



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102573767 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 26

(21) 申请号 201080041627. 1

A61K 8/40 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 17

C07C 47/11 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 47/225 (2006. 01)

0956422 2009. 09. 18 FR

C07C 255/07 (2006. 01)

C11B 9/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 253/30 (2006. 01)

2012. 03. 19

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

US 4477683 , 1984. 10. 16, 说明书第 1 栏
9-60 行, 第 2 栏 2-4 行 .

PCT/IB2010/054213 2010. 09. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

US 5073538 , 1991. 12. 17, 全文 .

W02011/033479 FR 2011. 03. 24

US 3931143 , 1976. 01. 06, 全文 .

(73) 专利权人 玛奈·菲尔萨公司

审查员 王心灵

地址 法国卢普河

(72) 发明人 A·穆拉托雷 J-J·沙诺

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟 周玉梅

(51) Int. Cl.

C07C 255/03 (2006. 01)

A61K 8/33 (2006. 01)

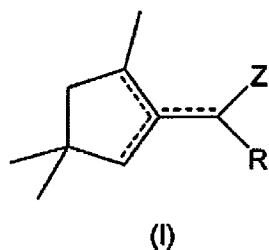
权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

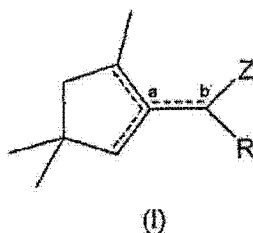
来自异佛尔酮的新型醛和腈及其在香料中的
用途

(57) 摘要

本发明涉及来自异佛尔酮的新型醛和腈，
其具有通式 (I) 且具有特殊的芳香 (式 I) (I)，
本发明还涉及所述化合物在香料中的用途。



1. 一种式 (I) 的化合物：



其中：

R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团；

Z 为 CN 或 CHO 基团；和

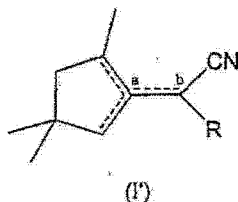
存在由虚线表示的键中的至多一个；

条件是：

如果 Z 为 CHO 基团并且存在由虚线表示的键中的一个，则 R 不为氢原子，和

如果存在由虚线表示的、碳 Ca 和 Cb 之间的键，则 R 不为 $=CH_2$ 基团。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物，其具有通式 (I')：



其中：

R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团；和

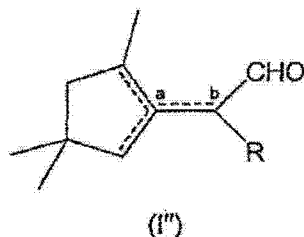
存在由虚线表示的键中的至多一个；

条件是：

如果存在由虚线表示的、碳 Ca 和 Cb 之间的键，则 R 不为 $=CH_2$ 基团。

3. 根据权利要求 2 所述的化合物，其中 R 为氢原子或甲基或 $=CH_2$ 基团。

4. 根据权利要求 1 所述的化合物，其具有通式 (I'')：



其中：

R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团；和

存在由虚线表示的键中的至多一个；

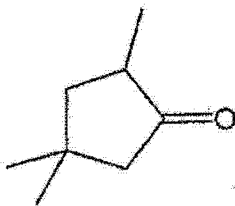
条件是：

如果存在由虚线表示的键中的一个，则 R 不为氢原子，和

如果存在由虚线表示的、碳 Ca 和 Cb 之间的键，则 R 不为 $=CH_2$ 基团。

5. 根据权利要求 4 所述的化合物，其中 R 为氢原子或甲基或 $=CH_2$ 基团。

6. 一种制备根据权利要求1所述的式(I)化合物的方法,其特征在于,所述方法包括将式(A)化合物与化学式为 $\text{RCH}(\text{CN})\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 的二乙基膦酰基烷基乙腈反应的步骤:



(A)

其中 R 为氢原子、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 链烯基;或者

将式(A)化合物与化学式为 $\text{NCCH}_2\text{COOR}'$ 的腈基乙酸烷基酯反应的步骤,其中 R' 为 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基。

7. 根据权利要求1至5任一项所述的化合物作为芳香剂或芳香化合物的用途。

8. 根据权利要求1至5任一项所述的化合物作为气味遮盖剂的用途。

9. 根据权利要求7和8任一项所述的用途,其中根据权利要求1至5任一项所述的化合物与至少一种其他赋予芳香或赋予香味的成分和/或至少一种溶剂和/或至少一种助剂相结合。

10. 一种赋予香味的组合物,其特征在于,该组合物包含如权利要求1至5任一项所述的化合物。

来自异佛尔酮的新型醛和腈及其在香料中的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及源于异佛尔酮的表现出特殊芳香的新型醛和腈,还涉及这些化合物在香料中的用途。

背景技术

[0002] 本文所用的术语“香料”不仅指该术语的常规意义上的香料,而且指其中产品的气味是重要的其他领域。可涉及到在该术语的常规意义上的香料组合物,如香基、香料浓缩物、古龙水、花露水、香水以及类似的产品;可涉及局部用组合物,特别是化妆品,如用于面部和身体的乳霜、爽身粉、发油、洗发水、护发素、浴盐和浴油、淋浴或沐浴露、香皂、用于人体的止汗剂和除臭剂、剃须香液和剃须膏、肥皂、乳霜、牙膏、漱口水、润发油以及类似的产品;还涉及清洁产品,如柔顺剂、清净剂、洗衣粉、空气清新剂以及类似的产品。

[0003] 本文中的术语“芳香”、“芳香的”和“芬芳的”可互换地用于指令人愉悦地刺激嗅觉的任何器官感觉化合物。

[0004] 术语“遮盖”或“进行遮盖”理解为意指降低或消除由产品的组成中带有的一种或多种分子引起的对令人不快的气味或令人不快的味道的感知。

[0005] 针对其有利的嗅觉性能,文献中描述了大量的环戊烷类衍生物(特别是包含龙脑烯主链或环戊酮的化合物)。例如,专利申请 US 5 073538、EP 0 146 859 和 US 4 477 683 以及 Bruns 等人(Bruns K 和 Weber U.;Development in Food Science,1998,18(F&F),767-776)描述了 2,4,4-三甲基环戊烷衍生物,其中的一些引起香料业关注。然而,仅有极少的衍生于 2,4,4-三甲基环戊烷的腈类和醛类化合物已在文献中描述(US 3 931 143、US 4 477 683 以及 Wheeler O.H. 和 De Rodriguez E.G.;J.Org.Chem.,1964,29(3),718-721),而且这些描述中没有一个对它们的嗅觉性能进行报道。

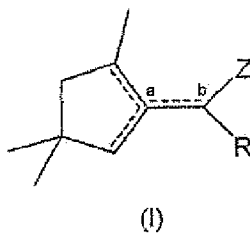
[0006] 通常,香料业对新型的芬芳分子具有不变的需求,从而拓宽提供给调香师以进行创作的基本香型。另外,这种需求正越来越强,因为香料业已不得不面对越来越严格的国际法则,还要面对环境保护意识以及消费者提高的期望。因此,本发明的目的在于提供新型的芳香剂和/或芬芳化合物。

发明内容

[0007] 本发明涉及源于异佛尔酮的新型的醛和腈。这些化合物所具有的优势在于可通过可靠而便宜的制备过程得到。

[0008] 因此,本发明的主题是以下通式(I)的化合物:

[0009]



[0010] 其中：

[0011] R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团；

[0012] Z 为 CN 或 CHO 基团；和

[0013] 存在由虚线表示的键中的至多一个；

[0014] 条件是：

[0015] 如果 Z 为 CHO 基团并且存在由虚线表示的键中的一个，则 R 不为氢原子，和

[0016] 如果存在由虚线表示的、碳 Ca 和 Cb 之间的键，则 R 不为 $=CH_2$ 基团。

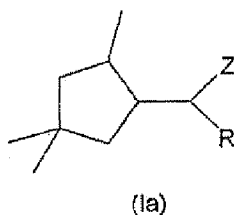
[0017] 在本发明的语义中，术语“ C_1-C_6 烷基”理解为意指衍生于饱和、线性或支化的碳基链的任何单价基，该碳基链包含 1 至 6 个碳原子，特别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基基团。优选的烷基为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和正戊基。

[0018] 在本发明的语义中，术语“ C_2-C_6 链烯基”理解为意指衍生于线性或支化的碳基链的任何单价基，该碳基链包含 2 至 6 个碳原子并且包含至少一个双键，特别是乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、叔丁烯基、正戊烯基和正己烯基基团。优选的链烯基为乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、异丁烯基和正戊烯基。

[0019] 本发明的另一主题是式 (I) 的立体异构体（特别是式 (I) 的非对映立体异构体）以及这些异构体以所有比例的混合物。

[0020] 特别地，本发明涉及通式 (Ia) 的化合物：

[0021]



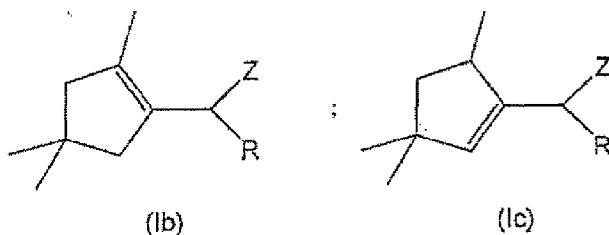
[0022] 其中：

[0023] R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团；

[0024] Z 为 CN 或 CHO 基团；

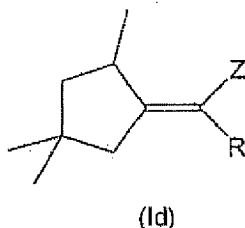
[0025] 本发明涉及通式 (Ib) 和 (Ic) 的化合物：

[0026]

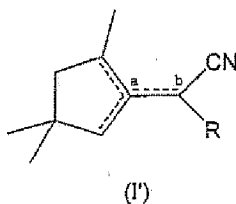


[0027] 其中：

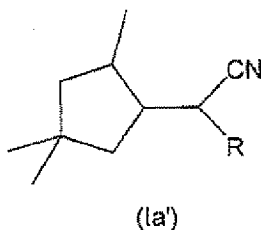
- [0028] R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团；
 [0029] Z 为 CN 或 CHO 基团；且
 [0030] 条件是，如果 Z 为 CHO 基团，则 R 不为氢原子；
 [0031] 本发明涉及式 (Ib) 和 (Ic) 的那些化合物，还涉及通式 (Id) 的化合物；
 [0032]



- [0033] 其中：
 [0034] R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基或 C_2-C_6 链烯基；
 [0035] Z 为 CN 或 CHO 基团；且
 [0036] 条件是，如果 Z 为 CHO 基团，则 R 不为氢原子。
 [0037] 在第一具体实施方案中，本发明涉及通式 (I') 的化合物：
 [0038]

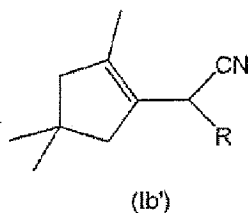


- [0039] 其中：
 [0040] R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团；优选地，R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基或 $=CH_2$ 基团；更优选地，R 为氢原子或甲基、乙基、正丙基、异丙基或 $=CH_2$ 基团；还更加优选地，R 为氢原子或甲基或 $=CH_2$ 基团；和
 [0041] 存在由虚线表示的键中的至多一个；
 [0042] 条件是，如果存在由虚线表示的、碳 Ca 和 Cb 之间的键，则 R 不为 $=CH_2$ 基团。
 [0043] 特别有利的式 (I') 化合物为表 1 中所示的化合物 (1) 至 (6)。
 [0044] 此具体实施方案的第一可选形式涉及式 (Ia') 的化合物：
 [0045]



- [0046] 其中：
 [0047] R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团；优选地，R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基或 $=CH_2$ 基团；更优选地，R 为氢原子或甲基、乙基、正丙基、异丙基或 $=CH_2$ 基团；还更加优选地，R 为氢原子或甲基或 $=CH_2$ 基团。
 [0048] 第二可选形式涉及式 (Ib') 的化合物：

[0049]

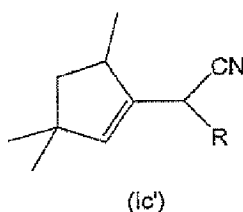


[0050] 其中：

[0051] R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团；优选地，R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基或 $=CH_2$ 基团；更优选地，R 为氢原子或甲基、乙基、正丙基、异丙基或 $=CH_2$ 基团；还更加优选地，R 为氢原子或甲基或 $=CH_2$ 基团。

[0052] 此具体实施方案的第三可选形式涉及式 (Ic') 的化合物：

[0053]

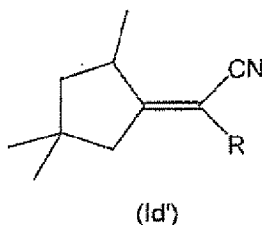


[0054] 其中：

[0055] R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团；优选地，R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基或 $=CH_2$ 基团；更优选地，R 为氢原子或甲基、乙基、正丙基、异丙基或 $=CH_2$ 基团；还更加优选地，R 为氢原子或甲基或 $=CH_2$ 基团。

[0056] 最后，此具体实施方案的最后一种可选形式涉及式 (Id') 的化合物：

[0057]

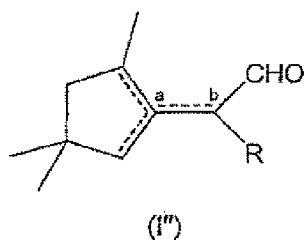


[0058] 其中：

[0059] R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基或 C_2-C_6 链烯基；优选地，R 为氢原子或 C_1-C_6 烷基；更优选地，R 为氢原子或甲基、乙基、正丙基或异丙基；还更加优选地，R 为氢原子或甲基。

[0060] 在第二具体实施方案中，本发明的目标还在于通式 (I'') 的化合物：

[0061]



[0062] 其中：

[0063] R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团；优选地，R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基

基或 $=CH_2$ 基团 ; 更优选地, R 为氢原子或甲基、乙基、正丙基、异丙基或 $=CH_2$ 基团 ; 还更加优选地, R 为氢原子或甲基或 $=CH_2$ 基团 ; 和

[0064] 存在由虚线表示的键中的至多一个 ;

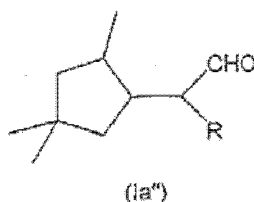
[0065] 条件是, 如果存在由虚线表示的键中的一个, 则 R 不为氢原子, 和

[0066] 如果存在由虚线表示的、碳 Ca 和 Cb 之间的键, 则 R 不为 $=CH_2$ 基团。

[0067] 特别有利的式 (I'') 化合物为表 1 中所示的化合物 (7) 至 (9)。

[0068] 此具体实施方案的第一可选形式涉及式 (Ia'') 的化合物 :

[0069]

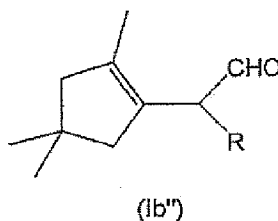


[0070] 其中 :

[0071] R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团 ; 优选地, R 为氢原子、 C_1-C_6 烷基或 $=CH_2$ 基团 ; 更优选地, R 为氢原子或甲基、乙基、正丙基、异丙基或 $=CH_2$ 基团 ; 还更加优选地, R 为氢原子或甲基或 $=CH_2$ 基团。

[0072] 第二可选形式涉及式 (Ib'') 的化合物 :

[0073]

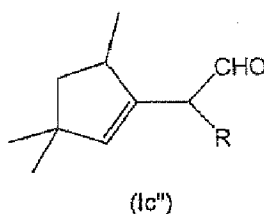


[0074] 其中 :

[0075] R 为 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团 ; 优选地, R 为 C_1-C_6 烷基或 $=CH_2$ 基团 ; 更优选地, R 为甲基、乙基、正丙基、异丙基或 $=CH_2$ 基团 ; 还更加优选地, R 为甲基或 $=CH_2$ 基团。

[0076] 此具体实施方案的第三可选形式还涉及式 (Ic'') 的化合物 :

[0077]

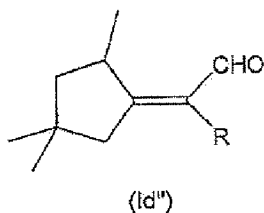


[0078] 其中 :

[0079] R 为 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 $=CH_2$ 基团 ; 优选地, R 为 C_1-C_6 烷基或 $=CH_2$ 基团 ; 更优选地, R 为甲基、乙基、正丙基、异丙基或 $=CH_2$ 基团 ; 还更加优选地, R 为甲基或 $=CH_2$ 基团。

[0080] 最后, 此具体实施方案的最后一种可选形式涉及式 (Id'') 的化合物 :

[0081]



[0082] 其中：

[0083] R 为 C_1-C_6 烷基或 C_2-C_6 链烯基；优选地，R 为 C_1-C_6 烷基；更优选地，R 为甲基、乙基、正丙基或异丙基；还更加优选地，R 为甲基基团。

[0084] 更具体地，本发明涉及表 1 中所示的式 (I) 化合物。

[0085] 表 1

[0086]

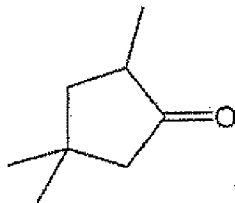
化合物	结构式	化合物	结构式
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	
9			

[0087] 本发明包括式 (I) 化合物的所有对映异构体和非对映异构体（单一的异构体或混合物）。在式 (I) 化合物的结构中，对称中心的存在使得每种式 (I) 化合物都存在对映异构形式。本发明包括由通式 (I) 表示的作为可变比例的对映异构体混合物形式的化合物，特别是外消旋混合物。本发明还包括仅作为一种对映异构体形式的式 (I) 化合物。通过本领域技术人员公知的方法来进行对映异构体混合物的制备或者进行纯净形式的制备，例如通过使用旋光富集或旋光纯的起始材料。

[0088] 式 (I) 化合物所具有的优势在于可通过可靠而便宜的制备过程得到。由此, 式 (I) 化合物可从异佛尔酮得到。

[0089] 本发明还涉及制备式 (I) 化合物的方法, 该方法包括将式 (A) 化合物与化学式为 $\text{RCH}(\text{CN})\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 的二乙基膦酰基烷基乙腈反应的步骤:

[0090]



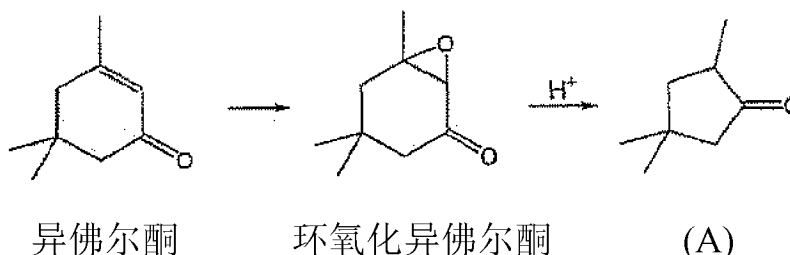
(A)

[0091] 其中 R 为氢原子、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 链烯基; 优选地, R 为氢原子或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基; 更优选地, R 为氢原子或甲基、乙基、正丙基或异丙基; 还更加优选地, R 为氢原子或甲基; 或者

[0092] 将式 (A) 化合物与化学式为 $\text{NCCH}_2\text{COOR}'$ 的腈基乙酸烷基酯反应的步骤, 其中 R' 为 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 的烷基; 优选地, R' 为甲基。

[0093] 在第一步骤中, 通过 Weitz-Scheffer 环氧化作用, 由异佛尔酮获得环氧化异佛尔酮。该环氧化异佛尔酮在酸性介质中的重排得到 2,4,4-三甲基环戊酮 (A)。

[0094]



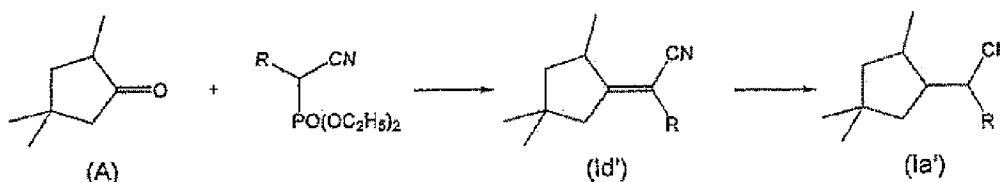
异佛尔酮

环氧化异佛尔酮

(A)

[0095] 在第一具体实施方案中, 根据图示 1 获得式 (Ia') 化合物和式 (Id') 化合物:

[0096]



(A)

(Id')

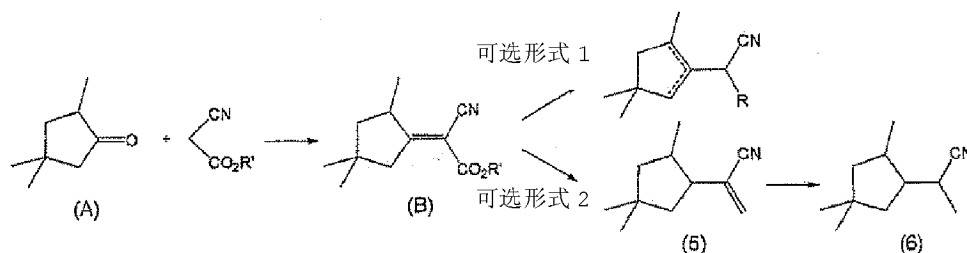
(Ia')

[0097] 图示 1

[0098] 化学式为 $\text{RCH}(\text{CN})\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 的二乙基膦酰基烷基乙腈 (R 如上限定) 对式 (A) 的环戊酮的作用得到式 (Id') 化合物。此反应有利地在碱的存在下进行, 该碱为例如溶于非极性溶剂 (如四氢呋喃) 中的有机锂碱, 该有机锂碱优选丁基锂 (BuLi)。式 (Idf) 化合物的氢化使得有可能获得其中的 R 不可能为 $=\text{CH}_2$ 的式 (Ia') 化合物。该氢化过程在本领域技术人员公知的条件下进行, 例如在氢气氛下的高压反应釜中、在负载 5% 钯的活性碳催化剂存在下进行。

[0099] 在第二具体实施方案中, 根据图示 2 获得式 (Ib') 和式 (Ic') 化合物以及化合物 (5) 和 (6)。

[0100]



[0101] 图示 2

[0102] 在第一步骤中,式(A)的环戊酮与化学式为 $\text{NCCH}_2\text{COO R}'$ 的腈基乙酸烷基酯缩合,其中 R' 为 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基基团(优选甲基)以得到式(B)化合物。该缩合过程例如在乙酸(AcOH)和乙酸铵(AcONH_4)存在下、在非极性非质子溶剂(如环己烷)中、在回流温度下进行。

[0103] 在第一可选形式中,化合物(B)随后被送至脱羧过程,任选地继以氢化过程和/或烷基化过程,以得到式(Ia')、(Ib')或(Ic')化合物。该脱羧过程有利地在碱金属卤化物(如氯化锂)存在下、在极性溶剂(如N-甲基吡咯烷酮)中进行。该氢化过程在本领域技术人员公知的条件下进行,例如在氢气氛下的高压反应釜中、在负载5%钯的活性碳催化剂存在下进行。该烷基化过程可使用烷基化剂和碱来进行,该烷基化剂选自烷基溴、烷基碘或烷基氯,该碱例如二异丙基酰胺锂或叔丁醇钾。用于此反应的合适溶剂可为非极性溶剂(如四氢呋喃)或极性非质子溶剂(如二甲基甲酰胺)。

[0104] 在第二可选形式中,式(B)化合物的还原(继以脱氢过程和任选的氢化过程)使得有可能获得化合物(5)和(6)。该还原过程有利地使用氢化物(如 NaBH_4)来进行。该氢化过程在本领域技术人员公知的条件下进行,例如在氢气氛下的高压反应釜中、在负载5%钯的活性碳催化剂存在下进行。

[0105] 通常,通过对相应的式(I')化合物的腈官能团进行可控的还原以得到醛官能团,从而获得式(I'')化合物。例如,此还原过程可在二异丁基氢化铝(Dibal)存在下、在非极性溶剂(如甲苯)中进行。

[0106] 式(I)化合物由于其芬芳性而在香料中具有广泛的用途,特别是(但并不暗指限于)在化妆品和清洁产品中的用途。

[0107] 因此,本发明的另一主题是根据本发明的至少一种式(I)化合物作为芳香剂或芳香化合物、作为芬芳遮盖剂或者作为芬芳中和剂的用途,其中该式(I)化合物单独使用或者作为与本领域技术人员公知的一种或多种其他芬芳化合物的混合物使用,本领域技术人员能够根据所需要的效果来选择该一种或多种其他芬芳化合物。该额外的一种或多种芬芳剂可为式(I)化合物或者本领域技术人员公知的其他芬芳剂。

[0108] 由于同样的原因,本发明还涉及使基础产品具有香味的方法,该方法包括将本发明的化合物加入所述基础产品。本发明的化合物可单独加入,或者作为与本领域技术人员公知的一种或多种其他芬芳化合物的混合物加入,本领域技术人员能够根据所需要的效果来选择该一种或多种其他芬芳化合物。该额外的一种或多种芬芳剂可为式(I)化合物或本领域技术人员公知的其他芬芳剂。所述基础产品特别地可为香料组合物,特别是香基或香料浓缩物、古龙水、花露水或香水;可为化妆品组合物,特别是用于面部或身体的乳霜、爽身粉、用于头发或身体的油、洗发水、护发素、浴盐、浴油、淋浴露、沐浴露、香皂、用于人体的止

汗剂、用于人体的除臭剂、剃须香液或剃须膏、剃须皂、乳霜、牙膏、漱口水或润发油；或者可为清洁产品，特别是柔顺剂、清净剂、洗衣粉或空气清新剂。

[0109] 本发明的另一主题是包含基础产品和有效量的根据本发明的一种或多种式 (I) 化合物的组合物。

[0110] 该组合物可为本身芬芳的组合物，或者其中该芬芳剂用于遮盖或中和某种气味的组合物。

[0111] 根据预想的组合物以及由此预想的用途，本领域技术人员将容易地确定该基础产品，该基础产品的常规组分（如一种或多种溶剂和 / 或一种或多种助剂）是公知的。

[0112] 根据本发明的该式 (I) 化合物掺入该组合物时的有效量将随着该组合物的性质、所需要的芬芳效果以及可能存在的其他芬芳化合物或非芬芳化合物的性质而改变，并且可由本领域技术人员容易地确定，已知该有效量可在 0.1 至 99 重量%的极宽范围内变化，特别地可在 0.1 至 50 重量%范围内变化，尤其是在 0.1 至 30 重量%范围内变化。

[0113] 根据本发明的式 (I) 化合物可按原样使用，或者可被掺入惰性载体材料或载体材料中，或者结合于惰性载体材料或载体材料上，该载体材料可包含制成后的该组合物的其他活性成分。可采用范围广泛的载体材料，该载体材料包括例如极性溶剂、油、脂肪、细磨的固体、环糊精、麦芽糖糊精、树胶、树脂以及已知用于这类组合物的任何其他载体材料。

[0114] 因此，本发明的另一主题是式 (I) 化合物在如上所述的应用中制备芬芳组合物或制备芬芳制品中的用途，特别是在香料、化妆品中的用途（例如用于洗发水或香皂）以及在清洁产品中的用途（如柔顺剂或洗衣粉）。

[0115] 本发明特别地涉及香料组合物，尤其是芳香基或芳香浓缩物、古龙水、花露水或香水，该香料化合物包含至少一种式 (I) 化合物或者包含组合物，该组合物包含至少一种式 (I) 化合物。

[0116] 本发明还特别地涉及化妆品组合物，特别是用于面部和身体的乳霜、爽身粉、用于头发或身体的油、洗发水、护发素、浴盐、浴油、淋浴露、沐浴露、香皂、用于人体的止汗剂、用于人体的除臭剂、剃须香液和剃须膏、剃须皂、乳霜、牙膏、漱口水或润发油，该化妆品组合物包含至少一种式 (I) 化合物或者包含至少一种组合物，该组合物包含至少一种式 (I) 化合物。本发明的另一主题是预防性或非预防性的美容处理或护理方法，该美容处理或护理方法采用至少一种式 (I) 化合物，或者采用至少一种包含至少一种式 (I) 化合物的组合物。

[0117] 本发明还涉及清洁产品，特别是柔顺剂、清净剂、洗衣粉或空气清新剂，该清洁产品包含至少一种式 (I) 化合物或者包含至少一种组合物，该组合物包含至少一种式 (I) 化合物。

[0118] 单独地或结合地，根据本发明的化合物可按原样使用，或者可被掺入惰性载体材料或载体材料中，或者结合于惰性载体材料或载体材料上，该载体材料可包含制成后的该组合物的其他活性成分。可采用范围广泛的载体材料，该载体材料包括例如极性溶剂、油、脂肪、细磨的固体、环糊精、麦芽糖糊精、树胶、树脂以及已知用于这类组合物的任何其他载体材料。

具体实施方式

[0119] 以下实施例进一步举例说明各种用于制备根据本发明的新型化合物的方法，并说

明它们的用途和它们的优势。这些实施例仅为举例说明的目的而呈现,不可视作对本发明的限制。

[0120] 实施例 1:2-(2,4,4-三甲基-1-环戊烯)乙腈(1)和2-(3,3,5-三甲基-1-环戊烯)乙腈(2)的制备

[0121] 在圆底烧瓶中,将环戊酮 A、1.5 倍当量的腈基乙酸甲酯、1 倍当量的乙酸和 10 摩尔%的乙酸铵溶于环己烷中。使用 Dean-Stark 类型的装置,使该反应介质回流,从而将生成的水去除。回流过夜后,A 充分转化(>90%),此时允许该反应介质回到环境温度。用碳酸氢钠溶液进行洗涤,随后用氯化钠水溶液进行洗涤。经过硫酸镁干燥后,通过滤纸过滤并将溶剂蒸发,在减压下精馏粗产物 B。

[0122] 沸点=80°C/0.3 托

[0123] 在圆底烧瓶中,将 2-腈基-2-(2,4,4-三甲基亚环戊基)乙酸甲酯 B 与 2 倍当量的氯化锂一同溶于 98:2 的 NMP(N-甲基吡咯烷酮)与水的混合物中。在 150°C 下搅拌该混合物。经过 3 小时后,将该反应介质冷却至环境温度,随后将其倒入 1%的 HCl 溶液。进行数分钟的搅拌,随后用 MTBE(甲基四丁基醚)进行两次提取。用碳酸氢钠溶液洗涤该结合的有机相,随后用氯化钠水溶液洗涤。经过硫酸镁干燥后,通过滤纸过滤并将溶剂蒸发,在减压下精馏粗产物。获得 70:30 的 2-(2,4,4-三甲基-1-环戊烯)乙腈和 2-(3,3,5-三甲基-1-环戊烯)乙腈的混合物。

[0124] 沸点=78-82°C/6 托

[0125] 嗅觉描述:辣、小茴香味、木材味、柠檬味、浓烈。

[0126] 主要的异构体:

[0127] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3): δ (ppm) 1.08(s, 6H)、1.63(s, 3H)、2.15(s, 2H)、2.25(s, 2H)、3.08(s, 2H)。

[0128] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3): δ (ppm) 17.43、19.82、30.07、30.19、50.99、53.84、121.95、136.53、136.54。

[0129] MS[e/m(%)]: 149(M^+ , 45)、135(10)、134(100)、109(43)、108(15)、107(27)、94(21)、93(66)、91(26)、79(22)、77(18)、67(16)、41(14)、39(13)。

[0130] 少量的异构体:

[0131] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3): δ (ppm) 1.02-1.04(m, 3H)、1.08(s, 6H)、1.10-1.20(m, 2H)、1.95-2.05(m, 1H)、3.01(s, 2H)、5.56(s, 1H)。

[0132] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3): δ (ppm) 14.40、18.22、28.52、36.70、40.77、48.92、118.08、134.15、139.95。

[0133] MS[e/m(%)]: 149(M^+ , 53)、148(22)、135(11)、134(94)、122(10)、120(12)、109(26)、108(35)、107(48)、106(22)、94(38)、93(48)、92(15)、91(27)、83(100)、80(19)、79(27)、77(23)、69(37)、67(21)、66(30)、65(22)、56(20)、55(33)、54(10)、53(15)、51(11)、43(10)、41(41)、39(31)。

[0134] IR(膜, 厘米 $^{-1}$): 759w、840w、931w、1070w、1159w、1241w、1315w、1364w、1415m、1446m、2249m、2837m、2866m、2954s。

[0135] 实施例 2:2-(2,4,4-三甲基亚环戊烯)乙腈(3)的制备

[0136] 在惰性气氛下,将 1.1 倍当量的二乙基膦酰基乙腈溶于 THF(四氢呋喃)中。在约

10℃下,向其中逐滴加入 1.1 倍当量的丁基锂在己烷中的溶液。接着在环境温度下将该混合物搅拌 1 小时,随后在约 10℃下逐滴加入 1 倍当量的环戊酮 A。在环境温度下将该反应介质搅拌数小时,随后将其倒入 10%的 HCl 溶液。用 MTBE 提取该含水相 3 次。用碳酸氢钠溶液洗涤该结合的有机相,随后用氯化钠水溶液洗涤。经过硫酸镁干燥后,通过滤纸过滤并将溶剂蒸发,在减压下精馏粗产品。获得 75 : 25 的 2-(2,4,4-三甲基环亚戊基)乙腈的反式和顺式异构体的混合物。

[0137] 沸点 = 85℃ /6 托

[0138] 嗅觉描述 :清新、柠檬味、柑橘味、鲜嫩、浓烈。

[0139] 主要的异构体 :

[0140] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 0.99(s, 3H)、1.12(s, 6H)、1.20-1.32(m, 2H)、1.72-1.95(m, 1H)、2.23-2.61(m, 1H)、2.76-2.82(m, 1H)、5.12(s, 1H)。

[0141] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 18.88、28.01、29.37、37.84、39.22、48.59、49.41、91.17、117.93、178.84。

[0142] MS[e/m(%)] : 149(M^+ , 47)、148(21)、135(11)、134(90)、122(11)、120(12)、109(22)、108(34)、107(42)、106(18)、95(10)、94(35)、93(49)、92(15)、91(22)、84(10)、83(100)、81(15)、80(19)、79(26)、78(10)、77(20)、69(33)、67(19)、66(29)、65(21)、56(22)、55(35)、53(15)、51(11)、43(10)、41(40)、39(30)。

[0143] 少量的异构体 :

[0144] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 0.89(s, 3H)、1.14(s, 6H)、1.20-1.32(m, 2H)、1.72-1.95(m, 1H)、2.23-2.61(m, 1H)、2.76-2.82(m, 1H)、5.24(s, 1H)。

[0145] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 19.93、27.24、28.88、38.06、38.58、49.63、50.18、91.50、117.93、178.84。

[0146] MS[e/m(%)] : 149(M^+ , 12)、135(10)、134(100)、109(17)、107(11)、94(20)、93(82)、91(21)、79(20)、77(14)、41(12)。

[0147] IR(膜, 厘米 $^{-1}$) : 770w、795w、809s、880w、996w、1268w、1320w、1369m、1387m、1420m、1463s、1637s、2216s、2870m、2956s。

[0148] 实施例 3 : 2-(2,4,4-三甲基亚环戊基)乙腈 (4) 的制备

[0149] 在 20 巴的氢气中,在 40℃下,将包含 1 倍当量的实施例 1 中获得的化合物 1 和化合物 2 的混合物在甲苯中的溶液以及 5 重量%的负载 5%钯的活性碳置于高压反应釜中。在反应末期,用氮气吹扫该高压反应釜,并通过 C 盐过滤该溶液。将滤液浓缩。通过蒸馏来纯化粗产物,该粗产物以比例为 70 : 30 的两种非对映异构体的形式获得。

[0150] 沸点 = 80℃ /6 托

[0151] 嗅觉描述 :鲜嫩、清新、激爽、浓烈。

[0152] 主要的异构体 :

[0153] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 0.92-1.08(m, 3H)、1.04(s, 6H)、1.15-1.42(m, 2H)、1.60-1.87(m, 3H)、2.23-2.44(m, 3H)。

[0154] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 18.82、21.33、31.54、37.09、39.94、43.66、47.86、50.59、119.42。

[0155] MS[e/m(%)] : 151(M^+ , 0.3)、136(39)、119(20)、111(21)、108(16)、96(13)、

95(100)、83(67)、82(26)、69(30)、67(18)、56(11)、55(25)、41(28)、39(14)。

[0156] 少量的异构体：

[0157] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 0.92-1.08 (m, 3H)、1.04 (s, 6H)、1.15-1.42 (m, 2H)、1.60-1.87 (m, 3H)、2.23-2.44 (m, 3H)。

[0158] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3) : ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 16.16、19.29、30.43、35.47、37.09、39.04、46.71、49.42、120.36。

[0159] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3) :

[0160] (ppm) 0.92-1.08 (m, 3H)、1.04 (s, 6H)、1.15-1.42 (m, 2H)、1.60-1.87 (m, 3H)、2.23-2.44 (m, 3H)。

[0161] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3) :

[0162] (ppm) 18.82、21.33、31.54、37.09、39.94、43.66、47.86、50.59、119.42。

[0163] MS [e/m (%)] : 151 (M^+ , 0.3)、136(39)、119(20)、111(21)、108(16)、96(13)、95(100)、83(67)、82(26)、69(30)、67(18)、56(11)、55(25)、41(28)、39(14)。

[0164] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3) :

[0165] (ppm) 0.92-1.08 (m, 3H)、1.04 (s, 6H)、1.15-1.42 (m, 2H)、1.60-1.87 (m, 3H)、2.23-2.44 (m, 3H)。

[0166] δ (ppm) 16.16、19.29、30.43、35.47、37.09、39.04、46.71、49.42、120.36。

[0167] MS [e/m (%)] : 151 (M^+ , 0.2)、136(25)、119(13)、111(29)、109(10)、108(20)、96(27)、95(100)、94(11)、84(16)、83(69)、82(31)、81(11)、69(52)、68(10)、67(20)、56(24)、55(29)、53(11)、41(34)、39(17)。

[0168] IR (膜, 厘米^{-1}) : 931w、1064w、1316w、1366m、1379m、14124、1463m、2246m、2866m、2930s、2952s。

[0169] 实施例 4 : 2-(2,4,4-三甲基亚环戊基)丙烯腈(5)的制备

[0170] 在 10℃ 下,在惰性气氛下,将 1.1 倍当量的硼氢化钠溶于乙醇中。向其中逐滴加入 2-腈基-2-(2,4,4-三甲基亚环戊基)乙酸甲酯 B。将该反应介质在环境温度下搅拌过夜,随后用丙酮中和。接着将其倒入 10% 的冷 HCl 溶液。用 MTBE 提取该含水相 2 次。用碳酸氢钠溶液洗涤该结合的有机相,随后用氯化钠水溶液洗涤。经过硫酸镁干燥后,通过滤纸过滤并将溶剂蒸发,以比例为 11 : 13 : 23 : 53 的四种非对映异构体的形式获得 3-羟基-2-(2,4,4-三甲基环戊基)丙腈。

[0171] 在 10℃ 下,在惰性气氛下,将 3-羟基-2-(2,4,4-三甲基环戊基)丙腈溶于二氯甲烷。向其中加入 2.2 倍当量的 DBU(二氮杂二环[5.4.0]-7-十一烯)和少量 DMAP(4-二甲氨基氨基吡啶)晶体,接着逐滴加入 1.2 倍当量的三氟乙酸酐。将该反应介质在环境温度下搅拌过夜,随后倒入水中。用二氯甲烷提取该含水相 1 次。用水清洗该结合的有机相。经过硫酸镁干燥后,通过滤纸过滤并将溶剂蒸发,在减压下蒸馏粗产物(以比例为 70 : 30 的两种非对映异构体的形式获得)。

[0172] 沸点 = 35℃ / 0.3 托

[0173] 嗅觉描述 : 鲜嫩、果味、桃皮味、蜂蜜味。

[0174] 主要的异构体 :

[0175] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 0.85 (d, $J = 7.2$ 赫兹, 3H)、0.96-1.06 (m, 6H)、

1. 10-1. 17 (m, 2H)、1. 64-1. 83 (m, 4H)、2. 17-2. 48 (m, 1H)、2. 55-2. 64 (m, 1H)。

[0176] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3): δ (ppm) 18. 94、31. 70、40. 84、42. 07、46. 98、48. 61、49. 20、50. 39、203. 41。

[0177] MS[e/m(%)]: 163(M^+ , 1)、148(21)、121(10)、120(12)、107(10)、106(40)、84(100)、83(15)、79(21)、77(13)、55(16)、41(21)、39(13)。

[0178] 少量的异构体:

[0179] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3): δ (ppm) 0. 85(d, $J = 7. 2$ 赫兹, 3H)、0. 96-1. 06 (m, 6H)、1. 10-1. 17 (m, 2H)、1. 64-1. 83 (m, 4H)、2. 17-2. 48 (m, 1H)、2. 55-2. 64 (m, 1H)。

[0180] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3): δ (ppm) 16. 94、30. 64、35. 64、36. 46、46. 12、48. 51、49. 67、50. 65、203. 41。

[0181] MS[e/m(%)]: 163(M^+ , 0. 4)、148(12)、106(29)、84(100)、79(17)、77(11)、69(46)、55(11)、41(18)、39(11)。

[0182] IR(膜, 厘米^{-1}): 841w、932s、1078w、1195w、1294w、1367m、1378m、1407w、1461m、1618m、2222m、2867m、2953s。

[0183] 实施例 5: 2-(2, 4, 4-三甲基亚环戊基)丙腈(6)的制备

[0184] 在 20 巴的氢气中, 在 40°C 下, 将包含 1 倍当量的 2-(2, 4, 4-三甲基环戊基)丙烯腈 5 在甲苯中的溶液以及 5 重量%的负载 5% 钯的活性碳置于高压反应釜中。在反应末期, 用氮气吹扫该高压反应釜, 并通过 C 盐过滤该溶液。将滤液浓缩。通过蒸馏来纯化粗产物, 该粗产物以比例为 8 : 18 : 22 : 52 的四种非对映异构体的形式获得。

[0185] 沸点 = 46°C / 0. 7 托

[0186] 嗅觉描述: 鲜嫩、质朴、艾蒿味、木材味。

[0187] 4 种重叠的异构体:

[0188] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3): δ (ppm) 0. 91-1. 03 (m, 6H)、1. 09-1. 11 (m, 3H)、1. 31-1. 92 (m, 2H)、1. 25-1. 39 (m, 3H)、1. 72-1. 74 (m, 1H)、2. 21-2. 43 (m, 1H)、2. 59-2. 84 (m, 1H)。

[0189] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3 , 主要异构体 (52 %)): δ (ppm) 16. 51、20. 91、28. 73、30. 88、30. 99、35. 95、38. 42、46. 23、49. 64、50. 78、123. 32。

[0190] MS[e/m(%)], 52 % 异构体: 165(M^+ , 1)、150(49)、133(32)、111(65)、109(10)、96(19)、95(100)、83(54)、81(14)、69(69)、67(14)、56(11)、55(43)、53(11)、41(32)、39(14)。

[0191] MS[e/m(%)], 22 % 异构体: 165(M^+ , 0. 4)、150(57)、133(26)、111(33)、96(14)、95(100)、83(68)、81(11)、69(47)、67(12)、55(34)、41(25)、39(12)。

[0192] MS[e/m(%)], 18 % 异构体: 165(M^+ , 0. 3)、150(31)、133(17)、122(11)、111(84)、110(17)、109(19)、96(19)、95(83)、94(11)、84(29)、83(54)、82(13)、81(15)、69(100)、67(17)、56(18)、55(49)、53(13)、41(40)、39(17)。

[0193] MS[e/m(%)], 8 % 异构体: 165(M^+ , 0. 1)、150(29)、133(19)、111(87)、110(16)、109(18)、96(15)、95(83)、94(14)、84(32)、83(56)、82(13)、81(17)、69(100)、67(15)、56(15)、55(49)、53(11)、41(38)、39(16)。

[0194] IR(膜, 厘米^{-1}): 979w、1103w、1197w、1319w、1366m、1381m、1461m、2238m、2867m、

2952s。

[0195] 实施例 6 :2-(2,4,4-三甲基环戊基)乙腈(7)的制备

[0196] 在 10℃下,在惰性气氛下,将 2-(2,4,4-三甲基环戊基)乙腈 4 溶于甲苯中。向其中逐滴加入 1.2 倍当量的 Dibal(二异丁基氢化铝)。在环境温度下将该反应介质搅拌数小时,随后将其倒入 20 : 40 : 40 的乙酸、水和冰的混合物。用甲苯提取该含水相 1 次。用碳酸氢钠溶液洗涤该结合的有机相,随后用氯化钠水溶液洗涤。经过硫酸镁干燥后,通过滤纸过滤并将溶剂蒸发,在减压下蒸馏粗产物(以比例为 70 : 30 的两种非对映异构体的形式获得)。

[0197] 沸点 = 50℃ /0.3 托

[0198] 嗅觉描述 :非常清新、柠檬味、辣、小茴香味、非常浓烈。

[0199] 主要的异构体 :

[0200] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 1.05(2d, $J = 7.0$ 赫兹且 $J = 6.8$ 赫兹, 6H)、1.57-1.64(m, 2H)、1.94-1.98(m, 1H)、2.28-2.34(m, 1H)、2.52-2.71(m, 2H)、7.14-7.28(m, 5H)、9.65(s, 1H)。

[0201] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 10.26、17.71、33.71、33.91、35.43、51.88、126.27、128.71(2C)、128.81(2C)、142.49、205.95。

[0202] MS[e/m(%)] : 154(M^+ , 2)、110(35)、95(100)、69(21)、55(17)、41(17)。

[0203] 少量的异构体 :

[0204] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 0.89(2d, $J = 7.0$ 赫兹且 $J = 6.8$ 赫兹, 6H)、1.57-1.64(m, 2H)、1.94-1.98(m, 1H)、2.28-2.35(m, 1H)、2.52-2.71(m, 2H)、7.14-7.28(m, 5H)、9.64(s, 1H)。

[0205] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 8.57、15.78、32.59、34.02、36.97、50.93、126.27、128.71(2C)、128.81(2C)、142.49、205.95。

[0206] MS[e/m(%)] : 154(M^+ , 0.5)、110(36)、109(13)、95(100)、83(11)、69(33)、55(21)、41(22)。

[0207] IR(膜, 厘米^{-1}) : 698s、747m、1454m、1496m、1603w、1721s、2704w、2860m、2933m、2963m、3026m、3062w。

[0208] 实施例 7 :2-(2,4,4-三甲基环戊基)乙腈(8)的制备

[0209] 在 10℃下,在惰性气氛下,将 2-(2,4,4-三甲基环戊基)丙烯腈 5 溶于甲苯中。向其中逐滴加入 1.2 倍当量的 Dibal(二异丁基氢化铝)。在环境温度下将该反应介质搅拌数小时,随后将其倒入 20 : 40 : 40 的乙酸、水和冰的混合物。用甲苯提取该含水相 1 次。用碳酸氢钠溶液洗涤该结合的有机相,随后用氯化钠水溶液洗涤。经过硫酸镁干燥后,通过滤纸过滤并将溶剂蒸发,在减压下蒸馏粗产物(以比例为 70 : 30 的两种非对映异构体的形式获得)。

[0210] 沸点 = 40℃ /0.3 托

[0211] 嗅觉描述 :鲜嫩、柠檬味、木材味、浓烈。

[0212] 主要的异构体 :

[0213] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 0.88(d, $J = 6.4$ 赫兹, 3H)、1.05(2s, 6H)、1.22-1.34(m, 2H)、1.60-1.87(m, 2H)、2.04-2.17(m, 1H)、2.57-2.67(m, 1H)、6.01 和

6. 28 (2s, 2H)、9. 56 (s, 1H)。

[0214] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 18. 61、31. 78、37. 28、39. 56、45. 53、49. 06、50. 60、133. 39、153. 26、195. 50。

[0215] MS[e/m(%)] : 166 (M^+ , 35)、151 (89)、137 (30)、133 (43)、124 (17)、123 (60)、110 (26)、109 (100)、108 (21)、107 (21)、105 (20)、96 (12)、95 (88)、93 (25)、91 (24)、84 (29)、83 (39)、82 (11)、81 (58)、79 (32)、77 (22)、70 (12)、69 (57)、68 (11)、67 (39)、65 (11)、56 (10)、55 (42)、53 (27)、43 (16)、41 (58)、39 (31)。

[0216] 少量的异构体：

[0217] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 0. 59 (d, $J = 7. 2$ 赫兹, 3H)、1. 05 (2s, 6H)、1. 22-1. 34 (m, 2H)、1. 60-1. 87 (m, 2H)、2. 04-2. 17 (m, 1H)、2. 57-2. 67 (m, 1H)、6. 07 和 6. 20 (2s, 2H)、9. 56 (s, 1H)。

[0218] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 18. 13、31. 54、34. 56、37. 28、40. 47、43. 24、49. 74、134. 33、151. 82、195. 50。

[0219] MS[e/m(%)] : 166 (M^+ , 25)、151 (66)、137 (27)、133 (29)、124 (14)、123 (44)、110 (20)、109 (100)、108 (18)、107 (17)、105 (14)、95 (68)、93 (20)、91 (22)、84 (72)、83 (39)、82 (10)、81 (57)、79 (29)、70 (11)、69 (86)、67 (32)、65 (10)、56 (12)、55 (39)、53 (23)、43 (13)、41 (57)、39 (29)。

[0220] IR(膜, 厘米 $^{-1}$) : 895w、937m、1190w、1242w、1364w、1376w、1459m、1623w、1693s、2696w、2865m、2952m。

[0221] 实施例 8 : 2-(2, 4, 4-三甲基亚环戊基) 丙醛 (9) 的制备

[0222] 在 10℃ 下, 在惰性气氛下, 将 2-(2, 4, 4-三甲基环戊基) 丙腈 6 溶于甲苯中。向其中逐滴加入 1. 2 倍当量的 Dibal(二异丁基氢化铝)。在环境温度下将该反应介质搅拌数小时, 随后将其倒入 20 : 40 : 40 的乙酸、水和冰的混合物。用甲苯提取该含水相 1 次。用碳酸氢钠溶液洗涤该结合的有机相, 随后用氯化钠水溶液洗涤。经过硫酸镁干燥后, 通过滤纸过滤并将溶剂蒸发, 在减压下蒸馏粗产物(以通过 GC 观察到的比例为 73 : 16 : 11 的三种非对映异构体的形式获得)。

[0223] 沸点 = 40℃ / 0. 4 托

[0224] 嗅觉描述 : 木材味、干、鲜嫩、柠檬味、清新。

[0225] 3 种重叠的异构体：

[0226] ^1H NMR(200 兆赫兹, CDCl_3) : δ (ppm) 0. 95-1. 03(重叠的单峰信号, 6H)、1. 07-1. 11(重叠的双峰信号, 3H)、1. 17-1. 32 (m, 2H)、1. 40-1. 50 (m, 1H)、1. 62-1. 71 (m, 1H)、1. 81-2. 05 和 2. 20-2. 23 (2m, 2H)、2. 35-2. 48 (m, 1H)、9. 64 和 9. 70 (2s, 1H)。

[0227] ^{13}C NMR(50 兆赫兹, CDCl_3) : 73% 异构体 : δ (ppm) 9. 43、19. 34、31. 21、31. 40、37. 0、37. 40、45. 90、47. 10、48. 65、50. 46、205. 88。

[0228] MS[e/m(%), 73 % 异构体] : 168 (M^+ , 1)、111 (14)、110 (49)、95 (100)、83 (26)、69 (30)、58 (10)、55 (27)、41 (17)。

[0229] MS[e/m(%), 16 % 异构体] : 168 (M^+ , 0. 1)、111 (19)、110 (71)、97 (13)、95 (100)、83 (40)、69 (52)、67 (10)、58 (11)、55 (42)、43 (11)、41 (24)。

[0230] MS[e/m(%), 10 % 异构体] : 168 (M^+ , 1)、111 (20)、110 (37)、109 (12)、95 (100)、

83(79), 82(15), 69(45), 67(13), 58(33), 55(45), 43(12), 41(27), 39(10).

[0231] MS[e/m(%)]: 190(M⁺, 18)、132(11)、131(39)、117(33)、105(16)、104(33)、92(25)、91(100)、85(31)、65(14)。

[0232] IR(膜, 厘米⁻¹): 840w、885w、920w、971w、1365w、1377w、1460m、1725s、2700w、2866m、2930m、2952m。

[0233] 实施例 9:包含化合物 5 的赋予香味的组合物

[0234] 由以下成分制备柠檬糖类型的制剂：

[0235]

成分	制剂 A	制剂 B
百里香酚 10% DPG	5	5
雷冰诺星 10% DPG	5	5
乙酸香茅酯	10	10
C9 醇	1	1
己基肉桂醛	50	50
C8 醛	5	5
C9 醛	2	2
β-蒎烯	50	50
香茅醇，98%	10	10
MIP 中的佳乐麝香，不含 PE	100	100
天然 MCP 水合物	1	1
女贞醛	2	2
乙基麦芽酚	2	2
乙酸对叔丁基环己酯 N2	30	30
柠檬香精意大利 SS 柠檬油精	300	300
柠檬腈	30	30
DPG	397	297

[0236]

化合物 5	0	100
-------	---	-----

[0237] 评价: 化合物 5 的加入为这种柠檬香型赋予了极大的浓烈度, 显著地促进了“柠檬”和“腓”香型。从美食家的角度而言, 该分子也有作用; 乙基麦芽酚香型得以加强。在酒精和洗发水用途中, 也发现了同样的作用。

[0238] 实施例 10:包含化合物 5 的赋予香味的组合物

[0239] 由以下成分制备嫩桃类型的制剂：

[0240]

成分	制剂 A	制剂 B
物质 X24242 1% DPG	20	20
甜瓜醛 M13303	1	1
布枯叶 SS	1	1
乙酸乙酯	80	80
乙酰乙酸乙酯	50	50
苯乙醇	50	50
苯甲醛	5	5
C14 醛	40	40
C19 醛	20	20
δ -十二内酯	10	10
大马酮	1	1
δ -癸内酯	15	15
γ -十二内酯	10	10
γ -癸内酯	80	80
γ -戊内酯	15	15
顺-3-己烯醇	80	80
α -紫罗酮	4	4
顺-茉莉酮	4	4
芳樟醇	150	150
Musc T	150	150
顺-3-己烯基水杨酸酯	80	80
仙酒酮	15	15
[0241]		
DPG	109	49
化合物 5	0	60

[0242] 评价 : 化合物 5 的加入显著提高了浓烈度 ; 它加强了鲜嫩香型。经训练的小组的几个成员的观点相同 : 他们偏爱含有化合物 5 的组合物。这种组合物可用于洗发水用途。