



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102958885 B

(45) 授权公告日 2015.07.01

(21) 申请号 201180029245.1

1-12.

(22) 申请日 2011.06.28

Tatsuya Shono et al.. Electroorganic Chemistry. 140. Electroreductively Promoted Intra- and Intermolecular Couplings of Ketones with Nitriles. 《J. Org. Chem. 》. 1992, 第 57 卷 page: 7175-7187.

(30) 优先权数据

10167739.1 2010.06.29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.12.14

Masakazu Ishihara et al.. Three sesquiterpenes from agarwood. 《Phytochemistry》. 1991, 第 30 卷 (第 2 期), pp. 563-566.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/060862 2011.06.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/001018 EN 2012.01.05

审查员 吴洪雨

(73) 专利权人 奇华顿股份有限公司

地址 瑞士韦尔涅

(72) 发明人 B·席林 T·戈兰尼尔 E·罗奇尔

(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 11038

代理人 王贵杰

(51) Int. Cl.

C07C 35/34(2006.01)

C11B 9/00(2006.01)

C12P 7/02(2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开平 4-77444 A, 1992.03.11, 实施例

权利要求书2页 说明书13页

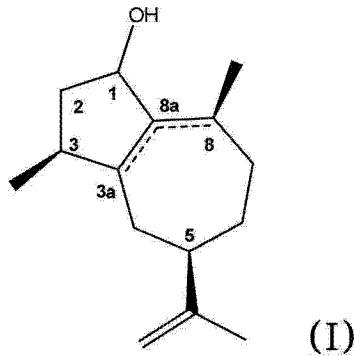
(54) 发明名称

作为香料的 1-羟基-八氢甘菊环类

(57) 摘要

(3S,5R)-3,8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-八氢甘菊环-1-醇类、其作为香精或香料成分的用途以及它们通过在漆酶的存在下氧化的生产方法。

1. 式 (I) 的化合物的生产方法



其中虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳 - 碳键一起表示双键且虚线和 C-8a 与 C-8 之间的碳 - 碳键一起表示单键 ; 或

虚线和 C-8 与 C-8a 之间的碳 - 碳键一起表示双键且虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳 - 碳键一起表示单键, 且 C-3a 是 (S)- 构型,

该方法通过使漆酶和包含 α -愈创木烯和 / 或 α -布黎烯的材料在氧源的存在下反应来进行。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述材料是广藿香油。

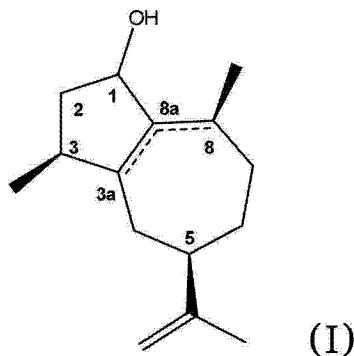
3. 权利要求 2 的方法, 其中使用广藿香油的轻馏分。

4. 权利要求 3 的方法, 其中所述广藿香油的轻馏分基本上不含广藿香醇。

5. 上述权利要求任一项的方法, 其中反应在介体的存在下进行。

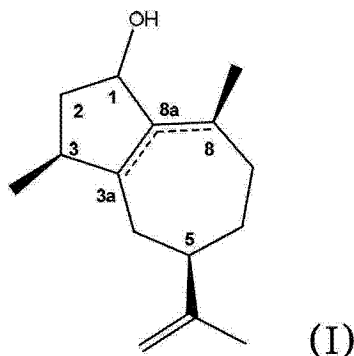
6. 权利要求 1 的方法, 其中将空气用作氧源。

7. 式 (I) 的化合物



其中虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳 - 碳键一起表示双键且虚线和 C-8a 与 C-8 之间的碳 - 碳键一起表示单键。

8. 香精或香料组合物, 包含式 (I) 的化合物

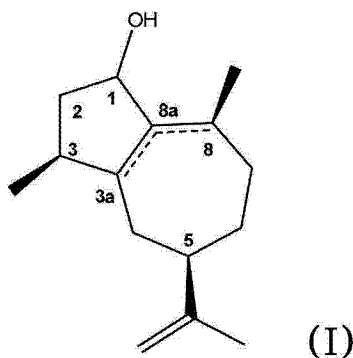


其中虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳-碳键一起表示双键且虚线和 C-8a 与 C-8 之间的碳-碳键一起表示单键 ;或

虚线和 C-8 与 C-8a 之间的碳-碳键一起表示双键且虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳-碳键一起表示单键,且 C-3a 是 (S)- 构型,

该化合物可通过使广藿香油或广藿香油的轻馏分与漆酶在氧源的存在下反应的方法得到。

9. 式 (I) 的化合物作为香精或香料的用途

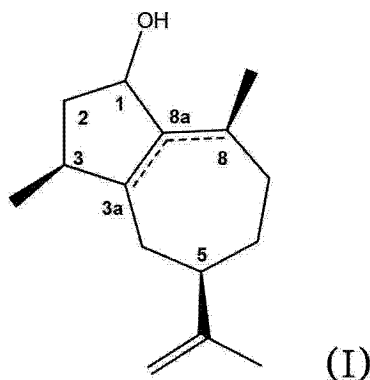


其中虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳-碳键一起表示双键且虚线和 C-8a 与 C-8 之间的碳-碳键一起表示单键 ;或

虚线和 C-8 与 C-8a 之间的碳-碳键一起表示双键且虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳-碳键一起表示单键,且 C-3a 是 (S)- 构型。

10. 香精或香料用品,包含

a) 式 (I) 的化合物



其中虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳-碳键一起表示双键且虚线和 C-8a 与 C-8 之间的碳-碳键一起表示单键 ;或

虚线和 C-8 与 C-8a 之间的碳-碳键一起表示双键且虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳-碳键一起表示单键,且 C-3a 是 (S)- 构型 ;和

b) 消费品基质。

作为香料的 1- 羟基 - 八氢甘菊环类

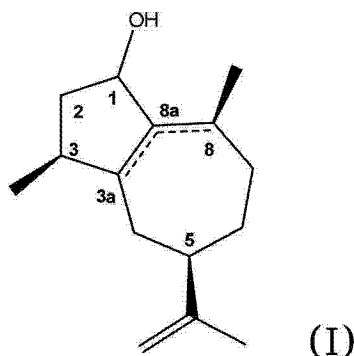
[0001] 本发明涉及 (3S, 5R)-3, 8- 二甲基 -5-(丙 -1- 烯 -2- 基)- 八氢甘菊环 -1- 醇类及其作为香精或香料成分的用途, 本发明还涉及其生产方法和包含它的消费品。

[0002] 在香精和香料工业中, 对具有独特嗅觉特性、特别是花香、木香香型的化合物存在持续的需求。这种化合物扩展了调香师的调色板并且针对消费者产生了更多的产品多样性。

[0003] 我们已经发现了具有非常强烈的花香、木香气味特征的一类新的八氢甘菊环醇衍生物。

[0004] 因此, 在第一个方面中, 提供了式 (I) 的化合物作为香精或香料的用途

[0005]



[0006] 其中虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳 - 碳键一起表示双键且虚线和 C-8a 与 C-8 之间的碳 - 碳键一起表示单键 ; 或

[0007] 虚线和 C-8 与 C-8a 之间的碳 - 碳键一起表示双键且虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳 - 碳键一起表示单键, 且 C-3a 是 (S)- 构型。

[0008] 式 (I) 的化合物可以单独使用, 作为其混合物使用或与基质材料联用。本文所用的“基质材料”包括所有已知的香料和增香剂分子, 其选自广泛的可利用的天然产物和合成分子, 例如精油、醇类、醛类和酮类、醚类和缩醛类、酯类和内酯类、大环化合物类和杂环化合物类和 / 或与一种或多种常用于与香料 / 增香剂结合用于香精和香料组合物的成分或赋形剂例如载体材料和其他本领域常用的助剂的混合物。

[0009] 在此使用的“香精 / 香料组合物”是指任何组合物, 其包含至少一种式 (I) 化合物和基质材料, 例如通常与香料 / 增香剂一起使用的稀释剂, 如一缩二丙二醇 (DPG)、肉豆蔻酸异丙酯 (IPM)、柠檬酸三乙酯 (TEC)、醇 (例如乙醇)、丙二醇 (PG)、三醋精和苯醇和 / 或已知的香料或增香剂。

[0010] 下列清单包括已知的香料分子的实例, 其可以与式 (I) 的化合物结合 :

[0011] 一精油和提取物, 例如海狸香、木香根油、橡苔净油、香叶油、树苔净油、罗勒油、果油例如香柠檬油和橘子油、香桃木油、玫瑰草油、广藿香油、橙叶油、茉莉油、玫瑰油、檀香油、苦艾油、熏衣草油或依兰 - 依兰油 ;

[0012] 一醇类, 例如肉桂醇、顺式 -3- 己烯醇、香茅醇、Ebanol™ (3- 甲基 -5-(2, 2, 3- 三甲基 -3- 环戊烯 -1- 基) -4- 戊烯 -2- 醇)、丁子香酚、法呢醇、香叶醇、Super Muguet™ (6- 乙基 -3- 甲基 -5(6)- 辛烯 -1- 醇)、芳樟醇、薄荷醇、橙花醇、苯乙醇、玫瑰醇、

Sandalore™(5-(2, 2, 3-三甲基-3-环戊基)-3-甲基戊-2-醇)、萜品醇或 Timberol™;

[0013] 一醛类和酮类,例如Azurone®(7-(3-甲基丁基)-1, 5-苯并二噁庚因-3-酮)、茴香醛、 α -戊基肉桂醛、Georgywood™(2-乙酰基-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢-1, 2, 8, 8-四甲基萘)、羟基香茅醛、Iso E® Super、Isoraldeine®、Hedione®、Lilial®、麦芽酚、甲基柏木酮、甲基紫罗兰酮、莎草酮(rotundone)、马鞭草烯酮或香草醛;

[0014] 一醚类和缩醛类,例如 Ambrox™、香叶草基甲醚、氧化玫瑰或 Spirambrene™((1R, 3S, 6S)-rel-2', 2', 3, 7, 7-五甲基-螺[二环[4.1.0]庚烷-2, 5'-[1, 3]二噁烷]);

[0015] 一酯类和内酯类,例如乙酸苜酯、乙酸柏木酯、 γ -癸内酯、Helvetolide®、 γ -十一烷酸内酯或乙酸岩兰草酯;

[0016] 一大环化合物类,例如黄葵内酯、十三烷二酸亚乙基酯或

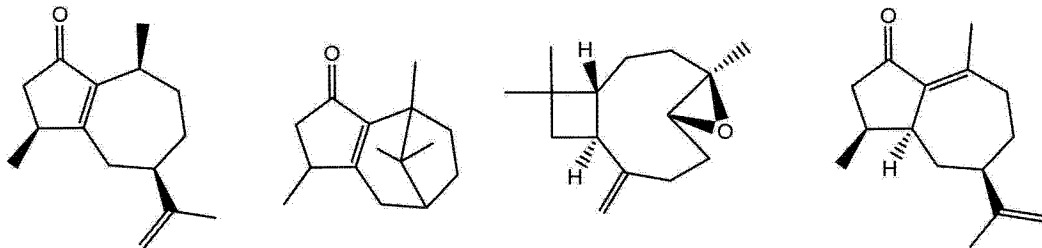
[0017]

Exaltolide®;

[0018] 一杂环化合物类,例如异丁基喹啉。

[0019] 然而,当与选自如下的化合物联用时,具有非常令人愉快的器官感觉特征的式(I)的化合物自身恰好特别适合:(3S, 5R, 8S)-3, 4, 5, 6, 7, 8-六氢-3, 8-二甲基-5-(1-甲基乙烯基)-1(2H)-甘菊环酮(莎草酮); 3, 4, 5, 6, 7, 8-六氢-3, 8, 9, 9-四甲基-5, 8-桥亚甲基甘菊环-1(2H)-酮(也称作1, 4, 5, 6, 7, 8-六氢-1, 4, 9, 9-四甲基-4, 7-桥亚甲基甘菊环-3(2H)-酮, 或 β -广藿香烯酮)及其相应的醇类(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢-1, 4, 9, 9-四甲基-4, 7-桥亚甲基甘菊环-3(2H)-醇类); 石竹烯氧化物((1R, 4R, 6R, 10S)-4, 12, 12-三甲基-9-亚甲基-5-氧杂三环[8.2.0.04, 6]十二烷); 和[3S-(3 α , 3 α β , 5 α)]-3, 3 α , 4, 5, 6, 7-六氢-3, 8-二甲基-5-(1-甲基乙烯基)-1(2H)-甘菊环酮(也称作(3S, 3 α S, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-3, 3 α , 4, 5, 6, 7-六氢甘菊环-1(2H)-酮且下文描述为 α -布藜烯酮)。

[0020]



[0021] 莎草酮 β -广藿香烯酮 石竹烯氧化物 α -布藜烯酮

[0022] 式(I)的化合物可以用于广泛的香料应用,例如精细和功能性的香料类领域,例如香水、空气护理产品、家用产品、洗衣产品、身体护理产品和化妆品。所述化合物可以以宽泛的量使用,视具体应用和其他香料成分的性质和用量而定。比例典型地占用品的0.001—20重量百分比。在一个实施方案中,本发明的化合物可以以0.01—5重量百分比的量用于织物软化剂。在另一个实施方案中,本发明的化合物可以以0.005—10重量百分比(例如一至多约2重量百分比)、更优选0.01—5重量百分比的量用于精细香料。然而,这些数值仅作为实例给出,因为有经验的调香师还可以达到或可以生成与较低或较高的浓度一致性的新的效果。

[0023] 在另一个实施方案中,式(I)的化合物还可以用作广泛香料用品中的香料成分,包括醇和无醇饮料,例如茶、牛奶冷冻甜点、糖果和面包、明胶、布丁、肉类和肉制品和烟草。式(I)的化合物可以用作香精组合物的香料成分,例如在葡萄香精、李子香精、干果香精、红浆果香精例如覆盆子、黑莓或圆醋栗香精中。它们还可以用作香料,例如在胡椒、姜、罗勒、迷迭香、小豆蔻、肉豆蔻、肉桂、薄荷、葡萄(例如Shiraz葡萄酒)、杜松和葡萄柚香精中。

[0024] 当用于香料用品中时,本发明的化合物可以以占消费品重量 $0.01\text{ppb}(10^{-11}) - 10\text{ppb}(10^{-8})$ 的量存在,更优选 $0.1\text{ppb}(10^{-10}) - 1\text{ppb}(10^{-9})$ 重量。然而,这些数值不应成为对本发明的限定,因为有经验的调香师还可以达到或可以生成与较低或较高的浓度一致性的新的效果。

[0025] 可以简单地通过直接混合至少一种式(I)的化合物或组合物与消费品基质使用上文所述的化合物,或可以在较早的步骤中将它们俘获在俘获材料中,例如聚合物、胶囊、微囊和纳米囊、脂质体、成膜剂、吸附剂例如碳或沸石类、环寡糖类及其混合物。可以将式(I)的化合物溶于或分散于载体材料,例如脂肪,或用麦芽糖-糊精、明胶、阿拉伯树胶等包衣。可以将它们与备用于制备或混合的成分之一混合,然后于产品基质混合。

[0026] 在另一个方面中,可以使式(I)的化合物与底物化学键合,所述的底物适合于在施加外部刺激例如光、酶、温度、湿度等时释放所述分子,然后与产品基质混合。

[0027] 因此,本发明另外提供一种制造香精或香料用品的方法,所述方法包含使用常规技术和方法,或者通过将化合物直接混入消费品基质中,或者通过混合包含式(I)化合物的香料/香料组合物,随后可以将其混入到消费品基质中,从而将式(I)化合物结合进来。通过加入嗅觉可接受量的如上文所述的至少一种式(I)的化合物,将改善、增强或改变消费品基质用品的气味香型。

[0028] 因此,本发明另外提供一种通过向其中加入嗅觉可接受量的至少一种式(I)化合物来改善、增强或改变消费品基质的方法。

[0029] 本发明还提供一种香精或香料用品,包含:

[0030] a) 作为增香剂/香料的至少一种式(I)化合物;和

[0031] b) 消费品基质。

[0032] 在此使用的“消费品基质”是指用作消费品的组合物。本文所用的“消费品基质”是指满足例如清洁、软化和护理等特定作用的任意产品。这种产品的实例包括精细香料,例如香水和化妆水;织物护理品、家用产品和个人护理产品如洗衣护理洗涤剂、冲洗调理剂、个人清洁组合物、洗碗机用洗涤剂、表面清洁剂;洗衣产品,例如软化剂、漂白剂、洗涤剂;身体护理产品,例如洗发香波、洗浴凝胶;空气护理产品和化妆品,例如除臭剂、洁面乳。所列产品只是用于说明,不应将其视为以任何方式进行限制。

[0033] 所谓“消费品”是指例如食品和饮料这样的产品或意欲导入人或动物口腔并且保持一定时间期限、然后摄入或从口腔中取出的个人护理产品。这种产品包括以其加工、部分加工或未加工状态的组合物。

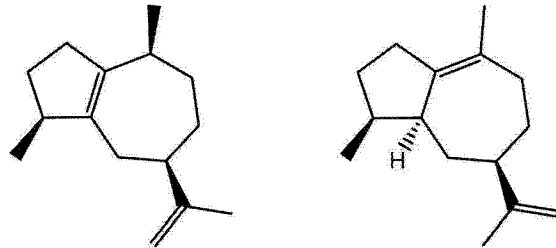
[0034] 可以通过在氢化物(例如 LiAlH_4 、 NaBH_4 等)的存在下,在本领域技术人员公知的条件下还原莎草酮合成式(I)的化合物,其中虚线和C-8a与C-8之间的碳-碳键一起表示单键且虚线和C-3a与C-8a之间的碳-碳键一起表示双键。

[0035] 可以通过还原 α -布黎烯酮 ($[\text{3S}-(3\alpha, 3\alpha\beta, 5\alpha)]-3, 3a, 4, 5, 6, 7$ -六

氢 -3, 8- 二甲基 -5-(1- 甲基乙烯基) -1(2H)- 甘菊环酮) 合成式 (I) 的化合物, 其中虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳 - 碳键一起表示单键且虚线和 C-8a 与 C-8 之间的碳 - 碳键一起表示双键。

[0036] 或者, 可以通过在漆酶的存在下氧化 α - 愈创木烯和 / 或 α - 布藜烯合成式 (I) 的化合物, 该方法是根据我们的最佳知识以前没有启示的方法。

[0037]



[0038]

α - 愈创木烯

α - 布藜烯

[0039] 因此, 在一个实施方案中, 提供了一种方法, 包含使漆酶与选自 α - 愈创木烯和 α - 布藜烯的化合物在氧源的存在下反应的步骤。

[0040] 在另一个实施方案中, 提供了式 (I) 的化合物的生产方法, 其中虚线和 C-8a 与 C-8 之间的碳 - 碳键一起表示单键且虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳 - 碳键一起表示双键, 该方法包含使 α - 愈创木烯与漆酶在氧源的存在下反应的步骤。

[0041] 在另一个实施方案中, 提供了式 (I) 的化合物的生产方法, 其中虚线和 C-3a 与 C-8a 之间的碳 - 碳键一起表示单键且虚线和 C-8 与 C-8a 之间的碳 - 碳键一起表示双键, 该方法包含使 α - 布藜烯与漆酶在氧源的存在下反应的步骤。

[0042] 可以使用纯净 α - 愈创木烯和 / 或 α - 布藜烯作为原料或可以使用一种优选天然来源的材料, 其包含所述的化合物, 例如广藿香油。

[0043] 广藿香油可以通过优选从干燥和任选发酵的属于唇形科的广藿香叶和茎中蒸汽蒸馏得到。它已经在香料中应用了几个世纪并且持续至今。油的组成可以根据几个因素的不同而改变, 包括叶的生长栽培、栽培和收获方案、干燥和贮存实践。

[0044] 不使用广藿香油作为原料, 可以使用广藿香油的轻馏分。所谓“广藿香油的轻馏分”在本说明书上下文中是指通过蒸馏包含油的倍半萜烯烯烃的广藿香油得到的挥发性馏分。在一个实施方案中, 轻馏分富含 α - 愈创木烯和 / 或 α - 布藜烯。在另一个实施方案中, 广藿香油的轻馏分基本上不含广藿香醇 (CAS 5986-55-0)。所谓“基本上不含”是指广藿香油馏分包含基于所用馏分重量低于 2% 的广藿香醇、优选低于 1%。

[0045] 优选使用基本上不含广藿香醇的广藿香油馏分, 因为广藿香醇在单独应用时作为香料的关注度较高。

[0046] 为商业上关注如上述所定义的式 (I) 的化合物的生产方法, 广藿香油包含占所用馏分至少 0.05 重量% (例如至少 0.1 - 约 1 重量%) 的 α - 愈创木烯和 / 或 α - 布藜烯。优选地, 两种化合物的至少一种的存在量至多约 50 重量% 乃至更高, 例如广藿香油或其轻馏分包含基于所用馏分约 15 - 70% 重量的 α - 布藜烯或例如广藿香油或其轻馏分包含基于所用馏分约 15 - 50% 重量的 α - 愈创木烯。

[0047] 因此, 在另一个方面中, 本发明涉及如上述所定义的式 (I) 的化合物的生产方法, 通过酶氧化广藿香油或其轻馏分来进行。

[0048] 在另一个方面中,本发明涉及一种方法,包含使广藿香油或其轻馏分与漆酶在氧源的存在下反应的步骤。

[0049] 在另一个方面中,广藿香油或其轻馏分与水相按照 1:10 — 10:1 之比(包括 1:9、1:4、1:3 和 5:1 之比)的混合物用于酶氧化。

[0050] 漆酶用于催化低级烯烃的氧化,所述的烯烃构成广藿香油中的大部分化合物及其大部分轻馏分,特别地分别是 α -愈创木烯和 α -布黎烯。来自微生物来源的漆酶和商购自供应商和/或使用重组技术生产的漆酶可以以反应组合物或以固定化形式使用。还可以加入一种或多种维持漆酶活性的浓度的介体和/或溶剂(例如 DPG)。

[0051] 微生物漆酶可以来源于细菌或真菌(包括丝状真菌和酵母)且适合的实例包括可来源于如下菌株的漆酶:曲霉菌属(*Aspergillus*)、链孢霉属(*Neurospora*),例如粗糙链孢霉(*crassa*)、足孢子菌属(*Podospora*)、葡萄孢属(*Botrytis*)、金丝菌属(*Collybia*)、层孔菌属(*Fomes*)、香菇属(*Lentinus*)、香菇属(*Lentinus*)、侧耳属(*Pleurotus*)、栓菌属(*Trametes*)、丝核菌属(*Rhizoctonia*),例如茄属丝核菌(*R. solani*)、鬼伞属(*Coprinus*),例如褶纹鬼伞(*C. plicatilis*)、*Psatyrella*、*Myceliophthora*, 例如 *M. thermophila*、*Schytalidium* 和 多孔菌属(*Polyporus*), 例如 *P. pinsitus*、*Phiebia* 或 革盖菌属(*Coriolus*)。

[0052] 漆酶可以是任意的形式,例如干粉或颗粒、液体、特别是稳定的液体或被保护的酶的形式。该酶可以固定或包含在颗粒中,例如胶囊,其中底物和产物可以自由地在贮库与酶之间扩散。

[0053] 将本文所用的介体定义为被氧化酶活化并且从酶上的活性位点扩散至敏感结构的可扩散分子。尽管漆酶可以作为催化剂独立地起作用,但是已知存在一些介体可以促进漆酶-催化的反应。发现下列活性物质作为介体具有活性:1-羟基苯并三唑(HBT)、2,2'-连氨基-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸(ABTS)、阿魏酸、二甲氧基苄醇、二甲氨基苯甲酸、儿茶酚、表儿茶素、对-羟基苯乙酸、栲精、氯丙嗪、吩噻嗪、柚皮苷、丙嗪、高香草酸、4-氨基-水杨酸、丁香酸、丁香酸甲酯、4-羟基肉桂酸、4-氨基-3-羟基苯甲酸、香草酸、异香草酸、咖啡酸、 α -雷琐酸、 β -雷琐酸、 γ -雷琐酸、2,3-二羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、2,4,6-三羟基苯甲酸、苯甲酸、肉桂酸、苯甲酸钠、水杨酸、乙酰丁香酮和紫尿酸。本领域技术人员可以理解,其他相关的化学物质也可以用作介体。可以包括至多约 50mM、优选大于 0.1mM 且至多约 5mM 的浓度的一种或多种介体,以促进反应。

[0054] 氧源可以是纯氧或包含氧的混合气体,例如空气或其他气体混合物。

[0055] 可以在漆酶的存在下氧化任意的时间期限,例如至多 1 周或 1 周以上,但反应至少约 2 天产生有商业活力的量。

[0056] 在一个实施方案中,反应在约 40°C 和 pH 在 pH 7.6 — 5.2 范围进行约 70 小时。通过用 NaOH 将反应肉汤的 pH 升至 pH 12 并且加热至至少 95° 且通过反应混合物 N_2 - 发泡至少 8 小时终止反应。

[0057] 当反应产物用作食用香精时,使用例如在 Novozymes 的商品名 **Suberase**[®] 下提供的食品级原料,例如,食品级漆酶。

[0058] 现在进一步参照下列非限制性实施例描述本发明。这些实施例仅用于示例目的且

应理解本领域技术人员可以进行改变和变形。

[0059] 实施例 1 : (1R, 3S, 5R, 8S)-和 (1S, 3S, 5R, 8S)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢甘菊环-1-醇

[0060] 在 -70°C , 在 10min. 内用 (-)-莎草酮 ((3S, 5R, 8S)-3, 4, 5, 6, 7, 8-六氢-3, 8-二甲基-5-(1-甲基乙烯基)-1(2H)-甘菊环酮; 3.0g, 13.7mmol) 在乙醚 (20ml) 的溶液处理氯化铝锂 (0.52g, 13.7mmol) 在乙醚 (30ml) 中的混悬液。将得到的混合物在 -70°C 搅拌 1h, 通过滴加 2MNaOH 水溶液 (2.5ml) 处理, 同时使反应温度升至 -20°C , 搅拌 20min., 用 MgSO_4 (5g) 处理, 搅拌 10min., 过滤, 并蒸发溶剂。对粗产物 (2.8g, GC :65:35(1R)/(1S)-差向异构体) 进行快速色谱法 (400g0.015-0.040mm- SiO_2 , 流速:80ml/min., 己烷/甲基叔丁基醚 100:0-85:15, 30min. 内) 得到 (1R, 3S, 5R, 8S)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢甘菊环-1-醇 (1.07g, 35%) 和 (1S, 3S, 5R, 8S)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢甘菊环-1-醇 (0.64g, 21%)。

[0061] a) (1R, 3S, 5R, 8S)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢甘菊环-1-醇

[0062] 沸点: 120°C (0.06mbar)。

[0063] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, C_6D_6): δ 4.80-4.78 (br. s, H-C(1')), 4.73 (quint, J=1.5, H-C(1')), 4.43-4.36 (m, H-C(1)), 2.56-2.47 (m, H-C(8)), 2.36-2.23 (m, H-C(4), H-C(2), H-C(3)), 2.05 (dt, J=2.0, 15.2, H-C(4)), 1.94 (tm, J=2.0, 11.4, H-C(5)), 1.90-1.80 (m, H-C(6)), 1.77-1.70 (m, H-C(6)), 1.65 (dd, J=0.9, 1.4, C(1') H_3), 1.63-1.49 (m, C(7) H_2), 1.22 (d, J=7.1, MeC(8)), 1.17-1.10 (m, H-C(2)), 0.97 (d, J=6.8, MeC(3))。

[0064] $^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, C_6D_6): δ 152.10 (s, C(2')), 144.40 (s, C(8a)), 142.80 (s, C(3a)), 108.70 (t, C(1')), 80.90 (d, C(1)), 46.90 (d, C(5)), 42.90 (d, C(3)), 42.20 (t, C(2)), 34.00 (t, C(4)), 33.90 (t, C(7)), 32.00 (d, C(8)), 31.50 (t, C(6)), 21.10 (q, MeC(3)), 20.40 (q, C(3')), 19.20 (q, MeC(8))。

[0065] MS (EI): 220 (9), 203 (10), 202 (51), 187 (41), 173 (11), 164 (13), 163 (41), 160 (16), 159 (57), 147 (25), 146 (36), 145 (96), 133 (27), 132 (17), 131 (65), 121 (35), 120 (30), 119 (77), 117 (28), 115 (23), 109 (23), 108 (21), 107 (34), 106 (23), 105 (100), 95 (36), 93 (49), 91 (85), 81 (23), 79 (42), 77 (45), 69 (17), 67 (29), 65 (20), 55 (34), 53 (24), 41 (42)。

[0066] $[\alpha]_D^{22} = -55.8$ (在 EtOH 中 1.06)

[0067] 气味描述: 花香、树脂香、烟草味、辛香、胡椒味、木香。

[0068] b) (1S, 3S, 5R, 8S)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢甘菊环-1-醇:

[0069] 沸点: 120°C (0.06mbar)。

[0070] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, C_6D_6): δ 4.82-4.78 (br. s, H-C(1')), 4.75-4.73 (br. m, H-C(1')), 4.61-4.56 (m, H-C(1)), 2.71-2.62 (m, H-C(8)), 2.58-2.49 (br. m, H-C(3)), 2.23-2.11 (m, H-C(4), H-C(5)), 2.01 (d, J=12.9, H-C(4)), 1.82 (ddd, J=4.1, 7.8, 13.4, H-C(2)), 1.77-1.59 (m, C(6) H_2 , C(7) H_2 , H-C(2)), 1.65 (dd, J=0.8, 1.3, C(1') H_3), 1.01 (d, J=7.1, MeC(8)), 0.85 (d, J=7.1, MeC(3))。

[0071] ^{13}C -NMR(125MHz, C_6D_6) : δ 151.80(s, C(2')), 144.10(s, C(8a)), 143.00(s, C(3a)), 108.80(t, C(1')), 78.70(d, C(1)), 46.90(d, C(5)), 43.40(d, C(3)), 42.70(t, C(2)), 34.40(t, C(7)), 34.10(t, C(4)), 31.40(t, C(6)), 30.50(d, C(8)), 20.50(q, MeC(3)), 20.40(q, C(3')), 18.00(q, MeC(8))。

[0072] MS(EI) : 220(6), 203(10), 202(56), 187(39), 173(11), 164(8), 163(31), 160(17), 159(64), 147(24), 146(43), 145(100), 133(28), 132(18), 131(68), 121(28), 120(27), 119(71), 117(30), 115(25), 109(16), 108(17), 107(28), 106(23), 105(99), 95(27), 93(45), 91(84), 81(19), 79(38), 77(43), 69(13), 67(24), 65(20), 55(29), 53(23), 41(38)。

[0073] $[\alpha]_D^{22} = -73.9$ (在 EtOH 中 0.95)

[0074] 气味描述 : 花香、玫瑰香、木香。

[0075] 实施例 2 : 通过 (3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-3, 3a, 4, 5, 6, 7-六氢甘菊环-1(2H)-酮得到的 (1R, 3S, 3aS, 5R)-和 (1S, 3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-八氢甘菊环-1-醇

[0076] A) (3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-3, 3a, 4, 5, 6, 7-六氢甘菊环-1(2H)-酮

[0077] 在 -30°C , 用 CrO_3 (7.5g, 74.9mmol, 分两部分加入) 处理 3, 5-二甲基-1H-吡唑 (7.2g, 74.9mmol) 在二氯甲烷 (40ml) 中的溶液, 同时使反应温度升至 -20°C 。将得到的混合物在 -20°C 搅拌 0.5h, 在 20min. 内用 α -布藜烯 (3.0g, 14.7mmol) 在二氯甲烷 (20ml) 中的溶液处理, 同时使反应温度升至 -10°C 。将得到的混合物在 -20°C 至 -10°C 搅拌 4h, 然后使反应温度缓慢达到 20°C (过夜), 用 8M NaOH 水溶液 (70ml) 处理, 在 20°C 搅拌 20h, 用 MTBE (400ml) 萃取。用 MTBE (150ml) 萃取水相, 用 2M HCl 水溶液 (100ml) 将合并的有机相洗涤 2 次, 用 H_2O (100ml) 洗涤 1 次, 用饱和 NaCl 水溶液 (100ml) 洗涤 1 次, 用 MgSO_4 干燥, 过滤, 并蒸发溶剂。对粗产物 (2.4g) 进行 FC (200g 0.015-0.040mm- SiO_2 , 流速 : 60ml/min., 己烷 / 甲基叔丁基 100:0 - 85:15, 30min. 内) 得到 (3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-3, 3a, 4, 5, 6, 7-六氢甘菊环-1(2H)-酮 (130mg, 4%)。

[0078] ^{13}C -NMR(125MHz, C_6D_6) : δ 205.1(s, C(1)), 153.2(s, C(8)), 150.9(s, C(2')), 137.2(s, C(8a)), 109.1(t, C(1')), 49.7(d, C(5)), 48.0(t, C(2)), 44.8(d, C(3a)), 37.1(t, C(7)), 32.9(t, C(4)), 31.8(d, C(3)), 30.2(t, C(6)), 21.4(q, MeC(8)), 21.0(q, C(3')), 15.9(q, MeC(3))。

[0079] MS(EI) : 219(7), 218(41), 204(8), 203(51), 190(5), 185(6), 175(20), 163(10), 162(20), 161(40), 150(20), 149(12), 148(15), 147(27), 135(20), 134(12), 133(42), 121(33), 120(85), 119(51), 109(30), 108(100), 107(83), 106(22), 105(67), 95(60), 94(14), 93(66), 92(16), 91(79), 81(20), 80(20), 79(63), 78(12), 77(51), 69(30), 67(40), 65(26), 55(42), 53(36), 43(17), 41(65), 39(35)。

[0080] B) (1R, 3S, 3aS, 5R)-和 (1S, 3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-八氢甘菊环-1-醇

[0081] 在 -10°C , 用硼氢化钠 (9.2mg, 0.243mg) 处理 (3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-3, 3a, 4, 5, 6, 7-六氢甘菊环-1(2H)-酮 (53mg, 0.243mmol)

和 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (90mg, 0.243mmol) 在 MeOH (5ml) 中的混合物, 将得到的混合物在 0°C 搅拌 20min., 倾入到饱和 NH_4Cl 水溶液 (5ml) 和冰中, 用乙醚 (3ml) 萃取 2 次。用饱和 NaHCO_3 水溶液 (3ml)、饱和 NaCl 水溶液 (3ml) 洗涤合并的有机相, 用 MgSO_4 干燥, 过滤, 并蒸发溶剂。对粗产物 (52mg, GC :93:7 (1R)/(1S)-差向异构体) 进行 FC (5g SiO_2 , 己烷/MTBE 10:0.1-10:0.2-10:0.5) 得到 (1R, 3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-八氢甘菊环-1-醇 (34mg, 64%) 和 (1S, 3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-八氢甘菊环-1-醇 (1mg, 2%)。

[0082] I) (1R, 3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-八氢甘菊环-1-醇:

[0083] ^{13}C -NMR (125MHz, C_6D_6): δ 151.67 (s, C(2')), 145.01 (s, C(8a)), 135.22 (s, C(8)), 108.51 (t, C(1')), 73.69 (d, C(1)), 51.02 (d, C(5)), 46.28 (d, C(3a)), 43.26 (t, C(2)), 36.03 (d, C(3)), 35.41 (t, C(7)), 33.70, 31.83 (2t, C(4), C(6)), 21.78, 20.70, 16.72 (3q, C(3'), MeC(3), MeC(8))。

[0084] MS (EI, 极性柱 VF-WAX): 221 (4), 220 (27), 205 (13), 202 (14), 187 (17), 177 (11), 164 (21), 163 (32), 159 (11), 151 (12), 149 (18), 147 (12), 145 (17), 138 (23), 137 (20), 133 (19), 131 (13), 124 (13), 123 (32), 122 (13), 121 (29), 120 (22), 119 (38), 110 (21), 109 (45), 108 (100), 107 (58), 105 (31), 97 (15), 95 (50), 93 (40), 91 (32), 81 (25), 79 (26), 77 (20), 69 (21), 67 (24), 65 (8), 55 (31), 53 (15), 43 (21), 41 (39), 39 (13)。

[0085] 气味描述: 木香。

[0086] II) (1S, 3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-八氢甘菊环-1-醇:

[0087] ^{13}C -NMR (125MHz, C_6D_6): δ 151.88 (s, C(2')), 146.61 (s, C(8a)), 135.79 (s, C(8)), 108.84 (t, C(1')), 72.06 (d, C(1)), 51.72 (d, C(5)), 45.16 (d, C(3a)), 43.26 (t, C(2)), 35.20 (d, C(3)), 35.01 (t, C(7)), 31.67, 31.43 (2t, C(4), C(6)), 21.59, 20.86, 15.54 (3q, C(3'), MeC(3), MeC(8))。

[0088] MS (EI, 极性柱 VF-WAX): 221 (11), 220 (73), 205 (29), 202 (13), 191 (9), 187 (22), 177 (34), 164 (26), 163 (64), 159 (25), 151 (27), 150 (13), 149 (31), 147 (14), 146 (13), 145 (33), 138 (26), 137 (57), 133 (35), 131 (25), 125 (19), 124 (21), 123 (48), 122 (17), 121 (42), 120 (35), 119 (52), 111 (23), 110 (34), 109 (62), 108 (85), 107 (98), 106 (16), 105 (54), 97 (26), 95 (100), 93 (56), 91 (50), 81 (40), 79 (41), 77 (34), 69 (33), 67 (37), 65 (12), 55 (50), 53 (25), 43 (32), 41 (65), 39 (19)。

[0089] 气味描述: 木香。

[0090] 实施例 3: 来自包含 α -愈创木烯的烯烃混合物的 (1R, 3S, 5R, 8S)-/(1S, 3S, 5R, 8S)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢甘菊环-1-醇和莎草酮的混合物

[0091] 根据 GC-MS 分析的原料烯烃混合物的组成 (%w/w): δ -榄香烯 (0.3), β -广藿香烯 (5.6), β -榄香烯 (3), 环塞瑟尔烯 (cycloseychellene) (1.75), β -石竹烯 (7), α -愈创木烯 (27), α -广藿香烯 (10), 塞瑟尔烯 (seychellene) (14), δ -广藿香烯 (5.5), γ -广藿香烯 (0.45), α -葎草烯 (humulene) (1), aciphyllene (4), α -布藜烯 (18)。

[0092] 将富含 α -愈创木烯的烯烃馏分 (200g)、1M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ pH 7.5 缓冲液 (200ml)、DeniLite[®] II S 漆酶 (20g; 来自 Novozymes) 和水 (1600ml) 的混合物剧烈搅拌, 同时使空气流缓慢通过导气管烧结玻璃底部发泡, 在 40°C 加热 46 小时。空气发泡停止, 将 NaOH (20g, 0.5mol) 加入到混合物中, 该混合物在剧烈搅拌和 N_2 -发泡下加热至回流 9.5h, 同时混合物颜色从黄色变成棕色。将得到的混合物冷却至 25°, 倾入到 H_2O (750ml) 中, 用 MTBE 萃取 2 次 (750 和 350ml)。用 H_2O (250ml) 将合并的有机相洗涤 2 次, 用饱和 NaCl 水溶液 (250ml) 洗涤 1 次, 并用 MgSO_4 干燥。过滤并蒸发溶剂得到 188g 粗物质。短程蒸馏得到 55.5g (28% 收率, 基于 200g 烯烃混合物) 嗅觉纯的物质 (馏分 8-15, 104-153°C / 0.10mbar, 油浴温度 125-175°C)。

[0093] GC-分析: 7.0% 石竹烯氧化物, 2.9% (1R, 3S, 5R, 8S)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢甘菊环-1-醇, 3.1% (1S, 3S, 5R, 8S)-差向异构体, 4.2% β -广藿香烯酮, 7.2% 莎草酮, 0.3% α -布藜烯酮, 0.5% (1R, 3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-八氢甘菊环-1-醇 (式 I 的化合物), 0.9% (1S, 3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-八氢甘菊环-1-醇 (式 I 的化合物)。

[0094] 混合物的气味描述 (馏分 8-15): 木香、花香、烟草味, 使人想起广藿香和胡椒的一些香韵。

[0095] 实施例 4: 获自富含 α -布藜烯的烯烃馏分的组合物

[0096] 根据 GC-MS 分析的原料烯烃混合物的组成 (%w/w): α -愈创木烯 (0.7), α -广藿香烯 (4.5), 塞瑟尔烯 (2.8), δ -广藿香烯 (1.7), γ -广藿香烯 (1.1), α -葎草烯 (0.4), aciphyllene (14), α -布藜烯 (66)。

[0097] 将富含 α -布藜烯的烯烃馏分 (400g)、1M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ pH 7.5 缓冲液 (200ml)、DeniLite[®] II S 漆酶 (20g) 和水 (1400ml) 的混合物剧烈搅拌, 同时使空气流缓慢通过导气管烧结玻璃底部发泡, 在 40°C 加热 68 小时。空气发泡停止, 将 NaOH (20g, 0.5mol) 加入到混合物中, 该混合物在剧烈搅拌和 N_2 -发泡下加热至回流 9.5h, 同时混合物颜色从黄色变成棕色。将得到的混合物冷却至 25°, 倾入到 H_2O (1500ml) 中, 用 MTBE 萃取 2 次 (1500 和 750ml)。用 H_2O (500ml) 将合并的有机相洗涤 2 次, 用饱和 NaCl 水溶液 (500ml) 洗涤, 用 MgSO_4 干燥。过滤并蒸发溶剂得到 406g 粗物质。短程蒸馏得到 181g (45% 收率, 基于 400g 烯烃混合物) 嗅觉纯的物质 (馏分 7-16, 108-160°C / 0.06mbar, 油浴温度 140-200°C)。

[0098] GC-分析: 15% α -布藜烯氧化物, 1% β -广藿香烯酮, 1.25% 莎草酮, 1.8% 布藜烯酮, 0.1% (1R, 3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-八氢甘菊环-1-醇 (式 I 的化合物), 1.6% (1S, 3S, 3aS, 5R)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-八氢甘菊环-1-醇 (式 I 的化合物)。

[0099] 混合物的气味描述 (馏分 7-16): 木香、烟草味, 使人想起广藿香和胡椒的一些香韵。

[0100] 实施例 5: 来自富含 α -愈创木烯的烯烃混合物的 (1R, 3S, 5R, 8S)-/ (1S, 3S, 5R, 8S)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢甘菊环-1-醇和 (-)-莎草酮的混合物

[0101] 根据 GC-MS 分析的原料烯烃混合物的组成 (%w/w): δ -榄香烯 (0.14), β -广藿香烯 (3.8), 环塞瑟尔烯 (2.3), β -石竹烯 (12), α -愈创木烯 (49), α -广藿香烯 (11), 塞

瑟尔烯 (14.5), aciphyllene (0.2), α -布藜烯 (0.4)。

[0102] 将富含 α -愈创木烯的烯烃馏分 (500g)、1M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ pH 7.5 缓冲液 (200ml)、DeniLite[®] II S 漆酶 (20g) 和水 (1300ml) 的混合物剧烈搅拌,同时使空气流缓慢通过导气管烧结玻璃底部发泡,在 40°C 加热 69 小时。空气发泡停止,将 NaOH (20g, 0.5mol) 加入到混合物中,该混合物在剧烈搅拌和 N_2 -发泡下加热至回流 9.5h,同时混合物颜色从黄色变成棕色。将得到的混合物冷却至 25°,倾入到 H_2O (1500ml) 中,用 MTBE 萃取 2 次 (1500 和 1000ml)。用 H_2O (500ml) 将合并的有机相洗涤 2 次,用饱和 NaCl 水溶液 (500ml) 洗涤 1 次,用 MgSO_4 干燥。过滤并蒸发溶剂得到 493g 粗物质。短程蒸馏得到 140g (28% 收率,基于 500g 烯烃混合物) 嗅觉纯的物质 (馏分 6-13, 105-147°C /0.05mbar, 油浴温度 130-180°C)。

[0103] GC-分析: 15.0% 石竹烯氧化物, 5.4% (1R, 3S, 5R, 8S)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢甘菊环-1-醇, 4.5% (1S, 3S, 5R, 8S)-差向异构体, 2.7% β -广藿香烯酮, 12.9% 莎草酮。

[0104] 混合物的气味描述 (馏分 6-13): 木香、花香、烟草味,使人想起广藿香和胡椒的一些香韵。

[0105] 实施例 6: 来自广藿香油的 (1R, 3S, 5R, 8S)-/(1S, 3S, 5R, 8S)-3, 8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢甘菊环-1-醇和 (-)-莎草酮的混合物

[0106] 根据 GC-MS 分析的原料烯烃混合物的组成 (%w/w): β -广藿香烯 (2), β -石竹烯 (3), α -愈创木烯 (16), α -广藿香烯 (6.5), 塞瑟尔烯 (7), α -布藜烯 (20), 广藿香醇 (38)。

[0107] 将不含铁的印度尼西亚广藿香 (200g)、1M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ pH 7.5 缓冲液 (200ml)、DeniLite[®] II S 漆酶 (20g) 和水 (1600ml) 的混合物剧烈搅拌,同时使空气流缓慢通过导气管烧结玻璃底部发泡,在 40°C 加热 52 小时。空气发泡停止,向在剧烈搅拌下加热至回流和 N_2 -发泡 9h、同时混合物颜色从黄色变成棕色的混合物中加入 NaOH (20g, 0.5mol)。将得到的混合物冷却至 25°,倾入到 H_2O (1500ml) 中,用 MTBE 萃取 2 次 (1500 和 750ml)。用 H_2O (500ml) 将合并的有机相洗涤 2 次,用饱和 NaCl 水溶液 (500ml) 洗涤 1 次,用 MgSO_4 干燥。过滤并蒸发溶剂得到 196g 粗物质。短程蒸馏得到 47g (23% 收率,基于 200g 烯烃混合物) 嗅觉纯的物质 (馏分 8-13, 100-135°C /0.12mbar, 油浴温度 130-180°C)。

[0108] GC-分析: 1% α -布藜烯氧化物, 1.8% β -广藿香烯酮, 2.7% 莎草酮, 62% 广藿香醇 ((1R, 4S, 4aS, 6R, 8aS)-八氢-4, 8a, 9, 9-四甲基-1, 6-桥亚甲基萘-1(2H)-醇)

[0109] 混合物的气味描述 (馏分 8-13): 木香、壤香、花香、烟草味。

[0110] 实施例 7: 香料组合物

[0111]

成分	重量份 1/900
α 己基肉桂醛	80
来自意大利的香柠檬精油	250
豆蔻籽精油	3
柏木基甲基醚 ⁽¹⁾	120
胡荽籽精油	13
香豆素	20
环己醛(4-(4-羟基-4-甲基戊基)环己-3-烯甲醛)	65
二氢茉莉酮酸甲酯(2-(3-氧代-2-戊基环戊基)乙酸甲酯)	150
甲基柏木基酮 ⁽²⁾	110
玫瑰醚(4-甲基-2-(2-甲基丙-1-烯基)四氢-2H-吡喃) 10%/DPG	3
檀香(3-甲基-5-(2,2,3-三甲基环戊-3-烯基)戊-2-醇)	20
香草醛	6
根据实施例 3 得到的混合物	60

[0112] (1) (3R, 3aS, 6R, 7R, 8aS)-八氢-6-甲氧基-3, 6, 8, 8-四甲基-1H-3a, 7-桥亚甲基甘菊环

[0113] (2) 1-[(3R, 3aR, 7R, 8aS)-2, 3, 4, 7, 8, 8a-六氢-3, 6, 8, 8-四甲基-1H-3a, 7-桥亚甲基甘菊环-5-基]-乙酮

[0114] 一方面, 添加根据实施例 3 中所述方法得到的混合物给香料组合物赋予了使人联想起广藿香的一些香柏香韵和沉香的一些烟草样特征的木香、香脂、辛辣香型, 另一方面, 赋予了使人联想起干燥叶的花香、玫瑰香香型。此外, 添加实施例 3 的混合物加强了香柠檬-香豆素的谐香且由此增强了完整香气的扩散性、浓郁性和余味。

[0115] 实施例 8: 用于例如沐浴凝胶的香料组合物

[0116]

成分	重量份 1/1000
乙酸顺式-3-己烯酯	2
乙酸萜品酯(乙酸 2-(4-甲基环己-3-烯基)丙-2-基酯)	60
乙酸邻叔丁基环己酯(乙酸 2-(1,1-二甲基乙基)-环己醇酯)	50
α -己基肉桂醛(2-(苯基亚甲基)-辛醛)	60
癸醛(C10 醛)	1
烯丙基戊基乙醇酸酯(2-(异戊氧基)乙酸烯丙酯)	4
香茅醇	80
β 突厥酮	1
二羟基月桂烯醇	60
花青醛(3-(3-异丙基苯基)-丁醛)	3
苹果酯(2-甲基(1,3-二氧戊环-2-乙酸)-乙酯)	20
加乐麝香 ⁽¹⁾	100
香叶醇	150
二氢茉莉酮酸甲酯(3-氧代-2-戊基(环戊烷乙酸)甲酯)	50
β 紫罗兰酮	15
铃兰醛(4-(1,1-二甲基乙基)- α -甲基-苯丙醛)	50
芳樟醇(3,7-二甲基-(辛-1,6-二烯-3-醇))	150
母菊酯(2-甲基戊酸乙酯)	4
法老酮(2-环己基-1,6-庚二烯-3-酮) 10%/DPG	3
Pomarose [®] (5,6,7-三甲基辛-2,5-二烯-4-酮) 10%/DPG	4
水杨酸己酯	80
柑桔精油	30
三环萜醛(2,4-二甲基-(3-环己烯-1-甲醛))	1
紫罗兰腈(2,6-壬二烯腈) 10%/TEC 1%/DPG	2
实施例 1 的标题化合物	20

[0117] (1) 1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,6,7,8,8-六甲基-环戊并[g]-2-苯并吡喃

[0118] 添加实施例 1 的标题化合物之一(即(1R,3S,5R,8S)-或(1S,3S,5R,8S)-3,8-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢甘菊环-1-醇)或其混合物赋予了天然、花香、玫瑰香型和使人联想起覆盆子果香内涵。

[0119] 实施例 9:香料组合物

[0120]

成分	重量份 1/1000
丙二醇	978.7245
香草醛	2.040816
麦芽酚(3-羟基-2-甲基-4H-吡喃-4-酮)	5.102041
覆盆子酮(4-(4-甲氧基苯基)-丁-2-酮)	12.244898
乙基香草醛	1.020408
乙酸异-丁酯	0.051020
鸢尾酮 α (4-(2,5,6,6-四甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮)	0.816327

[0121] 制备上述覆盆子香精的 0.08 重量 % 的水溶液并且评价添加 0.001ppm 根据实施例 3 得到的馏分 8-15 的效果。

[0122] 添加根据实施例 3 得到的混合物带来了使人联想起野生型覆盆子的复杂性、带草香的和成熟效果的独特和天然感觉。当将根据实施例 3 得到的混合物含量降至 0.0001ppm 时,观察到了类似的效果。