且  $R = R' = R'' = R'''$  并且  $X = X' = X'' = X'''$ 。

特别优选的是含有式 Ia 化合物、式 Ic 化合物和式 Id 化合物的混合物。优选的混合物是那些含有至少 50wt% 式 Ic 化合物的混合物，以所有双键异构体的总重量计，即，式 Ia + Ib + Ic + Id 化合物的量 = 100wt%。

本发明的化合物可以在广泛的芳香应用中使用，例如在精细香料和功能性香料的任何领域中。化合物可以宽范围的量使用，取决于具体的应用和其它增香成分的性质和数量，例如，可以是用途的约 0.001 至约 20 wt%。在一个实施方案中，化合物可以在织物柔软剂中以约 0.001-0.05wt% 的量使用。在另一个实施方案中，本发明的化合物可以在含醇溶液中以约 0.1-20 wt%、更优选约 0.1-5 wt% 的量使用。然而，这些数值不应当认为是对本发明的限制，因为富有经验的香料调配者使用较低或较高的浓度也可以达到效果或可能产生新的谐香。

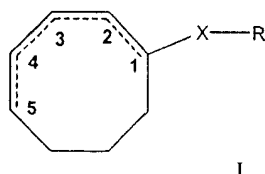
本发明的化合物可以用于芳香用品，简单地通过将本发明的化合物或含有此化合物的芳香组合物直接与芳香用品混合。或者，可以将它们以被截留的形式添加，所述截留通过在预先步骤中用截留材料，例如通过使用碳或沸石、环状低聚糖及其混合物截留，所述截留形式例如聚合物、胶囊、微囊和毫微胶囊、脂质体、前体、成膜剂、吸收剂，然后与用品混合。

由此，本发明还提供一种制备芳香用品的方法，包括掺加式 I 的化合物作为芳香成分，使用常规的技术和方法，或者通过将式 I 的化合物直接掺混入用品中，或者通过掺混含有式 1 化合物的芳香组合物到芳香用品中。

本文中“芳香用品”是指任何产品，如高级香料，例如香水和化妆水 (Eau de Toilette)；家用产品，例如洗碗机、表面清洁机用的洗涤剂；洗衣产品，例如柔软剂、漂白剂、去污剂；护体产品，例如洗发液、浴用凝胶；及美容品，例如除臭剂、雪花膏，包括增香剂。所

列的这些产品是以举例说明方式给出的并且不以任何方式限制本发明。

虽然一些化合物在文献中已有描述，但其它一些未曾描述过并且是新的。由此，本发明的另一个方面是提供一种下式 I 的化合物：



其中 X 是羧基或  $-(\text{CHOH})-$ ；和

R 是甲基或乙基，或者直链或支链  $\text{C}_3-\text{C}_5$  烷基，如异-丙基，正-丙基，正-丁基，仲-丁基，叔-丁基，正-戊基，仲-戊基和叔-戊基；或者 R 是乙烯基或直链或支链  $\text{C}_3-\text{C}_5$  链烯基，如丙烯-1-基，丙烯-2-基，烯丙基，丁-1-烯-1-基，丁-2-烯-1-基，丁-3-烯-1-基，和戊烯基；和虚线表示一个非必需的双键；前提条件是

当 X 是羧基并且 C-1 和 C-2 之间、C-2 和 C-3 之间及 C-3 和 C-4 之间的键之一与虚线一起是双键时，R 不是甲基或乙基；

当 X 是羧基并且 C-2 和 C-3 之间的键与虚线一起是双键时，R 不是异-丙基；

当 X 是羧基并且 C-3 和 C-4 之间的键与虚线一起是双键时，R 不是甲基或乙基；

当 X 是羧基并且 C-1 和 C-2 之间、C-2 和 C-3 之间、C-3 和 C-4 之间及 C-4 和 C-5 之间的所有键与虚线一起各自表示单键时，R 不是甲基或乙基；

当 X 是  $-(\text{CHOH})-$  时，R 不是甲基；并且

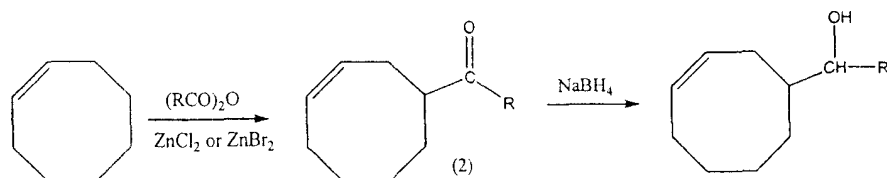
当 X 是  $-(\text{CHOH})-$  并且 C-2 和 C-3 之间的键与虚线一起是双键时，R 不是乙基。

式 I 的化合物，其中 C-3 和 C-4 之间的键与虚线一起表示双键，即，取代的环辛-3-烯，其可通过将烯烃与合适取代的羧酸反应来制备，这是本领域技术人员所公知的并且例如 Schellhammer (Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 1973, Band VII/2a, 第 447-460



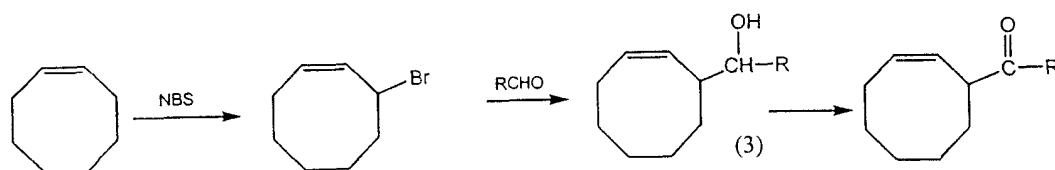
页)曾描述过,其引入本文作为参考,其中由环辛烯开始,通过用合适取代的羧酸进行酰化。将所得的酮(2)还原,得到式 I 的进一步化合物,如下述反应路线 1 所示。

反应路线 1:



其中 C-2 和 C-3 之间的键与虚线一起表示双键的式 I 的化合物,即,取代的环辛-2-烯,可通过环辛烯的选择性溴化,得到 3-溴-环辛烯,接着与合适的醛  $R-CHO$  在本领域技术人员已知的格利雅(Grignard)型反应条件下加成来制备。将所得的醇(3)氧化,得到式 I 的进一步化合物,如下述反应路线 2 所示。

反应路线 2:



其中 C-4 和 C-5 之间的键与虚线一起表示双键的式 I 的化合物,即,取代的环辛-4-烯,可由环辛-1,5-二烯起始,通过在酸性条件下的选择性溴化,得到 5-溴-环辛烯,接着与合适的醛在格利雅(Grignard)条件下加成而制备,得到醇,将其氧化,得到式 I 的进一步化合物。

其中 C-1 和 C-2 之间的键与虚线一起表示双键的式 I 化合物,即,取代的环辛-1-烯,可以通过将合适的炔与环辛酮在碱性条件下反应,接着通过在酸性条件下的 Rupe 重排来制备。

或者,可以通过将链烷酸氯化物添加至环辛烯中,接着在本领域技术人员已知的条件下将所得的氯-环辛基链烷酮脱去氯化氢,来制备式 I 化合物的双键异构体混合物,即,取代的环辛-1-烯、-3-烯和-4-烯的混合物。

关于反应条件的进一步细节在实施例给出。

下面是举例说明本发明的一系列非限定性实施例。

### 实施例 1: 1-环辛-3-烯基乙酮

向环辛烯(300 g, 2.73 mol)中添加乙酸酐(556g, 5.45 mol)和氯化锌(30 g, 0.22 mol)。在30min内将反应混合物加热至90-95℃, 此温度下搅拌7.5小时, 冷却至60℃, 并且用水(400 ml)小心处理10分钟。将所得的混合物在100℃下加热3小时, 冷却至25℃, 并且用己烷萃取(3 x 300 ml)。将合并的有机相用含水饱和 NaCl 溶液(800ml)、含水饱和 NaHCO<sub>3</sub>溶液(800ml)、含水饱和 NaCl 溶液(400ml)和无水(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)洗涤。蒸发溶剂, 得到375g粗物料, 将其用短径Vigreux柱真空蒸馏。在40-50℃/100毫巴下收集未反应的环辛烯(65 g, 21.7%)后, 收集110℃/24毫巴下蒸馏的馏分(144g)并且使用微蒸馏柱(20 x 1.5 cm, 填充3 x 3 mm轧制线网)再蒸馏, 得到110 g 1-环辛-3-烯基乙酮(34%, 以反应的环辛烯计, 109℃/20毫巴)无色油。

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.40-1.85 (m, 6H), 2.05-2.16 (m, 1H), 2.16 (s, Me), 2.16-2.30 (m, 2H), 2.38-2.47 (m, H-C(2)), 2.49-2.57 (m, H-C(1)), 5.60 (dd, J = 8.2, 18.5, H-C(3)), 5.73 (dd, J = 8.0, 18.3, H-C(4)). <sup>13</sup>C-NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 24.19 (t, C(7)), 25.58 (t, C(5)), 26.13 (t, C(2)), 27.12 (t, C(8)), 28.08 (q, Me), 28.96 (t, C(6)), 52.66 (d, C(1)), 127.38 (d, C(3)), 131.48 (d, C(4)), 211.20 (s, CO). MS (EI): 152 (15), 137 (7), 134 (15), 119 (10), 109 (35), 94 (21), 79 (36), 67 (100), 55 (37), 43 (100). IR: ν<sub>max</sub> 3016, 2927, 2855, 1708, 1666, 1466, 1467, 1352, 1241, 1165, 1120, 959, 755, 706 cm<sup>-1</sup>.

香气描述: 乡土香, 艾蒿香, 苦艾香, 侧柏酮香, 天然香

### 实施例 2: 1-环辛-3-烯基丙-1-酮

按照实施例1的实验过程, 由环辛烯(150 g, 1.36 mol), 丙酸酐(354 g, 2.72 mol)和溴化锌(30.6g, 0.14 mol)获得, 得率27%。沸点60℃/80毫巴。

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.04 (t, J = 7.3, Me), 1.40-1.80 (m, 6H), 2.03-2.12 (m, 1H), 2.17-2.27 (m, 2H), 2.39-2.58 (m, H-C(2), CH<sub>2</sub>CO, H-C(1)), 5.60 (dd, J = 8.1, 18.5, H-C(3)), 5.73 (dd, J = 8.4, 18.4, H-C(4)). MS (EI): 166 (18), 137 (16), 109 (41), 94 (19), 79 (25), 67 (100), 57 (83), 41 (34), 29 (39). IR: ν<sub>max</sub> 3017, 2928, 2855, 1708, 1669, 1464, 1413, 1375, 1115, 973, 754, 705 cm<sup>-1</sup>.

香气描述：水果香，香蕉香，万寿菊香。

### 实施例 3：1-环辛-3-烯基-2-甲基丙-1-酮

按照实施例 1 的合成过程，由环辛烯 (150 g, 1.36 mol)，异丁酸酐 (430.3 g, 2.72 mol) 和溴化锌 (30.6 g, 0.14 mol) 获得，得率 33%。沸点 85 °C/80 毫巴)。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.08 (t,  $J = 7.0$ , Me), 1.39-1.78 (m, 6H), 2.02-2.29 (m, 3H), 2.42 (dt,  $J = 8.8, 13.6$ , H-C(2)), 2.62-2.70 (m, H-C(1)), 2.79 (h,  $J = 6.9$ , H-CMe<sub>2</sub>), 5.60 (dd,  $J = 8.4, 18.4$ , H-C(3)), 5.74 (dd,  $J = 8.0, 18.4$ , H-C(4)). MS (EI): 180 (17), 165 (1), 137 (21), 119 (6), 109 (59), 94 (9), 81 (13), 79 (14), 71 (32), 67 (100), 55 (29), 53 (10), 43 (63), 39 (20), 27 (14). IR:  $\nu_{\text{max}}$  3017, 2967, 2928, 2857, 1701, 1666, 1466, 1382, 1051, 1004, 756, 735  $\text{cm}^{-1}$ .

香气描述：水果香，青香。

### 实施例 4：1-环辛-3-烯基丙-1-醇

0°C (冰浴) 下，将 1-环辛-3-烯基丙-1-酮 (84.0 g, 0.5 mol) 缓慢添加至硼氢化钠 (11.9 g, 0.3 mol) 的乙醇 (330ml) 溶液中，并且在室温下连续搅拌 4 h。将反应混合物倾入冰冷的 2N HCl (500 ml) 中并且用 MTBE 萃取 (2 x 200ml)。用盐水洗涤 (3 x 200ml) 后，干燥 ( $\text{MgSO}_4$ ) 并且将溶剂蒸发，将淡黄色油状残余物 (86.6 g) 在 20 cm Widmer 柱上蒸馏 (66-80 °C/0.7-0.8 毫巴)，得到 69.2 g 1-环辛-3-烯基丙-1-醇 (无色油，68%得率)。其由 >90% 的 1-环辛-3-烯基丙-1-醇的两种非对映外消旋体的 1: 1 混合物组成。通过闪蒸色谱 (己烷/MTBE 3: 1) 来纯化分析样品。

$R_f$  0.51.  $^1\text{H-NMR}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.95 and 0.97 (2t,  $J = 7.4$  and  $7.3$ , 3H), 1.22-1.76 (m, 10H), 2.02-2.27 (m, 4H), 3.32-3.46 (m, 1H), 5.54-5.70 (m, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$ : diast. rac. A:  $\delta$  10.1 (q), 24.6 (t), 25.4 (t), 26.4 (t), 27.1 (t), 28.5 (t), 29.1 (t), 45.2 (d), 77.1 (d), 128.9 (d), 130.4 (d); diast. rac. B:  $\delta$  10.2 (q), 24.2 (t), 25.3 (t), 26.8 (t), 26.9 (t), 27.8 (t), 28.9 (t), 45.2 (d), 77.1 (d), 128.9 (d), 130.3 (d). MS (EI): 168 ( $\text{M}^+$ , 2), 150(16), 139(16), 121(76), 109(25), 107(26), 93(31), 82(28), 81(35), 79(49), 67(100), 59(50), 57(41), 55(43), 41(55). IR (neat):  $\nu_{\text{max}}$  3359, 2925, 2856, 1466, 1106, 968, 755, 705  $\text{cm}^{-1}$ .

香气描述：金合欢香，含羞草香，青香，苔香，天然香，森林香，脂肪香。

#### 实施例 5: 1-环辛-4-烯基乙酮

将 5-溴-环辛烯 (5 g, 26 mmol; 通过将 1,5-环辛二烯用存在于 AcOH 中的 HBr 处理制得) 的二乙醚溶液添加至镁 (0.7 g, 29mmol, 1.1 当量) 中。将所得的溶液冷却至 5 °C 并且用乙醛 (5 ml, 89 mmol, 3.4 当量) 的二乙醚 (10 ml) 溶液逐滴处理。将所得的混合物在 20 °C 下搅拌 3 h, 用 2M HCl 处理, 并且用二乙醚萃取。将有机相顺序用 NaHCO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl 和 NaCl 溶液洗涤并且干燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 并且将溶剂真空蒸发。将粗产物通过闪蒸色谱法纯化 (己烷/Et<sub>2</sub>O 10: 1), 得到 1.2g 1-环辛-4-烯基乙酮 (30%)。

<sup>13</sup>C-NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 24.18 (t), 25.79 (t), 27.87 (q), 27.99 (t), 28.16 (t), 30.53 (t), 51.58 (d, C(1)), 129.65 (d), 130.53 (d), 212.28 (s).

MS (EI): 152 (1), 137 (7), 134 (30), 119 (14), 109 (27), 105 (7), 94 (14), 79 (34), 67 (77), 55 (28), 43 (100), 39 (31).

香气描述：绿叶香，金钟柏油，艾蒿香，水果香。

#### 实施例 6: 1-环辛-2-烯基乙醇和 1-环辛-2-烯基乙酮

在 -50 °C 下, 将 3-溴-环辛烯 (4.2 g, 22 mmol; 通过将环辛烯与 N-溴琥珀酰亚胺反应制得) 和异丙氧化钛 (IV) (7.2 ml, 24 mmol, 1.1 当量) 在二乙醚 (100 ml) 中的溶液用异丙基氯化镁在二乙醚 (49 mmol, 2.2 当量) 中的 2M 溶液处理。将所得的混合物在 -50 °C 下搅拌 1.5 h, 用乙醛 (1 ml, 18 mmol, 0.8 当量) 处理, 在 -40 °C 下搅拌 1 h, 并且用 2M HCl 水溶液处理。在用 MTBE 萃取 (2 x 100ml) 之后, 将有机相用水 (2 x 200ml) 和 NaCl 水溶液 (200 ml) 洗涤, 并且干燥 (MgSO<sub>4</sub>), 将粗产物 (4.4g) 通过闪蒸色谱法纯化 (己烷/MTBE 6: 1), 得到 0.7g 1-环辛-2-烯基乙醇 (26%)。

<sup>13</sup>C-NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.27 (q), 25.51 (t), 26.64 (t), 26.82 (t), 29.38 (t), 31.78 (t), 43.83 (d), 71.44 (d, CHOH), 130.43 (d), 130.54 (d). MS (EI): 154 (1), 136 (1), 121 (2), 110 (48), 95 (25), 82 (100), 67 (93), 54 (35), 45 (65), 41 (43).

香气描述：青香，土香，水果香，清新

在 0°C 下，将 1-环辛-2-烯基乙醇 (1.4 g, 9mmol) 的二氯甲烷 (20 ml) 溶液添加至在二氯甲烷 (30 ml) 中的氯铬酸吡啶鎓 (2.35 g, 11mmol) 中。将所得的混合物在 20 °C 下搅拌 3.5 h 并且通过 Celte® 过滤。将滤液浓缩并且将粗产物通过闪蒸色谱法纯化 (己烷/Et<sub>2</sub>O 6: 1)，得到 0.7g 1-环辛-2-烯基乙酮 (55%)。

<sup>13</sup>C-NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.20 (t), 26.41 (t), 26.58 (t), 28.73 (q), 29.14 (t), 31.77 (t), 50.38 (d), 127.40 (d), 131.83 (d), 210.52 (s, CO). MS (EI): 152 (14), 137 (4), 134 (5), 124 (3), 110 (4), 109 (31), 95 (18), 94 (10), 81 (20), 79 (21), 67 (98), 55 (29), 43 (100), 39 (22).

香气描述：青香，金钟柏油香，苦艾香，水果香。

#### 实施例 7: 1-环辛-1-烯基乙酮

在 35 °C 下，将乙炔化锂-乙二胺 (50g, 0.49 mol) 的 THF (500ml) 溶液用环辛酮 (51.4 g, 0.41 mol) 的 THF (100ml) 溶液缓慢处理 (反应温度 ≤ 35 °C)。将所得的混合物在 20 °C 下搅拌 4 h, 45 °C 下搅拌 15h, 冷却至 5°C, 用饱和 NH<sub>4</sub>Cl 水溶液 (250 ml) 处理并且用 3M 含水 HCl 洗涤。在用 Et<sub>2</sub>O 萃取之后，将有机相用水、饱和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液洗涤，干燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)，并且浓缩，得到 1-乙炔基环辛醇 (66.6 g)。将粗 1-乙炔基环辛醇 (65g) 的甲酸 (130 ml) 溶液在 80 °C 下加热 2.5 h。将所得的混合物在 Et<sub>2</sub>O 中提取并且顺序用水、5M NaOH、水、饱和 NH<sub>4</sub>Cl 水溶液洗涤，干燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)，并且浓缩，得到 56g 粗产物。将级分 (8 g) 通过闪蒸色谱法纯化 (己烷/Et<sub>2</sub>O 95: 5 → 9: 1)，得到 4.1g 1-环辛-2-烯基乙酮。

MS (EI): 152 (43), 137 (31), 123 (15), 109 (48), 81 (21), 67 (67), 55 (23), 43 (100).

香气描述：水果香，甜味，茴香香，薄荷香，萜品醇香，樟脑香。

### 实施例 8：1-环辛基丙酮

室温下将 1-环辛-3-烯基丙-1-酮 (1.5 g, 9mmol) 的乙醇 (20 ml) 溶液用 10% 披钯木炭 (palladium on charcoal, 0.09g) 处理并且将所得的悬浮液在 20 巴的条件下氢化 40 min。通过 Celite® 过滤并且真空浓缩后，将粗产物通过闪蒸色谱法纯化 (己烷/Et<sub>2</sub>O 19: 1)，得到 0.78g 1-环辛基丙酮 (52%)。

<sup>13</sup>C-NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.06 (q), 25.54 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 26.28 (t), 26.60 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 28.16 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 33.95 (t), 50.47 (d), 215.15 (s, CO). MS (EI): 168 (3), 139 (17), 111 (47), 69 (100), 55 (55), 41 (45), 29 (34).

香气描述：水果香，青香。

### 实施例 9：1-环辛基乙酮

按照实施例 8 的合成过程，由 1-环辛-3-烯基乙酮获得，得率 49%。沸点 154 °C/120 毫巴。

<sup>13</sup>C-NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.47 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 26.24 (t), 26.60 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 27.94 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 28.01 (q), 51.54 (d). MS (EI): 154 (4), 139 (3), 125 (6), 111 (18), 96 (19), 81 (10), 69 (100), 55 (58), 43 (66), 39 (19).

香气描述：乡土香，樟脑香，艾蒿香，类似侧柏酮香，土香，木香。

### 实施例 10：1-环辛基-2-甲基丙酮

室温下将 1-环辛-3-烯基-2-甲基丙酮 (5.0 g, 28mmol) 的乙醇 (50ml) 溶液用 10% 披钯木炭 (0.2g) 处理并且将所得的悬浮液在 20 巴的条件下氢化 60 min。通过 Celite® 过滤并且真空浓缩后，将粗产物通过闪蒸色谱法纯化 (己烷/Et<sub>2</sub>O 19: 1)，得到 0.9g 1-环辛基-2-甲基丙酮 (43%)。

<sup>13</sup>C-NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 18.59 (q, 2 Me), 25.56 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 26.34 (t), 26.55 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 28.30 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 39.28 (d), 48.71 (d), 218.26 (s, CO). MS (EI): 182 (5), 167 (1), 153 (1), 139 (16), 111 (66), 69 (100), 55 (41), 43 (39), 41 (39).

香气描述：花香，水果香，香脂香。

实施例 11: 1-环辛基-2-甲基丙醇

室温下将硼氢化钠 (0.29 g, 8mmol) 在甲醇 (30 ml) 中的悬浮液用 1-环辛基-2-甲基丙酮 (2.0 g, 11mmol) 的甲醇 (20 ml) 溶液处理。将所得的混合物在 20 °C 下搅拌 20 h, 倾在 2 M 含水 HCl (50 ml) 上并且用 MTBE 萃取 (2 x 80ml)。将有机相用水 (100 ml)、饱和 NaCl 水溶液 (100 ml) 洗涤, 并且干燥 (MgSO<sub>4</sub>)。将粗产物通过闪蒸色谱法纯化 (己烷/Et<sub>2</sub>O 7: 1), 得到 1.7g 1-环辛基-2-甲基丙醇 (81 %)。

<sup>13</sup>C-NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 17.41 (q), 19.93 (q), 25.68 (t), 26.25 (t), 26.34 (t), 26.68 (t), 26.77 (t), 27.03 (t), 30.32 (d), 31.12 (t), 39.25 (d), 82.35 (d). MS (EI): 183 (1), 166 (1), 141 (14), 123 (33), 110 (11), 95 (12), 81 (59), 73 (100), 69 (31), 55 (63), 41 (41).

香气描述: 花香, 木香, 玫瑰香, 水果香。

实施例 12: 用于肥皂的芳香组合物:

化合物/成分	重量份 1/1000
Civette GIVCO 208*	1
乙基香兰素	1
顺式-茉莉酮	1
Castoreum GIVCO 116*	2
Galbanum GIVCO 121*	2
C11 醛 十一烷醛	3
女贞醛 (Cyclal C)	3
巴拉圭橙叶精油	3
异丁基 Quinoleine (10%, 于 DPG 中)	3
合成橡苔 (Evernyl)	4
邻氨基苯甲酸二甲酯	4
奇花酮 (Givescone)	5
二甲基辛烯酮	6
Labienoxime (1%/CQS)	6

红桔酯 (Tangerinol)	6
Sandalwood GIVCO 203*	6
花青醛 (Florhydral)	7
戊基甘醇酸烯丙酯	8
迷迭香 (Romarin) 精油	8
Velione	10
香豆素	10
Okoumal	10
环十五内酯	10
甲酸八氧萘酯	15
Isoaldeine 95	15
Gaiacwood 精油	20
加利福尼亚柠檬精油	20
绿叶刺蕊草精油	20
水杨酸戊酯	20
乙酸苜酯	30
Geranodyle	35
香茅醇	40
Lavandin Grosso 精油	50
$\alpha$ -己基肉桂醛	80
二氢月桂烯醇	130
Bergamote GIVCO 104*	200
双丙二醇	203
式 I 化合物	3
	1000

\*香料成分索引 2002. Givaudan S. A.

A) 向芳香组合物中添加 1-环辛-3-烯基乙酮显著地增加了整个芳香剂的扩散性,使肥皂具备较好的香基覆盖性。1-环辛-3-烯基乙酮



在艾蒿油香的范围内增加了精致的乡土香感觉，使其带有臭氧般的、黄瓜底香。它还赋予了更多份量的木香协香。

B) 向芳香组合物添加 1-环辛-3-烯基乙酮、1-环辛-3-烯基乙酮和 1-环辛-3-烯基乙酮的约 60: 30: 10 重量份的混合物，在 armoise 油/苦艾香的范围内带来了较低的甜味和较多的清新、乡土香感觉，相比实施例 B 具有类似的强度和增强的扩散性。