



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101001832 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200580026175.9

(22) 申请日 2005.08.03

(30) 优先权数据

04018569.6 2004.08.05 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.02.02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2005/002325 2005.08.03

(87) PCT申请的公布数据

W02006/016248 EN 2006.02.16

(73) 专利权人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦

专利权人 路易·巴斯德大学

国家科研中心

(72) 发明人 让-马里·莱恩

安德烈亚斯·赫尔曼

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

代理人 刘激扬

(51) Int. Cl.

C07C 251/78 (2006.01)

C07C 49/86 (2006.01)

A61L 9/01 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2001/0014661 A1, 2001.08.16, 说明书第2栏.

US 4708821 A, 1987.11.24, 说明书第5和6栏.

EP 1184359 A1, 2002.03.06, 说明书第9栏0052段及图1.

审查员 李广科

权利要求书 2 页 说明书 33 页 附图 2 页

(54) 发明名称

动态混合物在香味受控释放上的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种动态混合物形式的释放系统,该动态混合物通过在水存在下使至少一种腈衍生物和至少一种加香、调味、驱虫或诱虫、杀菌和/或杀真菌的醛或酮反应获得。本发明的混合物能够以受控的和延长的方式在周围环境中释放所述醛或酮。而且,本发明也涉及所述动态混合物作为加香成分以及含有本发明混合物的加香组合物或香味制品的应用。

1. 一种在含水介质中通过下列化合物的反应而获得的动态混合物形式的释放系统，
 i) 至少一种肼衍生物，和
 ii) 至少一种具有分子量在 80 ~ 230g/mol 之间的，且是加香、调味、驱虫或诱虫成分的活性醛或酮，

其中，所述肼衍生物是：

- (1) ArCONHNH_2 或 ArNHNH_2 ，其中 Ar 是取代或未取代的 C_{6-9} 苯基，或 C_{3-5} 芳香族杂环；
- (2) 缩氨基脲 Ar-NH-CO-NHNH_2 、缩氨基硫脲 Ar-NH-CS-NHNH_2 或芳烃磺酰肼 $\text{Ar-SO}_2\text{-NHNH}_2$ ，其中 Ar 如上定义；
- (3) $\text{R}^5\text{OCONHNH}_2$ ，其中 R^5 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基；
- (4) $(\text{NH}_2\text{NHCO})_n\text{-Alk}$ ，其中 n 为 1 ~ 4，Alk 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 的直链、支链或环状烃基，该基非强制性选择地由两个 OH 基取代并非强制性选择地含有一个或两个氮原子；
- (5) $(\text{NH}_2\text{NHCOCCH}_2)_n(\text{R}^6)_{2-n}\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^6)_{2-n}(\text{CH}_2\text{CONHNH}_2)_n$ 或 $(\text{NH}_2\text{NHCOCCH}_2)_m(\text{R}^6)_{3-m}\text{N}$ ，其中 n 是 1 或 2，m 是 1、2 或 3 且 R^6 是氢原子或 R^5 基；
- (6) $\text{Q}((\text{CH}_2)_d\text{COOR}^6)_{3-n}((\text{CH}_2)_d\text{CONHNH}_2)_n$ ，其中 R^6 如上定义，n 是 1、2 或 3 且 Q 是 N 或 COR^6 ，d 是 0 或 1；或
- (7) $\text{H}_2\text{NNR}^6\text{CONR}^6\text{NH}_2$ 或 $\text{H}_2\text{NNR}^6\text{COCONR}^6\text{NH}_2$ ，其中 R^6 如上定义；
- (8) 果胶的聚肼；或
- (9) 聚甲基丙烯酸甲酯和它们的共聚物的聚肼、聚丙烯酸甲酯和它们的共聚物的聚肼或聚(4-乙烯苯甲酸酯)和它们的共聚物的聚肼。

2. 一种根据权利要求 1 的释放系统，其中含水介质含有至少 30% w/w 的水。
3. 一种根据权利要求 1 的释放系统，其中 Ar 是苯基、甲苯基、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 或呋喃。
4. 一种根据权利要求 1 的释放系统，其中 Alk 是 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_8 、 C_{12} 、 C_{16} 、 C_{18} 、 $(\text{CHOH})_2$ 或 $\text{CH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2$ 的直链、支链或环状烃基。
5. 一种根据权利要求 1 的释放系统，其中活性醛或酮的蒸气压高于 2.0Pa。
6. 一种根据权利要求 1 的释放系统，其中活性醛或酮的蒸气压高于 5.0Pa。
7. 一种根据权利要求 1 的释放系统，其中所述活性醛或酮选自 C_{6-20} 加香醛和 C_{6-20} 加香酮组成的组。

8. 一种加香组合物，包含：

- i) 一种权利要求 1 定义的作为加香成分的释放系统；
- ii) 至少一种选自香料载体和香料基料组成的组中的成分；和
- iii) 非强制性选择的至少一种香料佐剂。

9. 一种香味制品，包含：

- i) 一种权利要求 1 定义的作为加香成分的释放系统；和
- ii) 一种液体消费品基料。

10. 一种根据权利要求 9 的香味制品，其中消费品基料是液体洗涤剂或织物柔软剂，香水，须后水，卫生产品或头发护理产品，身体护理产品，含有液体加香成分的空气清新剂，化妆品制剂，织物清新剂，熨烫水，擦净剂或漂白剂。

11. 一种根据权利要求 9 的香味制品，其中消费品基料是古龙水，香味液体皂、淋浴或沐浴摩丝、油或凝胶，洗发香波，液体基除臭剂或防汗剂。

12. 一种香味制品,包含:
- i) 一种权利要求 1 中定义的肼衍生物;
 - ii) 一种含有至少一种分子量为 $80 \sim 230\text{g/mol}$ 的加香醛或酮的香味或加香组合物;
- 和
- iii) 将在水存在下使用的固体消费品基料。
13. 一种权利要求 1 定义的释放系统作为加香、调味、驱虫或诱虫成分的应用。
14. 一种权利要求 1 定义的肼衍生物的应用,作为添加剂其可延长含有至少一种如权利要求 1 定义的活性醛或酮和水的加香组合物的加香效果。

动态混合物在香味受控释放上的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及在水的存在下,由至少一种肼衍生物和至少一种活性醛或酮结合而获得的一种动态混合物。本发明的混合物能够在周围环境中以受控制的和延长的方式释放所述活性化合物。

[0002] 本发明还涉及所述动态混合物作为加香成分以及含有本发明混合物的加香组合物或香味制品的应用。本发明的另一个目的是使用特定的肼衍生物作为添加剂来延长特定的醛或酮的加香效果。

背景技术

[0003] 活性化合物,例如香料,以及诱虫剂或驱虫剂,还有某些杀菌剂,是仅在有限的时间段内能够被察觉到的挥发性分子。例如,香料工业对能够在一定时期内延长或增强香料的加香效果的组合物或添加剂有特别的兴趣,如为了克服在照原样使用加香成分时遇到的问题,其太易挥发或具有较弱的亲和性或仅以小量沉积在最后应用的表面上。这些组合物或添加剂可以被用在各种应用上,例如用在精细或功能性香料或化妆品制剂上。纺织品的洗涤是一个特殊的领域,在其中不断探索,对于确保活性物质的作用,特别是香料,在洗涤和干燥后的一定时期内有效。实际上,已知许多具有气味的特别适用于这类应用的物质在洗熨中缺乏持久力,或在漂洗时不能保持在衣物上,结果是它们的加香效果仅是暂时的并且不是非常强烈的。考虑到在香料业中这类应用的重要性,这一领域中的研究一直持续着,特别是为了找到对前述问题新的、及更有效的解决方案。

[0004] 在应用期间或应用后通过化学反应释放活性材料(使用 O_2 、光、酶、水(pH)或温度作为释放引发物)的多种化学释放系统已经被描述为除封装系统外的一种选择。一般而言,由于它们固有的不稳定性,前体常在储存期间在应用基料中分解,因此在想要的使用之前释放它们的香味原材料。

[0005] 如我们所知,本发明组合物中的任一个都不是现有技术已知的,并且肼衍生物从未被公开过作为以下进一步揭示的应用。

[0006] 使用肼和羰基衍生物的动态库由制药工业得知。然而,在这样的现有技术库中,酮或醛是药物活性化合物,且库本身或用于产生大量具有或多或少的生物活性化合物,或用于生物受体或配体的快速鉴定。没有所述现有技术文献暗示过或允许合理期望过,羰基化合物和肼衍生物的加成产物形成的可逆性可允许以受控方式释放所述羰基化合物或该库可被成功地用作加香成分或甚至它们允许延长加香化合物尤其是消费品中的香味效果。

发明内容

[0007] 我们现在已意外地发现在水存在下,由至少一种肼衍生物和至少一种活性醛或酮结合而获得的一种动态混合物能够以受控的且延长的方式释放所述活性醛或酮的有价值的成分。

[0008] “动态混合物”我们这里指一种含有溶剂、几个起始组分以及在各种起始组分间可

逆反应的结果得到的几个加成产物的组合物。所述动态混合物利用可逆的化学反应,特别是通过可逆的胍/羰基缩合反应的脘的形成和裂解。各种起始和加成产物的比例取决于起始组分间每个可能的反应的平衡常数。所述“动态混合物”的有效性源于所有组分间的协同效果。

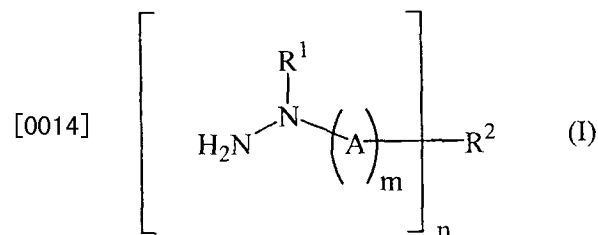
[0009] 术语“活性”我们这里指所提到的能够为周围环境带来益处或效果的醛或酮,特别是加香、调味、驱虫或诱虫、杀菌和/或杀真菌效果。因此,例如,所述“活性醛或酮”具有至少一种使其用作加香或调味成分、驱虫剂或诱虫剂或杀菌剂或杀真菌剂的性质。

[0010] 根据所有以上和以下提到的本发明的实施方式,当活性醛或酮是加香成分,即加香醛或酮时,本发明的释放系统是特别有用的。“加香醛或酮”是一种在香料工业中通用的化合物,即一种用作加香制品或组合物中的活性成分以给予快感的化合物。换句话说,被认为是加香成分的这样的醛或酮,必须被香料领域的技术人员认可能够以积极的或愉快的方式赋予或改变组合物的气味,而不仅是具有气味。从现在开始我们提到的所述“加香醛或酮”也将作为“加香化合物”。

[0011] 一般而言,本发明精确地以同样的方式进行,与活性醛或酮的确切的性质无关。因此,可以理解,即使本发明此后进一步说明“加香化合物”的特殊例子,下面的实施方式也可用于其它活性醛或酮(即例如,用“诱虫”或“驱虫和杀菌”代替表述“加香”是可能的)。

[0012] 现在,根据本发明的具体实施方式,本发明涉及一种动态混合物形式的释放系统,该释放系统在含水介质中通过下列化合物的反应而获得,

[0013] i) 至少一种式(I)的胍衍生物



[0015] 其中

[0016] a) R^1 代表氢原子、 C_1 到 C_5 的烷基或非强制性选择地由至多三个 R^3 基取代的苯基;

[0017] R^3 代表选自 OR 、 NR_2 、 SO_3R 、 C_{1-4} 的烷基和 COOR 组成的组中的基团, R 代表氢原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烷基或聚乙二醇基或聚丙二醇基、苯基或 $\text{C}_6 \sim \text{C}_9$ 的烷基芳基;

[0018] A 代表选自 $\text{C}=\text{O}$ 、 SO_2 、 $\text{C}=\text{S}$ 和 $\text{C}=\text{NR}$ 组成的组中的官能团;且

[0019] $\text{I}) m$ 是 0 或 1; n 是 1、2、3 或 4; 且 R^2 代表衍生自非强制性选择地含有一个、两个或三个氮或氧原子的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 的直链、支链或环状烃基, 优选烷基, 或衍生自苯基, 或衍生自 C_{4-5} 杂芳香族基的单、双、三或四基, 所述 R^2 非强制性选择地被至多三个 R^3 基取代; 或

[0020] $\text{II}) m$ 是 1; n 是 1、2 或 3; 且 R^2 代表 $\text{N}(\text{R}^4)_{3-n}$ 基, R^4 表示 R^1 基或 R^3CO 基; 或

[0021] $\text{III}) m$ 是 1 或 2; n 是 1; 且 R^2 代表 NR^1NH_2 基;

[0022] $\text{IV}) m$ 是 1; n 是 1; 且 R^2 是由 NR_3X 或 $(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{X}$ 基 (NC_5H_4 是吡啶基) 取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的直链、支链或环状烃基, 优选烷基, X 表示卤素原子或硫酸盐; 或

[0023] $\text{V}) m$ 是 0 或 1; n 是 2 ~ 5000 的整数; R^2 代表聚亚烷基、聚乙二醇、聚丙二醇或含有 2 ~ 5000 个单体单元的多糖链; 或

[0024] b) R^1 、 A 和 R^2 一起代表非强制性选择地含有至多 4 个氧、氮或硫原子的 5 或 6 元环;

[0025] 和

[0026] ii) 至少一种具有分子量在 80 ~ 230g/mol 之间的, 且是加香、调味、驱虫或诱虫、杀菌或杀真菌成分的, 特别是选自由含有 C₆₋₂₀ 加香醛和 C₆₋₂₀ 加香酮组成的组中的活性醛或酮。

[0027] 动态混合物通过一种或多种胍衍生物和一种或多种加香成分在含水介质中反应获得。“含水介质”我们这里指含有至少 10% w/w, 或甚至 30% w/w 的水和非强制性选择的一种脂肪醇如 C₁ ~ C₃ 的醇, 例如乙醇的分散介质。更优选的, 所述介质含有至少 50% w/w, 或甚至 70% w/w 的非强制性选择地含有至多 30% 表面活性剂的水。根据本发明的特定实施方式, 含水介质的 pH 值可在 2 ~ 6 之间。

[0028] 根据本发明的另一个特定实施方式, 优选的胍衍生物如通式 (I) 其中:

[0029] R¹ 代表氢原子、甲基或乙基、或非强制性选择地由一个或两个 R³ 基取代的苯基;

[0030] R³ 代表选自由 OR、NR₂、SO₃R、C₁₋₄ 的烷基和 COOR 组成的组中的基团, R 代表氢原子、C₁ ~ C₅ 的烷基或聚乙二醇基或聚丙二醇基、苯基或 C₆₋₇ 的烷基芳基;

[0031] A 代表选自由 C = O、C = S 和 SO₂ 所组成的组中的官能团; 且

[0032] I)m 是 0 或 1; n 是 1、2、3 或 4; 且 R² 代表衍生自非强制性选择地含有至多三个氮或氧原子的 C₁ ~ C₆ 的直链、支链或环状烷基, 或衍生自苯基或衍生自 C₄₋₅ 杂芳香族基的单、双、三或四基, 所述 R² 非强制性选择地被至多三个 R³ 基取代, R³ 具有同上述相同的意义; 或

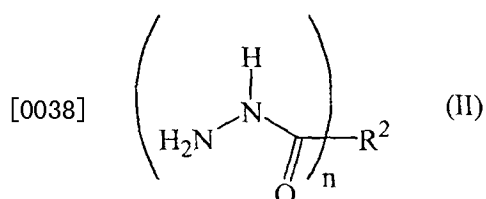
[0033] II)m 是 1; n 是 1 或 2; 且 R² 代表 N(R⁴)_{3-n} 基, R⁴ 表示 R¹ 基或 R³CO 基; 或

[0034] III)m 是 1 或 2; n 是 1; 且 R² 代表 NR¹NH₂ 基;

[0035] IV)m 是 1; n 是 1; 且 R² 是被 NR₃X 或 (NC₅H₄)X 基取代的 C₁₋₃ 的直链、支链或环状烷基, X 表示卤素原子; 或

[0036] V)m 是 0 或 1; n 是 2 ~ 5000 的整数; R² 代表聚亚烷基、聚乙二醇、聚丙二醇或含有 2 ~ 5000 个单体单元的多糖链。

[0037] 另外, 根据另一个本发明实施方式, 胍衍生物是如通式 (II) 的化合物



[0039] 其中

[0040] I)n 是 1、2、3 或 4 且 R² 代表衍生自非强制性选择地含有至多两个氮或氧原子的 C₁ ~ C₆ 的直链、支链或环状烷基, 优选烷基, 或衍生自苯基或衍生自 C₄₋₅ 杂芳香族基的单、双、三或四基, 所述 R² 非强制性选择地被一个或两个 R³ 基取代;

[0041] R³ 代表选自由 OR、NR₂、SO₃R、C₁₋₄ 的烷基和 COOR 组成的组中的基团, R 代表氢原子、C₁ ~ C₅ 的烷基或聚乙二醇基或聚丙二醇基、苯基或 C₆₋₇ 的烷基芳基; 或

[0042] II)n 是 1、2 或 3 且 R² 代表 N(R⁴)_{3-n} 基, R⁴ 表示氢原子、甲基或乙基或 R³CO 基; 或

[0043] V)n 是 2 ~ 3000 的整数; R² 代表分子量在 48 ~ 80000 的聚亚烷基、聚乙二醇或聚丙二醇链或含有 2 ~ 1000 个衍生自半乳糖醛酸的单体单元的多糖链。

[0044] 另外该通式 (II) 中的 R² 为阳离子基, 即, n 是 1 且 R² 代表 CH₂NMe₃X 或 CH₂-(NC₅H₄)X 基, X 表示卤素如氯。

[0045] 本发明所有的上述实施方式中,“聚亚烷基链”我们这里指的是由含有通式 $-R' C \equiv C(R')_2$ 部分的单体或共单体的聚合衍生而来的链,每个 R' 表示氢原子或 C_{1-7} 基链如 C_{1-3} 烷基或甚至是苯基。

[0046] 更具体地,上述实施方式中胼衍生物的非限定性的实例,可列举这些类:

[0047] i) $ArCONHNH_2$ 或 $ArNHNH_2$, 其中 Ar 是取代或未取代的 C_{6-9} 苯基,如苯基或甲苯基或 C_6H_4COOH , 或 C_{3-5} 芳香族杂环如呋喃;

[0048] ii) Girard-T 或 -P 试剂 (见 A. Girard 等的 *Helv. Chim. Acta* 1936, 19, 1095);

[0049] iii) 缩氨基脲 $Ar-NH-CO-NHNH_2$ 、缩氨基硫脲 $Ar-NH-CS-NHNH_2$ 或芳烃磺酰胼 $Ar-SO_2-NHNH_2$, 其中 Ar 如上定义;

[0050] iv) $R^5OCONHNH_2$, 其中 R^5 是 $C_1 \sim C_4$ 烷基;

[0051] v) 4H-1,2,4-三唑-4-胺衍生物;

[0052] vi) $(NH_2NHCOR)_n-Alk$, 其中 n 为 $1 \sim 4$, Alk 是 $C_2 \sim C_{18}$ 的直链、支链或环状烃,优选烷基,该基非强制性选择地由两个 OH 基取代并非强制性选择地含有一个或两个氮原子,如 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_8 、 C_{12} 、 C_{16} 、 C_{18} 、 $(CHOH)_2$ 、 $CH_2(CHOH)_2CH_2$;

[0053] vii) $(NH_2NHCOR)_n(R^6)_{2-n}NCH_2CH_2N(R^6)_{2-n}(CH_2CONHNH_2)_n$ 或 $(NH_2NHCOR)_m(R^6)_{3-m}N$, 其中 n 是 1 或 2, m 是 1、2 或 3 且 R^6 是氢原子或 R^5 基;

[0054] viii) $Q((CH_2)_dCOOR^6)_{3-n}((CH_2)_dCONHNH_2)_n$, 其中 R^6 如上定义, n 是 1、2 或 3 且 Q 是 N 或 COR^6 , d 是 0 或 1; 或

[0055] ix) $H_2NNR^6CONR^6NH_2$ 或 $H_2NNR^6COCONR^6NH_2$, 其中 R^6 如上定义;

[0056] x) 果胶的聚胼衍生物; 或

[0057] xi) 聚甲基丙烯酸甲酯和它们的共聚物的聚胼衍生物、聚丙烯酸甲酯和它们的共聚物的聚胼衍生物或聚(4-乙烯苯甲酸酯)和它们的共聚物的聚胼衍生物。

[0058] 此外重要的要提到的是,本领域的技术人员可以预见,一些通式 (I) 的胼衍生物,例如 iv) 中提及的,可以形成脂质系统如胶束或脂质体。

[0059] 活性化合物,特别是加香的活性化合物,是本发明动态混合物的另一个重要成分。

[0060] 该加香化合物包括,优选 7 ~ 15 个碳原子。

[0061] 根据本发明的实施方式,所述加香醛或酮的分子量为 $100 \sim 220g/mol$ 并有利地选自自由烯醛、烯酮、含有 CH_2CHO 或 $CHMeCHO$ 部分的醛、芳香醛或酮 (其中官能团直接连在芳香环上) 和环状或无环酮 (其中 CO 基是或不是环的一部分) 组成的组。

[0062] 此外,根据上述任一实施方式,有利地所述加香醛或酮特征是蒸气压高于 2.0Pa,该蒸气压使用软件 EPIwin v 3.10 (可在 2000 年从美国环境保护局得到) 计算而得。根据另一实施方式所述,蒸气压高于 5.0Pa,或甚至高于 7.0Pa。

[0063] 如上述进一步提及的,所有这些实施方式也应用在作为调味、驱虫或诱虫、杀菌或杀真菌成分的活性成分的情况下。

[0064] 更具体地,上述实施方式中的加香化合物的非限定性实例可列举如下:

[0065] A) 通式 $R''-CHO$ 的醛其中 R'' 是 $C_6 \sim C_{12}$ 的直链或 α -支链的烷基、苯甲醛、1,3-苯并二氧杂戊环-5-甲醛 (天芥菜精)、3-(1,3-苯并二氧杂戊环-5-基)-2-甲基丙醛、2,4-癸二烯醛、2-癸烯醛、4-癸烯醛、8-癸烯醛、9-癸烯醛、3-(6,6-二甲基-二环 [3.1.1] 庚-2-烯-2-基) 丙醛、2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛 (Triplal[®], 来源: International

Flavors&Fragrances, 纽约, 美国)、3,5-二甲基-3-环己烯-1-甲醛、1-(3,3-二甲基-1-环己基)-1-乙酮、5,9-二甲基-4,8-癸二烯醛、2,6-二甲基-5-庚烯醛 (甜瓜醛)、3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 (柠檬醛)、3,7-二甲基辛醛、3,7-二甲基-6-辛烯醛 (香茅醛)、(3,7-二甲基-6-辛烯基)乙醛、3-十二碳烯醛、4-十二碳烯醛、3-乙氧基-4-羟基苯甲醛 (乙基香兰素)、4-乙基苯甲醛、3-(2和4-乙基苯基)-2,2-二甲基丙醛、2-呋喃甲醛 (糠醛)、2,4-庚二烯醛、4-庚烯醛、2-己基-3-苯基-2-丙烯醛 (己基肉桂醛)、2-羟基苯甲醛、7-羟基-3,7-二甲基辛醛 (羟基香茅醛)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (香草醛)、4-和3-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛 (Lyrall[®], 来源: International Flavors and Fragrances, 纽约, 美国)、4-异丙基苯甲醛 (枯茗醛)、3-(4-异丙基苯基)-2-甲基丙醛、2-(4-异丙基苯基)丙醛、(4R)-1-对苄烯-9-甲醛 (Liminal[®], 来源: Firmenich SA, 日内瓦, 瑞士)、2-和4-甲氧基苯甲醛 (茴香醛)、6-甲氧基-2,6-二甲基庚醛 (甲氧基甜瓜醛)、8(9)-甲氧基-三环[5.2.1.0.(2,6)]癸-3(4)-甲醛 (Scentenal[®], 来源: Firmenich SA, 日内瓦, 瑞士)、4-甲基苯甲醛、2-(4-亚甲基环己基)丙醛、1-甲基-4-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醛 (Precyclemone[®], 来源: International Flavors and Fragrances, 纽约, 美国)、4-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醛 (Acropal[®], 来源: Givaudan-Roure SA, Vernier, 瑞士)、(4-甲基苯氧基)乙醛、(4-甲基苯基)乙醛、3-甲基-5-苯基戊醛、2-(1-甲基丙基)-1-环己酮、2,4-壬二烯醛、2,6-壬二烯醛、2-壬烯醛、6-壬烯醛、8-壬烯醛、2-辛烯醛、苯氧基乙醛、苯乙醛、3-苯基丁醛 (Trifernal[®], 来源: Firmenich SA, 日内瓦, 瑞士)、3-苯基丙醛、2-苯基丙醛 (氢化阿托醛)、3-苯基-2-丙烯醛 (肉桂醛)、3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛 (Lilial[®], 来源: Givaudan-Roure SA, Vernier, 瑞士)、3-(4-叔丁基苯基)丙醛 (Bourgeonal[®], 来源: Quest International, Naarden, 荷兰)、三环[5.2.1.0(2,6)]癸-4-甲醛、外-三环[5.2.1.0(2,6)]癸-8外-甲醛 (Vertral[®], 来源: Symrise, Holzminden, 德国)、2,6,6-三甲基-二环[3.1.1]庚-3-甲醛 (甲酰蒎烷)、2,4,6-和3,5,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醛、2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-乙醛 (龙脑烯醛)、2,6,10-三甲基-2,6,9,11-四烯十二醛、2,5,6-三甲基-4-庚烯醛、3,5,5-三甲基己醛、2,6,10-三甲基-9-十一碳烯醛、2-十一碳烯醛、10-十一碳烯醛或9-十一碳烯醛和它们的混合物如 Intreleven 醛 (来源: International Flavors and Fragrances, 纽约, 美国), 以及

[0066] B) 通式 $R'-(CO)-R''$ 的 C_{6-11} 酮其中 R' 和 R'' 是直链的烷基、大马烯酮和二氢大马酮、紫罗酮和甲基紫罗兰酮 (如 Iralia[®] Total, 来源: Firmenich SA, 日内瓦, 瑞士)、鸢尾酮、大环酮如, 环十五烷酮 (Exaltone[®]) 或 3-甲基-4-环十五碳烯-1-酮和 3-甲基-5-环十五碳烯-1-酮 (DeltaMuscenone) 或 3-甲基-1-环十五烷酮 (麝香酮) 全部来源于 Firmenich SA, 日内瓦, 瑞士、1-(2-氨基苯基)-1-乙酮、1-(5,5-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯-1-酮 (Neobutenone[®], 来源: Firmenich SA, 日内瓦, 瑞士)、1-(3,3-二甲基-1-环己基)-1-乙酮、2,5-二甲基-2-辛烯-6-酮、4,7-二甲基-6-辛烯-3-酮、(3,7-二甲基-6-辛烯氧基)乙醛、1-(2,4-二甲基苯基)-1-乙酮、4-(1,1-二甲基丙

基)-1-环己酮(Orivone[®],来源:InternationalFlavors and Fragrances,纽约,美国)、2,4-二-叔丁基-1-环己酮、4-氧代戊酸乙酯、1-(4-乙基苯基)-1-乙酮、2-己基-1-环戊酮、2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮、4-(4-羟基-1-苯基)-2-丁酮(覆盆子酮)、1-(2-和4-羟基苯基)-1-乙酮、4-异丙基-2-环己烯-1-酮、1-(4-异丙基-1-苯基)-1-乙酮、1(6),8-对孟二烯-2-酮(香芹酮)、4(8)-对孟烯-3-酮、1-(1-对孟烯-2-基)-1-丙酮、薄荷酮、(1R,4R)-8-巯基-3-对孟烷酮、1-(4-甲氧苯基)-1-乙酮、7-甲基-2H,4H-1,5-苯并二氧杂环庚烯-3-酮(Calone[®],来源:C. A. L. SA,Grasse,法国)、5-甲基-3-庚酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、3-氧-2-戊基-1-环戊烷乙酸甲酯(Hedione[®],来源:Firmenich SA,日内瓦,瑞士)、1-(4-甲基苯基)-1-乙酮(4-甲基苯乙酮)、5-甲基-外-三环[6.2.1.0(2,7)]十一烷-4-酮、3-甲基-4-(1,2,2-三甲基丙基)-4-戊烯-2-酮、2-萘基-1-乙酮、1-(八氢-2,3,8,8-四甲基-2-萘基)-1-乙酮(同分异构混合物,Iso E Super[®],来源:International Flavors and Fragrances,纽约,美国)、3,4,5,6,6-五甲基-3-庚烯-2-酮、2-戊基-1-环戊酮(Delphone,来源:Firmenich SA,日内瓦,瑞士)、4-苯基-2-丁酮(苄基丙酮)、1-苯基-1-乙酮(苯乙酮)、2-和4-叔丁基-1-环己酮、1-(4-叔丁基苯基)-1-乙酮)、2,4,4,7-四甲基-6-辛烯-3-酮、1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-酮(樟脑)、2,6,6-三甲基-1-环庚酮、2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮、4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-2-丁酮(二氢紫罗兰酮)、1-(2,4,4-三甲基-2-环己烯-1-基)-2-丁烯基-1-酮、1-(3,5,6-三甲基-3-环己烯-1-基)-1-乙酮、2,2,5-三甲基-5-戊基-1-环戊酮;

[0067] 其中带下划线的化合物在本发明实施方式中表示特别有用的香味醛或酮。

[0068] 而且,一些上述化合物也可用作加香、调味、驱虫或诱虫、杀菌或杀真菌的成分。

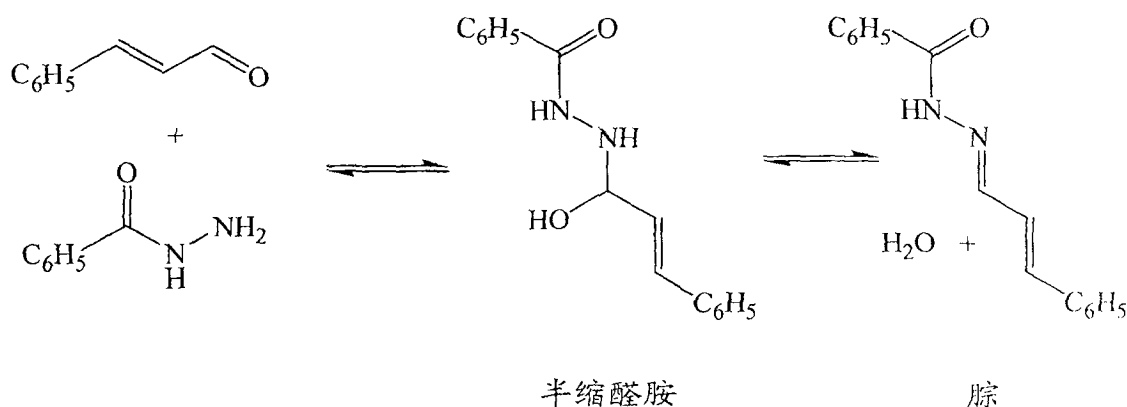
[0069] 本发明的释放系统能通过,在水的存在下,使至少一种通式(1)的化合物和至少一种加香化合物混合而获得。此外,由于在香料领域内具有化合的香料成分是非常有用的,以便获得更令人愉快的且自然的香味,所以通过至少两种肼衍生物和至少一种加香化合物一起反应得到的释放系统是被特别重视的。类似地,同样被特别重视的是通过至少一种或两种肼衍生物和至少两种、甚至至少三种加香化合物一起反应得到的释放系统。

[0070] 如上述提到的,本发明的释放系统含有几个起始组分,它们可以相互间以可逆的方式反应形成加成产物。

[0071] 动态混合物的主要成分被认为是游离的醛、酮、肼衍生物和得到的加成产物(如腙和中间半缩醛胺衍生物)。这种混合和平衡的特殊实例如图解(I)所示:

[0072] 图解(I):在含有一种特殊的醛和一种特殊的肼衍生物的动态混合物中存在的平衡和种类的实例

[0073]



[0074] 由于反应可逆的事实,动态混合物同样可通过在水中加入一种或多种腙衍生物并使混合物达到平衡而获得。然而,必须指出达到平衡点所需的时间可依据腙或肼衍生物作为起始原料使用的事实而明显变化,因为认为所述时间依赖于各种参数如介质的溶解度或碱度。

[0075] 本发明动态混合物通过在水存在下将加香化合物简单混合的制备,避免了额外的化学步骤(如腙的制备)的需要。

[0076] 因此,由于本发明的动态混合物的性质,通过这些化合物间自发形成的动态平衡的事实,它防止了在现有技术前体中观察到的产品不稳定的问题。只要消费品的参数(如浓度、温度、pH或湿度、表面活性剂的存在等)保持恒定,该平衡在产品储存期间就稳定。在给定参数设置情况下,达到平衡状态需要的时间主要依赖于包括在平衡产物形成中的最慢步骤的动力学速率常数。

[0077] 如上所述,本发明的释放系统包含各种成分。可以相信,一旦释放系统沉积在表面上,游离加香醛或酮开始蒸发,在周围环境中扩散它们典型的香味。所述蒸发扰乱了化学平衡,各种加成产物开始分解以便回复平衡。这种重新平衡的结果是游离加香醛或酮的再生,从而保持它们的浓度随时间相对恒定并避免太快的蒸发。

[0078] 现在,已经观察到释放系统的各种物理或热力学特性,如在表面的沉积或形成的加成产物量,可以被加香化合物的或肼衍生物的化学性质影响。另一个影响上述特性的方法是改变所述加香化合物和肼化合物的摩尔比。比如,加香化合物和肼衍生物的摩尔比越低,所有加香化合物蒸发用的时间越长。典型地用于最终消费品配方中的其它成分(如表面活性剂、乳化剂、胶凝剂或其它)的存在也可影响上述特性。

[0079] 因此,通过改变混合物成分的化学结构和他们的比率,就可能精细调整本发明动态混合物的释放特性,以至使它的特性适合目标消费品的特殊需要。

[0080] 依据最终应用,希望加香化合物蒸发速度的范围较宽。

[0081] 加香醛和/或酮的总摩尔量与通式(I)化合物的总摩尔量的比率可为1:2~50:1,优选1:1~10:1。

[0082] 如前述,本发明的释放系统能够控制活性醛或酮、特别是加香的醛或酮的释放。这样的性能使本发明的动态混合物特别适合作为活性组分。因此,本发明释放系统作为活性组分的应用是本发明的另一个目的。特别的它涉及一种方法,该方法用来赋予、增强、改进或改变加香组合物或香味制品的气味特性,该方法包括将有效量的本发明释放系统加入所述组合物或制品。

[0083] 另外,本发明的另一目的也涉及含有本发明释放系统的组合物。这也具体涉及一

种加香组合物,包含:

[0084] i) 一种如上定义的释放系统作为加香成分;

[0085] ii) 至少一种选自由香料载体和香料基料组成的组中的成分;和

[0086] iii) 非强制性选择的至少一种香料佐剂。

[0087] 优选的,在所述加香组合物中香料载体、香料基料和香料佐剂中的醛或酮的总摩尔量等于或高于释放系统中腈衍生物的摩尔量。

[0088] “香料载体”我们在此指从香料观点看实际上是中性的材料,即不会明显地改变加香成分的感官特性的材料。所述载体可以是液体。作为液体载体,可以引用作为非限定性例子的乳化系统,即溶剂和表面活性剂系统,或通常用于香料的溶剂。香料常用的溶剂的特性和类型的详细描述是非穷举的。然而,可以引用作为非限定性例子的溶剂,最常用的例如二丙二醇、邻苯二甲酸二乙酯、十四烷酸异丙酯、苯甲酸苄酯、2-(2-乙氧乙氧基)-1-乙醇或柠檬酸乙酯。

[0089] 一般来说,“香料基料”我们这里指含有至少一种加香助成分的组合物。

[0090] 所述加香助成分不是前述为动态混合物定义的醛或酮。而且,“加香助成分”其在此指这样一种化合物,该化合物用于加香配方或组合物以给予一种快感。换言之,这样的被认为是加香成分的助成分,必须是被本领域技术人员公认为能够以积极的或合意的方式给予或改变组合物的气味,而不仅是具有气味。

[0091] 基料中存在的加香助成分的性质和类型在此不保证更详细的说明,其在任何情况下都是非穷举的,技术人员能够在常识的基础上并根据预期的用途或应用及所希望的影响感官的效果来对它们进行选择。概括地说,这些加香助成分属于化学类,可以是醇、酯、醚、醋酸酯、腈、萜烯、含氮的或含硫的杂环化合物和精油,且所述加香助成分可以为天然或合成来源。又一类加香助成分可以是不与动态混合物中的腈衍生物发生反应的醛或酮。

[0092] 总之许多这类助成分被列于参考文献中,比如 S. Arctander 的书, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, USA, 或者其更新的版本,或者在相似性质的其它作品中,以及香料领域内大量的专利文献。可以理解该助成分也可是已知的以受控方式释放各种类型加香化合物的化合物。

[0093] 对于同时含有香料载体和香料基料的组合物,除之前指出的其它合适的香料载体还可以为乙醇、水/乙醇混合物、柠檬烯或其它萜烯、异链烷烃如以商标 Isopar[®] (来源:Exxon Chemical) 已知的那些或二醇醚和二醇醚酯如以商标 Dowanol[®] (来源:Dow Chemical Company) 已知的那些。

[0094] 一般而言,“香料佐剂”我们这里指能够给予额外附加的益处(如颜色、特定的耐光性、化学稳定性和其它)的成分。通常用于加香基料的佐剂的性质和类型是非穷举的,但必须提到的是所述成分是本领域技术人员公知的。

[0095] 由本发明的释放系统和至少一种香料载体所组成的本发明的组合物,代表了本发明的具体实施方式,以及包含本发明的释放系统、至少一种香料载体、至少一种香料基料和非强制性选择的至少一种香料佐剂的加香组合物。

[0096] 如上所预计的,本发明的动态混合物或组合物能够有利的用于为消费品带来益处,如加香。实际上,所述混合物具有的几种其它特性使它特别适合这个目的。因此,含有本发明释放系统的消费制品也是本发明的目的。

[0097] 实际上,例如,发明混合物的另一个优点是与纯的酮或醛相比,在加香醛或酮具有改进的在表面上的沉积性。

[0098] 所有上述特性,即改进的亲和性、延长的蒸发时间、改进的耐侵蚀剂稳定性和改进的沉积性,对于加香组合物是非常重要的。实际上,当所述组合物要用在精细香料时,本发明的混合物可允许产生新的加香效果,该效果用别的方式很难达到,比如可存在几个小时的新鲜的青草气味。对于想要用在功能香料的加香组合物的情况,上述特性也是非常重要的。例如,在洗涤组合物中的加香成分通常在表面上的持久力很小,因而常被除去,如在漂洗水中或在所述表面干燥时。这一问题可以通过使用本发明动态混合物来解决,该混合物具有改进的储存稳定性和表面亲和性,如在纺织品或头发上。

[0099] 因此,根据本发明的混合物,由于单位时间内更低的且更均衡的蒸发,导致受控的有气味分子的释放,能够合并用在如上文所定义的任何需要有气味组分延长释放效果的应用上,并能给予处理表面持续到完全超出漂洗和 / 或干燥过程的香味和新鲜度。合适的表面特别是纺织品、坚硬表面、头发和皮肤。

[0100] 因而,涉及具体的香味制品形式的消费品也是本发明的一个目的,其包含:

[0101] i) 一种作为加香成分的如上定义的释放系统;和

[0102] ii) 液体消费品基料。

[0103] 优选的,在香味制品中液体消费品基料中醛和 / 或酮的总摩尔量等于或高于释放系统中胍衍生物的摩尔量。

[0104] 为了清楚起见,必须提到的是,“液体消费品基料”我们在此指适于香料或加香成分且不是固体的消费品,如具有或多或少粘性的溶液、悬浮液、乳液、凝胶或乳膏。换句话说,根据本发明的香味制品包含功能配方,以及非强制性选择的对应于消费品(例如调节剂、柔软剂或空气清新剂)的附加的有益试剂,和嗅觉有效量的本发明动态混合物。

[0105] 液体消费品基料组分的性质和类型在此不更详细说明,在任何情况下其也是非穷举的,本领域技术人员可以在常识的基础上根据所述制品的性质和希望的效果来选择它们。

[0106] 合适的消费品包括液体洗涤剂 and 织物柔软剂,以及所有其它通常用于香料的制品,即香水,古龙水或须后水,香味液体皂,淋浴或沐浴摩丝、油或凝胶,卫生产品或头发护理产品如洗发香波、身体护理产品、液体基除臭剂或防汗剂,含有液体加香成分的空气清新剂和还有化妆品制剂。作为洗涤剂,无论它们是用于家庭或工业用途,预定的应用例如,用于洗涤或清洁各种表面的,如希望用于纺织品、盘子或硬表面处理的洗涤剂组合物或清洁产品。其它香味制品是织物清新剂、熨烫水、纸张、擦净剂或漂白剂。

[0107] 优选的消费品是香水、空气清新剂、化妆品制剂、柔软剂基料或头发护理产品。

[0108] 根据本发明的实施方式,也可能的香味制品含有:

[0109] i) 一种通式 (I) 的胍衍生物;

[0110] ii) 一种香味或加香组合物,含有至少一种分子量为 $80 \sim 230\text{g/mol}$ 的加香醛或酮;和

[0111] iii) 将在水存在下使用的固体消费品基料。

[0112] 在这种情况下,一旦消费制品被消费者使用则本发明的动态混合物因为水的存在而形成。这种将在水存在下使用的固体消费品基料的实例包括粉末洗涤剂或“现成”粉末

状空气清新剂。

[0113] 本发明化合物可以合并其中的织物洗涤剂或柔软剂组合物的典型实例在以下中描述:Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry 第A8卷第315-448页(1987)和第A25卷第747-817页(1994);Flick的AdvancedCleaning Product Formulations, Noye Publication, Park Ridge, 新泽西(1989);Showell, Surfactant Science Series 第71卷:Powdered Detergents, MarcelDekker, 纽约(1988);Proceedings of the World Conference on Detergents(第四届,1998年, Montreux, 瑞士), AOCs出版。

[0114] 一些上述制品可能表现为本发明化合物的腐蚀介质,以致有必要保护后者防止太早分解,例如通过封装。

[0115] 本发明释放系统可并入前述各种制品或组合物的比例在较宽范围值内变化。这些值取决于被加香的制品或产品的性质及所希望的嗅觉效果,以及本发明的动态混合物与加香助成分、溶剂或本领域常用的添加剂混合时给定组合物中助成分的性质。

[0116] 例如,本发明释放系统基于它们合并入的组合物的重量的典型的浓度为0.1wt%~30wt%,或甚至更多。当该释放系统直接应用在各种上述消费品加香时,可以使用低于这些的浓度,比如为0.01wt%~5wt%。

[0117] 本发明的另一个目的涉及一种表面的加香方法,其特征在于该表面在如上定义的动态混合物的存在下被处理。合适的表面特别是纺织品、坚硬表面、头发和皮肤。

[0118] 而且,本发明的另一方面是一种延长加香醛或酮的加香效果的方法,如上所述,其特征在于加入至少一种上述通式(I)的肼衍生物,到含有至少一种上述加香醛或酮和水的加香组合物中。换言之,上述肼衍生物被用作延长含有至少一种上述加香化合物和水的加香组合物的加香效果的添加剂。

具体实施方式

[0119] 此处本发明将通过以下实例进一步详细描述,其中的缩写具有本领域通常的意义,温度用摄氏度(°C)表示。除非另外说明,核磁共振(NMR)光谱数据在Bruker AMX 400分光计上在DMSO-d₆中在400MHz用¹H及在100.6MHz用¹³C记录,化学位移δ以TMS为标准,用ppm表示,耦合常数J用Hz表示。紫外/可见(UV/Vis)光谱用乙醇在Perkin-Elmer Lambda 14或Lambda 35仪器上显示,λ以nm(ε)给出。除非另外说明,商业可用的试剂和溶剂可以使用而不用进一步纯化。反应在N₂下在标准玻璃器具内进行。以下肼衍生物由商业资源获得:苯并酰肼(1a,来源:Fluka)、2-糠酰肼(2-furohydrazide)(2a,来源:Fluka)、2-肼基-N,N,N-三甲基-2-氯化氧代乙铵(3a, Girard-T试剂,来源:Fluka)、1-(2-肼基-2-氧代乙基)氯化吡啶(4a, Girard-P试剂,来源:Aldrich)、乙基肼羧酸酯(5a,来源:Acros)、N-苯肼羧酰胺(6a,来源:TCI)、N-苯肼硫代羟胺(7a,来源:Acros)、4-甲基-1-苯磺酰肼(8a,来源:Acros)、4-肼基苯甲酸(9a,来源:Acros)、(1,1-二氧四氢化-3-噻吩基)肼(10a,来源:Lanxess)、4H-1,2,4-三唑-4-胺(11a,来源:TCI)、辛酰肼(octanohydrazide)(12a,辛酸酰肼,来源:Fluka)、对苯二酰肼(terephthalohydrazide)(13a,对苯二酸二酰肼,来源:TCI)、己烷二酰肼(14a,己二酸二酰肼,来源:Acros或Lanxess)和N',N'-二(苯基亚甲基)乙基二酰肼(15b,草二(苯亚甲基酰肼),来源:Aldrich)。其它化合物如下描述。

[0120] 尽管指出了一些化合物的特殊构型或结构,这不意味着限制使用所描述的这些化合物的异构体。根据本发明,预期所有可能的构型或结构异构体具有类似效果。

[0121] 非商业的胍衍生物按如下制备:

[0122] 制备 (2R,3R)-2,3-二羟基琥珀酸酐胍 (16a)

[0123] 将 (+)-二乙基 (R,R)-酒石酸酯 (5.00g, 24.2mmol) 与水合胍 (水中 51%, 5.9ml = 6.07g, 96.7mmol, 来源:Acros) 在乙醇 (55ml) 中的混合物整夜加热回流。观察到白色沉淀产生。冷却到室温后,将反应混合物过滤,将残渣真空干燥得到 4.12g (96%) 白色固体。

[0124] $^1\text{H-NMR}$: 8.78 (s, 2H); 5.38 (s br., 2H); 4.25 (s br., 4H); 2.50 (s, 2H)。

[0125] $^{13}\text{C-NMR}$: 170.37 (s); 72.09 (d)。

[0126] 制备 (+)-(2R,3R)-2,3-二(十二烷氧基)琥珀酸酐胍 (17a)

[0127] a) 制备 (+)-(2R,3R)-2,3-二(十二烷氧基)-N,N',N'-四甲基琥珀酰胺

[0128] 用戊烷 (3x) 洗涤氢化钠 (3.60g, 60%, 90.0mmol), 之后加入 DMF (150ml) 和 (+)-(2R,3R)-2,3-二羟基-N,N',N'-四甲基琥珀酰胺 (9.2g, 45.0mmol, 来源:Aldrich)。将反应混合物在室温下搅拌 90min, 然后加入 1-碘代十二烷 (28.0g, 94.5mmol) 在 DMF (50ml) 中的溶液。反应在室温下再搅拌 2h 然后在 80°C 加热一整夜。冷却到室温后,将反应混合物用乙醚 (4x) 萃取、用水 (2x) 洗涤、干燥 (Na_2SO_4) 并浓缩。柱状色谱分离法 (SiO_2 , 二氯甲烷/丙酮 3:1) 得到 5.93g (28%) 浅黄色固体。

[0129] b) 制备 (+)-(2R,3R)-2,3-二(十二烷氧基)琥珀酸

[0130] 将步骤 a) 得到的化合物悬浮液 (6.63g, 12.3mmol)、HCl (36%, 110ml) 和水 (55ml) 加热回流 4 天。冷却到室温后,将反应混合物用 CH_2Cl_2 (3x) 萃取、干燥 (Na_2SO_4) 并浓缩得到 6.03g (定量) 产物。

[0131] c) 制备 (+)-二甲基 (2R,3R)-2,3-二(十二烷氧基)琥珀酸酯

[0132] 大约 1ml 浓缩硫酸 (55 滴) 加入到步骤 b) 得到的化合物 (4.18g, 8.6mmol) 在甲醇 (275ml) 中的溶液中。反应混合物加热回流一整夜。冷却到室温后,将产物在 0°C 700ml 水中浓缩并沉淀。过滤得到 3.98g (90%) 白色固体。

[0133] d) 制备 (+)-(2R,3R)-2,3-二(十二烷氧基)琥珀酸酐胍 (17a)

[0134] 将步骤 c) 得到的化合物 (5.00g, 9.7mmol) 与水合胍 (水中 51%, 2.37ml = 2.44g, 38.8mmol) 在乙醇 (650ml) 中的混合物整夜加热回流。冷却到室温后,反应混合物被浓缩过滤得到 2.76g (55%) 白色固体。

[0135] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.82 (s, 2H); 4.34 (s, 2H); 3.87 (s br., 4H); 3.57-3.48 (m, 2H); 3.47-3.37 (m, 2H); 1.62-1.45 (m, 4H); 1.37-1.18 (m, 36H); 0.88 (t, $J = 6.9$, 6H)。

[0136] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 170.22 (s); 80.70 (d); 73.51 (t); 31.93 (t); 29.66 (t, 4x); 29.59 (t); 29.37 (t, 2x); 25.93 (t); 22.70 (t); 14.13 (q)。

[0137] 制备 2-羟基-1,2,3-丙烷三羧基酐胍 (18a)

[0138] 三甲基 2-羟基-1,2,3-丙三羧酸盐 (1.00g, 4.3mmol, 来源:Fluka) 与水合胍 (水中 51%, 1ml = 1.03g, 16.7mmol) 在乙醇 (20ml) 中的混合物整夜加热回流。观察到白色沉淀产生。冷却到室温后,将反应混合物过滤,将残渣真空干燥得到 0.85g (85%) 白色固体。

[0139] $^1\text{H-NMR}$: 9.09 (s br., 2H); 8.90 (s br., 1H); 6.15 (s br., 1H); 4.21 (s br., 6H); 2.47 (AB, $J = 14.3, 5.1$, 4H)。

[0140] ^{13}C -NMR :172.38(s) ;168.93(s) ;74.50(s) ;40.64(t)。

[0141] 制备 (±)-聚(丙烯酸肼)(19a)

[0142] 浓缩甲苯中的聚(丙烯酸甲酯)(来源:Aldrich, $M_w = 30700$, $M_n = 10600$)。将水合肼(水中 51%, 68ml = 69.90g, 1112.4mmol) 加入到 7.00g(81.3mmol) 聚合物中, 并将混合物在 80℃ 加热 5h。冷却到室温后, 将反应混合物倒入 700ml 甲醇中, 过滤白色沉淀。该固体在二氯甲烷(1x) 和乙醚(2x) 中悬浮(通过超声处理) 除去残留的甲醇, 最后得到 3.52g(50%) 白色固体。

[0143] ^1H -NMR(D_2O) :2.5-1.0(m, 3H)。

[0144] ^{13}C -NMR :(D_2O) :177.84(s) ;43.42(d) ;37.38(t br.)。

[0145] 制备聚((1 → 4)-6-肼基- α -D-半乳-己二醛-1,5-吡喃糖)(20a)

[0146] 使果胶(源自苹果, 20.00g, 来源:Fluka) 在 250ml 水中悬浮并机械搅拌 1h, 之后在 5min 内加入水合肼(水中 51%, 17.6ml = 18.09g)。反应混合物在室温下搅拌 3h, 然后在 30℃ 再搅拌 140h。粗产品用甲苯洗涤。在甲苯倾析后, 剩余产品减压干燥然后冻干一整夜得到 21.5g 固体。

[0147] ^{13}C -NMR 分析(0.1M NaOH 在 D_2O 中) 显示果胶中甲酯基对应的 51.75 处峰消失。

[0148] 非商业腺衍生物如下制备:

[0149] 制备 N' -[(1E)-苯基亚甲基] 苯并酰肼(1b)

[0150] 将 1a(3.00g, 22.0mmol) 和苯甲醛(3.50g, 33.0mmol) 在乙醇(50ml) 中的混合物加热回流 3h。冷却到室温后, 过滤混合物, 将残渣用乙醇洗涤并真空干燥得到 4.18g(85%) 白色固体。

[0151] UV/Vis(乙醇) :299(28600), 294(sh, 28500), 281(sh, 22600), 224(sh, 17500), 219(18900), 205(sh, 25900), 202(29700)。

[0152] ^1H -NMR :11.90(s, 1H) ;8.51(s, 1H) ;7.96(d, J = 7.7, 2H) ;7.76(d, J = 6.1, 2H) ;7.66-7.37(m, 6H)。

[0153] ^{13}C -NMR :163.09(s) ;147.73(d) ;134.28(s) ;133.38(s) ;131.67(d) ;129.99(d) ;128.76(d) ;128.39(d) ;127.55(d) ;127.02(d)。

[0154] 制备 N' -[(1E, 2E)-3-苯基-2-亚丙烯基] 苯并酰肼(1c)

[0155] 将 1a(3.00g, 22.0mmol) 和反式肉桂醛(4.35g, 32.9mmol, 来源:Aldrich) 在己烷(100ml) 中的混合物在室温下搅拌 2h。过滤反应混合物, 将残渣用己烷洗涤并真空干燥得到 4.95g(90%) 白色固体。

[0156] UV/Vis(乙醇) :345(sh, 21500), 322(44700), 317(44400), 239(sh, 15600), 230(19400), 224(sh, 18400)。

[0157] ^1H -NMR(CDCl_3) :9.36(s br., 1H) ;8.10-7.99(m, 1H) ;7.91-7.79(m, 2H) ;7.58-7.49(m, 1H) ;7.49-7.40(m, 4H) ;7.39-7.27(m, 3H) ;7.17-7.03(m, 1H) ;6.90(d, J = 15.9, 1H)。

[0158] ^{13}C -NMR(CDCl_3) :164.11(s) ;149.77(d) ;140.29(d) ;135.71(s) ;133.03(s) ;132.14(d) ;129.20(d) ;128.89(d) ;128.79(d) ;127.32(d) ;127.15(d) ;125.00(d)。

[0159] 制备 N' -[(1E)-3-苯基亚丁基] 苯并酰肼(1d)

[0160] 将 1a(1.50g, 11.0mmol) 和 3-苯基丁醛(Trifernal[®], 2.45g, 16.5mmol) 在乙醇

(28ml) 中的混合物加热回流 2h。冷却到室温后,将反应混合物在真空中浓缩。产物用乙醇洗涤、然后用己烷洗涤,最后真空干燥 (0.17mbar) 得到 2.04g (70%) 白色固体。

[0161] UV/Vis(乙醇):253(20200),238(sh,17000),230(sh,16200)。

[0162] $^1\text{H-NMR}$:11.43(s,1H);7.84(d, $J = 7.2, 2\text{H}$);7.65(t, $J = 5.4, 1\text{H}$);7.55(t, $J = 7.2, 1\text{H}$);7.48(t, $J = 7.4, 2\text{H}$);7.37-7.26(m,4H);7.24-7.17(m,1H);3.09-2.96(m,1H);2.65-2.48(m,2H);1.26(d, $J = 7.2, 3\text{H}$)。

[0163] $^{13}\text{C-NMR}$:162.63(s);150.90(d);145.89(s);133.39(s);131.43(d);128.35(d);128.25(d);127.40(d);126.82(d);126.08(d);40.11(t);37.25(d);21.88(q)。

[0164] 制备 N' -[(1E)-10-亚十一碳烯基]苯并酰肼 (1e)

[0165] 将 1a(1.50g,11.0mmol) 和 10-十一碳烯醛 (2.80g,16.5mmol) 在乙醇 (28ml) 中的混合物加热回流 2h。冷却到室温后,将产物浓缩、用己烷洗涤,然后真空干燥 (0.20mbar) 得到 2.78g (88%) 白色固体。

[0166] UV/Vis(乙醇):250(23500),239(sh,20500),229(sh,18200),204(sh,31100),203(32700)。

[0167] $^1\text{H-NMR}$:11.40(s,1H);7.84(d, $J = 7.7, 2\text{H}$);7.74(t, $J = 5.3, 1\text{H}$);7.56(t, $J = 7.2, 1\text{H}$);7.49(t, $J = 7.4, 2\text{H}$);5.86-5.73(m,1H);5.04-4.89(m,2H);2.25(q, $J = 6.5, 2\text{H}$);2.01(q, $J = 6.8, 2\text{H}$);1.55-1.42(m,2H);1.41-1.15(m,10H)。

[0168] $^{13}\text{C-NMR}$:162.65(s);152.19(d);138.72(d);133.53(s);131.39(d);128.27(d);127.38(d);114.53(t);33.09(t);31.90(t);28.69(t,2x);28.56(t);28.40(t);28.18(t);25.95(t)。

[0169] 制备 N' -[(1E)-苯基亚甲基]-2-糠酰肼 (2b)

[0170] 将 2a(3.00g,23.8mmol) 和 苯甲醛 (3.78g,35.6mmol) 在乙醇 (50ml) 中的混合物加热回流 3h。冷却到室温后,过滤混合物,将残渣用乙醇洗涤并真空干燥得到 4.74g (92%) 白色固体。

[0171] UV/Vis(乙醇):359(sh,1300),304(33800),256(sh,11800),225(sh,15900),218(sh,18900),213(18800),205(sh,21400),202(22900)。

[0172] $^1\text{H-NMR}$:11.86(s,1H);8.48(s,1H);7.96(s,1H);7.79-7.68(m,2H);7.52-7.41(m,3H);7.33(s,1H);6.72(s,1H)。

[0173] $^{13}\text{C-NMR}$:154.15(s);147.78(d);146.56(s);145.77(d);134.17(s);130.00(d);128.77(d);126.99(d);114.86(d);112.00(d)。

[0174] 制备 N' -[(1E,2E)-3-苯基-2-亚丙烯基]-2-糠酰肼 (2c)

[0175] 将 2a(2.00g,15.9mmol) 和 反式肉桂醛 (3.14g,23.7mmol) 在己烷 (75ml) 中的混合物在 60°C 下加热 2h。冷却到室温后,过滤混合物,将残渣用真空干燥得到 3.51g (92%) 黄色固体。

[0176] UV/Vis(乙醇):347(sh,26700),330(46400),321(45600),304(sh,31200),265(13100),237(sh,11900),230(13900),225(13900)。

[0177] $^1\text{H-NMR}$:11.78(s,1H);8.33-8.19(m,1H);7.95(s,1H);7.63(d, $J = 7.2, 2\text{H}$);7.40(t, $J = 7.4, 2\text{H}$);7.34(d, $J = 7.2, 1\text{H}$);7.37-7.25(m,1H);7.16-7.00(m,2H);6.73-6.68(m,1H)。

[0178] ^{13}C -NMR: 153.98(s); 149.74(d); 146.60(s); 145.69(d); 138.96(d); 135.81(s); 128.73(d, 2x); 127.00(d); 125.54(d); 114.86(d); 112.00(d)。

[0179] 制备 N' -[(1E)-(4-羟基-3-甲氧基苯基)亚甲基]-2-糠酰肼 (2d)

[0180] 将 2a(1.50g, 11.9mmol) 和香草醛 (2.71g, 17.8mmol) 在乙醇 (30ml) 中的混合物加热回流 2h。冷却到室温后, 过滤混合物, 将残渣用己烷洗涤并真空干燥 (0.24mbar) 得到 2.49g(80%) 仍含有一些乙醇的白色固体。

[0181] UV/Vis(乙醇): 384(sh, 2300), 337(sh, 39600), 333(sh, 42100), 330(42400), 319(sh, 36500), 301(30100), 289(29900), 278(sh, 28300), 265(29200), 239(sh, 22200), 229(sh, 20400), 202(29100)。

[0182] ^1H -NMR: 11.67(s, 1H); 9.56(s, 1H); 8.34(s, 1H); 7.93(s, 1H); 7.29(d, J = 7.7, 2H); 7.08(d, J = 7.7, 1H); 6.85(d, J = 8.2, 1H); 6.70(s, 1H); 3.84(s, 3H)。

[0183] ^{13}C -NMR: 153.92(s); 148.94(s); 148.36(s); 147.94(d); 146.71(s); 145.53(d); 125.54(s); 122.11(d); 115.35(d); 114.46(d); 111.91(d); 108.83(d); 55.46(q)。

[0184] 制备 N' -[(3R)-3,7-二甲基-6-亚辛烯基]-2-糠酰肼 (2e)

[0185] 将 2a(1.50g, 11.9mmol) 和 (R)-香茅醛 (2.74g, 17.7mmol) 在乙醇 (30ml) 中的混合物加热回流 2h。冷却到室温后, 将产物浓缩, 剩余的香茅醛用 Kugelrohr 蒸馏法 (120°C, 0.39mbar) 除去, 得到 2.03g(55%) 两种异构体 (大约 7 : 1) 的混合物的黄色固体。

[0186] UV/Vis(乙醇): 330(sh, 420), 267(27300), 251(sh, 20700), 241(sh, 15400), 232(sh, 11000), 211(sh, 11500), 202(14300)。

[0187] ^1H -NMR(CDCl_3 , 主异构体): 9.49(s, 1H); 7.59(t, J = 5.1, 1H); 7.45(s, 1H); 7.26(s br., 1H); 6.54-6.49(m, 1H); 5.07(t, J = 7.2, 1H); 2.47-2.35(m, 1H); 2.32-2.18(m, 1H); 2.13-2.90(m, 2H); 1.82-1.71(m, 1H); 1.68(s, 3H); 1.60(s, 3H); 1.48-1.33(m, 1H); 1.33-1.18(m, 1H); 0.95(d, J = 6.7, 3H) ;

[0188] ^{13}C -NMR(CDCl_3 , 主异构体): 154.48(s); 152.21(d); 146.70(s); 144.29(d); 131.58(s); 124.28(d); 115.81(d); 112.33(d); 39.45(t); 36.86(t); 31.20(d); 25.71(q); 25.44(t); 19.54(q); 17.68(q)。

[0189] 制备 N,N,N-三甲基-2-氧-2-[(2E)-2-[(2E)-3-苯基-2-亚丙烯基]-肼}氯化乙铵 (3c)

[0190] 将 3a(0.82g, 4.9mmol) 和反式肉桂醛 (0.5g, 3.8mmol) 在乙醇 (12ml) 中的混合物加热回流 1h。冷却到室温后, 过滤混合物, 将残渣用真空干燥得到 0.32g(30%) 含有两种关于酰胺键结构的异构体 (E : Z 大约 2 : 1) 的白色固体。

[0191] UV/Vis(乙醇): 361(sh, 2200), 332(sh, 21800), 311(44700), 303(sh, 42500), 240(sh, 8700), 233(12200), 224(sh, 11100)。

[0192] ^1H -NMR(主异构体): 12.25(s br., 1H); 7.95(d, J = 9.2, 1H); 7.68-7.58(m, 2H); 7.44-7.31(m, 3H); 7.11(d, J = 16.4, 1H); 6.93(dd, J = 16.4, 9.2, 1H); 4.70(s, 2H); 3.32(s, 9H) ;

[0193] (次异构体): 8.35(s, 1H); 8.17(d, J = 9.2, 1H); 7.68-7.58(m, 2H); 7.44-7.31(m, 3H); 7.12(d, J = 16.4, 1H); 7.01(dd, J = 16.4, 9.2, 1H); 4.36(s, 2H); 3.28(s, 9H)。

[0194] ^{13}C -NMR(主异构体):164.95(s);147.85(d);140.29(d);135.48(s);129.04(d);128.79(d);127.09(d);124.19(d);62.12(t);53.09(q);

[0195] (次异构体):159.60(s);150.64(d);140.29(d);135.57(s);129.04(d);128.74(d);127.15(d);124.87(d);63.17(t);53.34(q)。

[0196] 制备 1-{2-[(2E)-2-苯亚甲基肼基]-2-氧乙基}氯化吡啶(4b)

[0197] 将 4a(3.00g,16.0mmol)和苯甲醛(2.54g,23.9mmol)在乙醇(45ml)中的混合物加热回流 3h。冷却到室温后,过滤混合物,将残渣用乙醇洗涤。将滤出液重结晶并高真空干燥得到总共 4.28g(97%)含有两种关于酰胺键结构的异构体(E:Z 大约 4:1)的白色固体。

[0198] UV/Vis(乙醇):299(sh,15500),289(sh,23300),281(25400),275(sh,24600),268(sh,22800),223(sh,15800),217(20000),213(sh,19000),206(sh,17400)。

[0199] ^1H -NMR(主异构体):12.38(s,1H);9.14(d, $J = 5.1$, 2H);8.71(t, $J = 7.7$, 1H);8.32-8.20(m, 2H);8.26(s, 1H);7.80-7.73(m, 2H);7.53-7.42(m, 3H);6.11(s, 2H);

[0200] (次异构体):13.18(s, 1H);9.14(d, $J = 5.1$, 2H);8.74-8.66(m, 1H);8.46(s, 1H);8.32-8.20(m, 2H);7.73-7.67(m, 2H);7.53-7.42(m, 3H);5.74(s, 2H)。

[0201] ^{13}C -NMR(主异构体):166.40(s);146.40(d);146.12(d);145.05(d);133.63(s);130.20(d);128.79(d);127.43(d);126.90(d);61.33(t);

[0202] (次异构体):161.28(s);147.88(d);146.26(d);146.12(d);133.78(s);130.20(d);128.79(d);127.43(d);127.04(d);60.85(t)。

[0203] 制备 1-(2-氧-2-[(2E)-2-[(2E)-3-苯基-2-亚丙烯基]肼基]乙基)-氯化吡啶(4c)

[0204] 将 4a(1.5g,8.0mmol)和反式肉桂醛(1.6g,12.0mmol)在乙醇(20ml)中的混合物加热回流 3h。冷却到室温后,过滤混合物,将残渣用真空干燥(0.6mbar)得到 0.51g(21%)含有两种关于酰胺键结构的异构体(E:Z 大约 3:1)的浅黄色固体。

[0205] UV/Vis(乙醇):360(sh,1900),325(sh,30000),310(43400),303(sh,41900),268(14600),262(sh,12700),239(sh,14200),231(17200),225(sh,16300)。

[0206] ^1H -NMR(主异构体):12.22(s,1H);9.12(d, $J = 6.1$, 2H);8.75-8.65(m, 1H);8.24(t, $J = 6.9$, 2H);8.06(d, $J = 9.2$, 1H);7.70-7.59(m, 2H);7.46-7.30(m, 3H);7.18-6.93(m, 2H);5.95(s, 2H);

[0207] (次异构体):13.01(s, 1H);9.12(d, $J = 6.1$, 2H);8.75-8.65(m, 1H);8.24(t, $J = 6.9$, 2H);8.23-8.18(m, 1H);7.70-7.59(m, 2H);7.46-7.30(m, 3H);7.18-6.93(m, 2H);5.70(s, 2H)。

[0208] ^{13}C -NMR(主异构体):166.03(s);147.69(d);146.41(d);146.07(d);139.97(d);135.54(s);128.99(d);128.77(d);127.38(d);127.10(d);124.38(d);61.25(t);

[0209] (次异构体):161.08(s);150.03(d);146.24(d);146.12(d);139.86(d);135.64(s);128.90(d);128.73(d);127.46(d);127.10(d);125.03(d);60.82(t)。

[0210] 制备乙基(2E)-2-苯亚甲基肼羧酸酯(5b)

[0211] 将 5a(3.00g,28.8mmol)和苯甲醛(4.60g,43.3mmol)在乙醇(85ml)中的混合物加热回流 3h。冷却到室温后,过滤混合物,将残渣用乙醇洗涤并真空干燥得到 4.82g(87%)

白色固体。

[0212] UV/Vis(乙醇):332(sh,300),298(sh,12600),290(sh,18900),279(24400),272(sh,23300),221(sh,14500),216(19400),211(19200),207(18700)。

[0213] $^1\text{H-NMR}$:11.11(s,1H);8.03(s,1H);7.66-7.59(m,2H);7.46-7.35(m,3H);4.15(q, $J = 7.0$, 2H);1.24(t, $J = 6.9$, 3H)。

[0214] $^{13}\text{C-NMR}$:153.38(s);143.68(d);134.33(s);129.43(d);128.66(d);126.50(d);60.40(t);14.46(q)。

[0215] 制备乙基 2-[(1E,2E)-3-苯基-2-亚丙烯基]腈羧酸酯(5c)

[0216] 将 5a(4.00g,38.4mmol)和反式肉桂醛(7.60g,57.5mmol)在乙醇(100ml)中的混合物加热回流 3h。冷却到室温后,过滤混合物,将残渣用真空干燥得到 6.77g 白色固体。将滤出液再过滤得到另外 0.73g 残渣且总产率为 91%。

[0217] UV/Vis(乙醇):322(sh,24400),307(34400),282(sh,20200),237(sh,8700),230(12500),225(12000)。

[0218] $^1\text{H-NMR}$:11.02(s br.,1H);7.83(d, $J = 8.2$, 1H);7.56(d, $J = 7.2$, 2H);7.38(t, $J = 7.4$, 2H);7.30(t, $J = 7.4$, 1H);6.98(dd, $J = 15.9, 8.7$, 1H);6.91(d, $J = 15.9$, 1H);4.14(q, $J = 7.0$, 2H);1.23(t, $J = 6.9$, 3H)。

[0219] $^{13}\text{C-NMR}$:153.32(s);145.89(d);137.40(s);135.95(d);128.69(d);128.48(d);126.83(d);125.48(d);60.39(t);14.46(q)。

[0220] 制备苯甲醛 N-缩苯氨基脒(6b)

[0221] 将 6a(3.00g,19.8mmol)和苯甲醛(3.16g,29.8mmol)在乙醇(45ml)中的混合物加热回流 3h。冷却到室温后,过滤混合物,将残渣用乙醇洗涤并真空干燥。将滤出液重结晶得到总共 4.13g(87%)白色固体。

[0222] UV/Vis(乙醇):309(sh,18800),294(27300),287(sh,25900),276(sh,19600),239(sh,20100),232(22700),222(sh,20200),202(34200)。

[0223] $^1\text{H-NMR}$:10.75(s,1H);8.90(s,1H);7.96(s,1H);7.88-7.82(m,2H);7.67(d, $J = 7.7$, 2H);7.48-7.36(m,3H);7.30(t, $J = 7.9$, 2H);7.02(t, $J = 7.4$, 1H)。

[0224] $^{13}\text{C-NMR}$:152.96(s);140.68(d);138.97(s);134.29(s);129.31(d);128.49(d);128.33(d);126.93(d);122.38(d);119.80(d)。

[0225] 制备(1E,2E)-3-苯基丙烯醛 N-缩苯氨基脒(6c)

[0226] 将 6a(2.00g,13.2mmol)和反式肉桂醛(2.60g,19.7mmol)在乙醇(35ml)中的混合物加热回流 2.5h。冷却到室温后,过滤混合物,将残渣用真空干燥得到 2.89g(84%)浅黄色固体。

[0227] UV/Vis(乙醇):333(sh,30800),317(44300),304(sh,37000),241(sh,21300),236(22600),225(sh,16400)。

[0228] $^1\text{H-NMR}$:10.72(s,1H);8.80(s,1H);7.81(d, $J = 7.7$, 1H);7.65(d, $J = 7.7$, 2H);7.56(d, $J = 7.7$, 2H);7.46-7.35(m,2H);7.35-7.25(m,3H);7.10-6.92(m,3H)。

[0229] $^{13}\text{C-NMR}$:152.74(s);142.84(d);139.04(s);136.97(d);136.01(s);128.79(d);128.46(d);128.39(d);126.67(d);125.39(d);122.24(d);119.20(d)。

[0230] 制备 4-甲基-N'-[(1E)-苯亚甲基]苯磺酸酐肼(8b)

[0231] 将 8a (3.00g, 16.1mmol) 和苯甲醛 (2.56g, 24.1mmol) 在乙醇 (38ml) 中的混合物加热回流 3h。冷却到室温后, 过滤混合物, 将残渣用乙醇洗涤并真空干燥。将滤出液重结晶得到总共 3.59g (81%) 白色固体。

[0232] UV/Vis (乙醇): 331 (sh, 1700), 297 (sh, 11300), 288 (sh, 16900), 278 (20600), 272 (sh, 20200), 266 (sh, 18400), 259 (sh, 14900), 221 (sh, 22900), 215 (sh, 27000), 205 (sh, 33400), 202 (35900)。

[0233] $^1\text{H-NMR}$: 11.47 (s, 1H); 7.93 (s, 1H); 7.79 (d, $J = 8.7$, 2H); 7.60–7.53 (m, 1H); 7.45–7.35 (m, 5H); 2.35 (s, 3H)。

[0234] $^{13}\text{C-NMR}$: 146.88 (d); 143.35 (s); 136.08 (s); 133.59 (s); 129.97 (d); 129.57 (d); 128.69 (d); 127.15 (d); 126.66 (d); 20.90 (q)。

[0235] 制备 4-甲基-N'-[(1E)-1-苯基亚乙基]苯磺酸酞肼 (8d)

[0236] 将 8a (3.00g, 16.1mmol) 和 1-苯基-1-乙酮 (苯乙酮, 2.90g, 24.1mmol) 在乙醇 (45ml) 中的混合物加热回流 4h。冷却到室温后, 过滤混合物, 将残渣用乙醇洗涤并真空干燥 (0.10mbar) 得到 2.84g (61%) 白色固体。

[0237] UV/Vis (乙醇): 276 (sh, 10900), 270 (sh, 12200), 264 (12500), 258 (sh, 12000), 229 (sh, 15400), 220 (sh, 19500), 214 (sh, 21000), 202 (29100)。

[0238] $^1\text{H-NMR}$: 10.51 (s, 1H); 7.82 (d, $J = 8.2$, 2H); 7.66–7.59 (m, 2H); 7.41 (d, $J = 8.2$, 2H); 7.39–7.33 (m, 3H); 2.36 (s, 3H); 2.18 (s, 3H)。

[0239] $^{13}\text{C-NMR}$: 153.04 (s); 143.23 (s); 137.32 (s); 136.16 (s); 129.35 (d); 129.26 (d); 128.25 (d); 127.47 (d); 125.85 (d); 20.91 (q), 14.17 (q)。

[0240] 制备 4-[(2E)-2-苯亚甲基肼基]苯甲酸 (9b)

[0241] 将 9a (3.00g, 19.7mmol) 和苯甲醛 (3.14g, 29.6mmol) 在乙醇 (50ml) 中的混合物加热回流 3h。冷却到室温后, 过滤混合物, 将残渣用乙醇洗涤并真空 (0.21mbar) 干燥得到 2.14g (45%) 浅黄色固体。

[0242] UV/Vis (乙醇): 365 (sh, 41400), 353 (47800), 308 (sh, 13100), 297 (sh, 11200), 278 (8500), 236 (18700), 229 (sh, 16400), 203 (sh, 29500), 201 (31600)。

[0243] $^1\text{H-NMR}$: 12.31 (s br., 1H); 10.82 (s, 1H); 7.96 (s, 1H); 7.83 (d, $J = 8.7$, 2H), 7.70 (d, $J = 7.7$, 2H); 7.41 (t, $J = 7.7$, 2H); 7.34 (t, $J = 7.4$, 1H); 7.12 (d, $J = 8.7$, 2H)。

[0244] $^{13}\text{C-NMR}$: 167.20 (s); 148.72 (s); 138.88 (d); 135.19 (s); 131.11 (d); 128.60 (d); 128.45 (d); 125.94 (d); 120.28 (s); 111.10 (d)。

[0245] 制备 N'-[(1E)-3,5,5-三甲基亚己基]辛酞肼 (12d)

[0246] 将 12a (3.00g, 19.0mmol) 和 3,5,5-三甲基己醛 (4.05g, 28.4mmol) 在乙醇 (48ml) 中的混合物加热回流 2h。冷却到室温后, 将产物浓缩并用乙醇洗涤。高真空 (0.33mbar) 干燥得到总共 4.69g (88%) 含有两种关于酰胺键结构的异构体 (E : Z 大约 56 : 44) 的无色油。

[0247] UV/Vis (乙醇): 231 (11700), 213 (sh, 8900)。

[0248] $^1\text{H-NMR}$ (主异构体): 10.72 (s, 1H); 7.27 (t, $J = 5.8$, 1H); 2.49–2.38 (m, 2H); 2.22–2.18 (m, 2H); 1.80–1.69 (m, 1H); 1.57–1.46 (m, 2H); 1.32–1.18 (m, 9H); 1.10–0.99 (m, 1H); 0.94 (s, 3H); 0.90–0.82 (m, 6H); 0.87 (s, 9H);

[0249] (次异构体): 10.86(s, 1H); 7.43(t, $J = 5.9$, 1H); 2.22-2.18(m, 4H); 1.80-1.69(m, 1H); 1.57-1.46(m, 2H); 1.32-1.18(m, 9H); 1.10-0.99(m, 1H); 0.92(s, 3H); 0.90-0.82(m, 6H); 0.88(s, 9H)。

[0250] ^{13}C -NMR(主异构体): 173.64(s); 145.84(d); 49.69(t); 40.93(t); 31.79(t); 31.07(t); 30.75(s); 29.71(q); 28.60(t); 28.34(t); 27.23(d); 24.23(t); 22.51(q); 21.98(t); 13.84(q)。

[0251] (次异构体): 167.99(s); 149.15(d); 49.86(t); 41.09(t); 33.95(t); 31.09(t); 30.77(s); 29.71(q); 28.52(t); 28.34(t); 27.31(d); 24.92(t); 22.48(q); 21.98(t); 13.84(q)。

[0252] 制备 N', N' -二[(1E)-苯亚甲基]己烷二酰肼(14b)

[0253] 将 14a(4.00g, 22.9mmol) 和苯甲醛(7.30g, 68.9mmol) 在乙醇(95ml) 中的悬浮液加热回流 4h。冷却到室温后, 过滤混合物, 将残渣用真空干燥得到 7.86g(98%) 三种关于酰胺键结构的异构体(E/Z : E/E : Z/Z 大约 1.4 : 1.1 : 1) 的混合物的白色固体。

[0254] UV/Vis(乙醇): 300(sh, 30000), 290(sh, 44100), 283(46000), 274(sh, 40500), 224(sh, 26700), 218(34400), 213(sh, 31300), 207(sh, 27400)。

[0255] ^1H -NMR(主异构体): 11.37(s, 1H); 11.24(s, 1H); 8.18(s, 1H); 7.99(s, 1H); 7.80-7.57(m, 4H); 7.52-7.32(m, 6H); 2.77-2.60(m, 2H); 2.32-2.18(m, 2H); 1.76-1.66(m, 4H)。

[0256] ^{13}C -NMR(主异构体): 174.10(s); 168.41(s); 145.66(d); 142.36(d); 134.30(s); 134.26(s); 129.73(d); 129.49(d); 128.67(d, 2x); 126.84(d); 126.49(d); 33.99(t); 31.60(t); 24.73(t); 23.82(t)。

[0257] 制备 N', N' -二[(1E)-(4-羟基-3-甲氧基苯基)亚甲基]己烷二酰肼(14d)

[0258] 将 14a(4.00g, 22.9mmol) 和香草醛(10.48g, 68.9mmol) 在乙醇(80ml) 中的悬浮液加热回流 5h。冷却到室温后, 过滤混合物, 将残渣用真空干燥得到 10.03g(99%) 三种关于酰胺键结构的异构体(E/Z : E/E : Z/Z 大约 2 : 1 : 1) 的混合物的白色固体。

[0259] UV/Vis(乙醇): 327(sh, 37700), 316(45900), 292(37700), 282(sh, 31900), 234(sh, 30400), 227(34400), 220(sh, 33700), 201(29000)。

[0260] ^1H -NMR(主异构体): 11.16(s, 1H); 11.06(s, 1H); 9.46(s br., 2H); 8.04(s, 1H); 7.87(s, 1H); 7.28-7.19(m, 2H); 7.08-7.00(m, 2H); 6.85-6.76(m, 2H); 3.81(s, 6H); 2.72-2.58(m, 2H); 2.28-2.13(m, 2H); 1.72-1.54(m, 4H)。

[0261] ^{13}C -NMR(主异构体): 173.81(s); 168.09(s); 148.66(s); 148.39(s); 147.88(s); 147.80(s); 146.24(d); 142.80(d); 125.71(s); 126.66(s); 121.78(d); 120.75(d); 115.43(d); 115.28(d); 109.18(d); 108.81(d); 55.42(q); 33.98(t); 31.68(t); 24.77(t); 24.15(t)。

[0262] 制备 N', N' -二[(1E)-1-甲基-3-苯基亚丙基]己烷二酰肼(14e)

[0263] 将 14a(1.50g, 8.6mmol) 和苯甲基丙酮(3.83g, 25.8mmol) 在乙醇(22ml) 中的混合物加热回流 4h。冷却到室温后, 过滤混合物, 将残渣用乙醇洗涤并真空(0.25mbar) 干燥得到 2.94g(79%) 带有少量其它异构体的一种主异构体的白色固体。

[0264] UV/Vis(乙醇): 268(9400), 235(11700), 218(sh, 11800), 208(14800), 204(sh,

14000)。

[0265] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 主异构体):8.95(s,2H);7.35-7.24(m,4H);7.24-7.15(m,6H);2.92-2.82(m,4H);2.71-2.61(m,4H);2.60-2.49(m,4H);1.82(s,6H);1.75-1.66(m,4H)。

[0266] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 主异构体):175.91(s);150.84(s);141.25(d);128.37(d);128.31(d);125.98(d);40.40(t);32.45(t);32.07(t);23.72(t);15.56(q)。

[0267] 制备 2-羟基-N',N',N'-三[(1E,2E)-3-苯基-2-亚丙烯基]-1,2,3-丙烷三羧基酰肼(18c)

[0268] 将 18a(0.80g,3.4mmol)和反式肉桂醛(2.00g,15.3mmol)在乙醇(50ml)中的混合物加热回流 3h。冷却到室温后,过滤混合物,将残渣用真空干燥得到 1.77g(91%)三种关于酰胺键结构的异构体(E/Z/Z:E/Z/E:Z/Z/Z 大约 2:1:1)的混合物的浅黄色固体。

[0269] UV/Vis(乙醇):331(sh,21300),315(31600),301(sh,27400),240(sh,4700),232(7300),224(sh,6000)。

[0270] $^1\text{H-NMR}$:11.44,11.41,11.35,11.34,11.16(5s,3H);8.30-8.24(m,1H);8.00-7.94(m,1H);7.86-7.80(m,1H);7.66-7.50(m,6H);7.43-7.25(m,9H);7.10-6.84(m,6H);6.10,5.99,5.95(3s,1H);3.29-3.14(m,2H);2.87-2.67(m,2H)。

[0271] $^{13}\text{C-NMR}$:171.52,171.49,170.35,170.19,169.94,165.84,165.76(7s);149.70,149.45,149.24,148.58,148.48,145.84,145.67(7d);139.06,138.98,138.57,138.46,138.40,138.22(6d);135.82,135.78(2s);128.73,128.68(2d);126.96,126.91(2d);125.69,125.34,125.31,125.12(4d);74.99,74.76,74.59(3s);42.59,42.29,39.79,39.49(4t)。

[0272] 活性醛或酮的用途

[0273] 以下实施例说明了用活性醛或酮作为加香或调味成分的动态混合物的形成。然而,它们也代表了本发明的动态混合物的生成,其中活性醛或酮用作驱虫剂或诱虫剂、或杀菌剂或杀真菌剂。以下实施例描述的一些化合物,如苯甲醛、癸醛、2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛、3,7-二甲基-6-辛烯醛(香茅醛)、2-呋喃甲醛(糠醛)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛(香草醛)、薄荷酮、1-(4-甲基苯基)-1-乙酮(4-甲基苯乙酮)、3-辛酮、2-戊基-1-环戊酮(Delphone)、3-苯基-2-丙烯醛(肉桂醛)、或 10-十一碳烯醛,也是公知的诱虫剂或驱虫剂(参见例如:A.M.El-Sayed, The Pherobase 2005, <http://www.pherobase.net>)和/或具有抗菌活性(参见例如:WO 01/24769 或 EP 1 043 968)。

[0274] 实施例 1

[0275] 用 Girard-T 试剂作为肼衍生物和肉桂醛作为加香化合物的动态混合物的形成

[0276] 动态混合物的形成用 NMR 光谱在缓冲水溶液($\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ 2:1(v/v))中监测。酸性重氢缓冲贮存溶液按以下产品的质量制备:

[0277] 正磷酸(来源:Fluka) 0.0412g

[0278] KH_2PO_4 (一碱价的,来源:Acros) 0.0290g

[0279] 氧化氙 1.5572g

[0280] CD_3OD 0.6280g

[0281] 脎 3c 水解的形成

[0282] 本发明动态混合物通过将脞 3c 与水接触而形成,该过程通过将 0.7ml 重氢缓冲溶液加入到 9.6mg 3c 中监测。¹H-NMR 光谱在 Bruker AV 500 分光计上用 3- 三甲基甲硅烷基四氘丙酸钠 (sodium3-trimethylsilyltetraduteriopropionate (DSP)) 作为锁信号并以不同时间间隔记录。光谱在 9.58ppm 处出现双重线表明形成了肉桂醛,其结构通过试验终点时记录的 ¹³C-NMR 光谱而被确认。

[0283] 脞衍生物 3a 和肉桂醛反应的形成

[0284] 类似地,本发明动态混合物通过将 0.7ml 重氢缓冲溶液与 4.5mg 肉桂醛和 5.9mg 脞衍生物 3a 的混合物接触而形成,该过程通过 NMR 监测。得到光谱在 8.07 和 7.84ppm 处出现两条双重线,对应脞 3c 的两个异构体的 N = CH 质子。化合物 3c 的鉴定通过反应混合物平衡时的 ¹³C-NMR 来确定。

[0285] 在这两种情况及给定的条件下,很快达到平衡 (约 10 ~ 15min)。

[0286] 实施例 2

[0287] 动态混合物形成的动力学速率常数的测量

[0288] 动态混合物的形成通过 UV/Vis 光谱监测,动力学速率常数在缓冲水溶液 (水 / 乙醇 2 : 1(v/v)) 中在产物浓度约为 1.7×10^{-5} M 时测定。

[0289] a) 制备作为反应介质使用的柠檬酸缓冲贮存溶液

[0290] 按以下质量称量产品到容量瓶中 :

[0291]	NaOH(无水颗粒,来源 :Carlo Erba)	0.65g
[0292]	NaCl(来源 :Carlo Erba)	0.62g
[0293]	柠檬酸 (无水的,来源 :Fluka)	2.58g
[0294]	软化水 (MilliQ)	160.02g
[0295]	乙醇 (无水的,来源 :Carlo Erba)	31.45g

[0296] 将 10ml 缓冲贮存溶液用 2ml 乙醇稀释,得到水 / 乙醇 2 : 1(v/v) 混合物 (对应于用作动力学测量的最终反应溶液)。溶液的 pH 值在 25.0°C (±0.30) 时为 4.48(±0.021)。

[0297] b) 制备作为反应介质使用的磷酸缓冲贮存溶液

[0298] 按以下质量称量产品到容量瓶中 :

[0299]	正磷酸 (来源 :Fluka)	1.97g
[0300]	KH ₂ PO ₄ (一碱价的,来源 :Acros)	1.37g
[0301]	NaCl(来源 :Carlo Erba)	0.60g
[0302]	软化水 (MilliQ)	160.01g
[0303]	乙醇 (无水的,来源 :Carlo Erba)	31.45g

[0304] 水 / 乙醇 2 : 1(v/v) 缓冲溶液 (通过将 10ml 缓冲贮存溶液用 2ml 乙醇稀释获得) 的 pH 值在 25.0°C (±0.36) 时为 2.47(±0.045)。

[0305] c) 测定动态混合物的平衡

[0306] 所有反应都在石英试管 (1cm) 中进行,包括将 0.2ml 脞衍生物和 0.2ml 肉桂醛 (CA) 或苯甲醛 (BA) (都为在乙醇中浓度 2.0×10^{-4} M) 加入到 2ml 如上制备的缓冲贮存溶液中,或者,将 0.4ml 相应的脞 (在乙醇中浓度 1.0×10^{-4} M) 加入到 2ml 缓冲贮存溶液中。UV/Vis 光谱在 240 ~ 450nm 间以固定的时间间隔记录。第一光谱在将化合物加入缓冲溶液后 2 ~ 3min 被记录,随后的光谱分别在间隔 5 或 10min (pH2.47) 或 30 或 60min (pH4.48)

获得。

[0307] 如果脘发生完全水解,在给定波长处的 UV 吸收将从纯脘的 (A_h) 变到对应于脘衍生物和醛 / 酮的混合物的 (A_{a+h})。所期待的是相反的脘由相应的醛 / 酮和脘衍生物形成。如果反应进程中吸收靠近这两种极限之间的常数值,即达到平衡状态,就可定义出“平衡值” x_{eq} ,该值表示在给定波长 (λ) 处两个方向上反应发生到任何程度。

$$[0308] \quad x_{eq}^f(\lambda) = \frac{A_{eq}^f - A_{a+h}}{A_h - A_{a+h}} x_{eq}^h(\lambda) = 1 - \frac{A_h - A_{eq}^h}{A_h - A_{a+h}}$$

[0309] 对于给定动态混合物 x_{eq}^f 是在水中通过脘衍生物和醛或酮接触形成的动态混合物的平衡值, x_{eq}^h 是脘衍生物和水接触的动态混合物的平衡值,而 A_{eq} 是达到平衡时的吸收。

[0310] 在上述条件下,动态混合物分别或通过脘 (1c, 2c, 2b 或 14b) 水解形成,或通过脘衍生物 (1a, 2a 或 14a) 与苯甲醛或肉桂醛反应形成,在 $\lambda = 290\text{nm}$ (BA) 或 $\lambda = 320\text{nm}$ (CA) 时得到以下平衡值 x_{eq} :

[0311]

通过脘衍生物和醛的反应形成的平衡			通过脘水解形成的平衡		
脘+醛	x_{eq}^f pH=2.47	x_{eq}^f pH=4.48	脘	x_{eq}^h pH=2.47	x_{eq}^h pH=4.48
1a+BA	0.09		1b	0.13	
1a+CA	0.28	0.50	1c	0.33	0.52
2a+BA	0.19		2b	0.21	
2a+CA	0.42	0.64	2c	0.44	0.63
14a+BA	0.18		14b	0.20	

[0312] 如果值 x_{eq} 是 1 或 0 两者,则分别为脘形成或脘水解完成。值得注意的是,混合物是各种起始组分可逆反应的结果,所测得的“平衡值” x_{eq} 大于 0 并小于 1。

[0313] 在试验测量误差范围内,大约 ± 0.1 ,相同的平衡状态的达到与状态点 (即脘衍生物、醛和水或脘和水) 无关。

[0314] 可能发生的是,对于其它活性醛 / 酮或脘衍生物,其达到平衡相对慢,其在试验的时间范围内不能完全达到这样的平衡,但这并不意味着其通过将脘衍生物和活性化合物在水中接触或通过脘衍生物和水接触获得的动态混合物是不同的。

[0315] UV/Vis 光谱记录的脘衍生物 1c 的形成和水解如图 (I) 所示。

[0316] d) 测定脘衍生物和活性醛 / 酮在水中接触形成各种动态混合物的速率常数

[0317] 使用同上述相同的反应条件,参见实施例 2c), 根据 Guggenheim 描述的方法 (Phil. Mag. [7]1926, 2, 538-543), 从 290nm (苯甲醛) 或 320nm (肉桂醛和香草醛) 处吸收的改变,来测定速率常数。随 $\Delta t = 1$ 或 2h (pH2.47) 或 $\Delta t = 7.5$ 或 15h (pH4.48), 发现拟一阶 ($r^2 > 0.99$) 动力学,并得到以下脘加成产物形成时的速率常数:

[0318]

肼衍生物	活性醛或酮	pH = 2.47 的磷酸缓冲液中 的速率常数 k_0 [s ⁻¹]	pH = 4.48 的柠檬酸缓冲液中 的速率常数 k_0 [s ⁻¹]
1a	苯甲醛	9.9×10^{-4}	4.2×10^{-5}
	肉桂醛	3.3×10^{-4}	3.3×10^{-5}
	香草醛	$8.4 \times 10^{-4a)}$	
2a	苯甲醛	6.1×10^{-4}	3.0×10^{-5}
	肉桂醛	2.6×10^{-4}	2.6×10^{-5}
	香草醛	6.4×10^{-4}	
3a	肉桂醛	2.7×10^{-4}	1.7×10^{-5}
4a	苯甲醛	5.5×10^{-4}	1.6×10^{-5}
	肉桂醛		$1.3 \times 10^{-5b)}$
5a	苯甲醛	2.7×10^{-4}	
	肉桂醛		1.9×10^{-5}
6a	苯甲醛	1.3×10^{-4}	
	肉桂醛	6.9×10^{-5}	
7a	肉桂醛	9.8×10^{-5}	$1.2 \times 10^{-5a)}$
8a	苯甲醛	$7.6 \times 10^{-5c)}$	
	肉桂醛	$4.8 \times 10^{-5d)}$	$1.2 \times 10^{-5e)}$
9a	肉桂醛	$2.3 \times 10^{-5f)}$	
10a	苯甲醛	$2.2 \times 10^{-4e)}$	
11a	肉桂醛	1.8×10^{-4}	
12a	香草醛	$9.0 \times 10^{-4g)}$	
13a	苯甲醛	1.2×10^{-3}	5.1×10^{-5}

脘衍生物	活性醛或酮	pH = 2.47 的磷酸缓冲液中 的速率常数 $k_0 [s^{-1}]$	pH = 4.48 的柠檬酸缓冲液中 的速率常数 $k_0 [s^{-1}]$
14a	苯甲醛	1.0×10^{-3}	6.8×10^{-5}
	肉桂醛	3.5×10^{-4}	
	香草醛	1.0×10^{-3}	
16a	肉桂醛		3.1×10^{-5}
17a	苯甲醛	$1.0 \times 10^{-4a)}$	$3.0 \times 10^{-5c)}$

[0319] ^{a)} $r^2 > 0.98$; ^{b)} $r^2 > 0.97$; ^{c)} $r^2 > 0.89$; ^{d)} $r^2 > 0.97$, $\Delta t = 5h$; ^{e)} r^2 大约 0.97, $\Delta t = 14h$; ^{f)} $r^2 > 0.98$, 在 370nm 处测得 ; ^{g)} $r^2 > 0.96$ 。

[0320] e) 测定脘衍生物和水接触形成动态混合物的速率常数

[0321] 按上述记录 UV/Vis 光谱并测定速率常数, 给出以下脘水解的值 :

[0322]

脘	活性醛或酮	pH = 2.47 的磷酸缓冲液中 的速率常数 $k_0 [s^{-1}]$	pH = 4.48 的柠檬酸缓冲液中 的速率常数 $k_0 [s^{-1}]$
1b	苯甲醛	1.1×10^{-3}	3.0×10^{-5}
1c	肉桂醛	3.3×10^{-4}	1.5×10^{-5}
2b	苯甲醛	6.4×10^{-4}	1.8×10^{-5}
2c	肉桂醛	2.1×10^{-4}	8.5×10^{-6}
2d	香草醛	6.6×10^{-4}	
3c	肉桂醛	2.3×10^{-4}	6.9×10^{-6}
4b	苯甲醛	5.0×10^{-4}	9.0×10^{-6}
4c	肉桂醛		6.3×10^{-6}
5b	苯甲醛	2.2×10^{-4}	
5c	肉桂醛		5.7×10^{-6}

腺	活性醛或酮	pH = 2.47 的磷酸缓冲液中 的速率常数 k_0 [s ⁻¹]	pH = 4.48 的柠檬酸缓冲液中 的速率常数 k_0 [s ⁻¹]
6b	苯甲醛	7.5×10^{-5}	
6c	肉桂醛	$1.7 \times 10^{-5a)}$	
8b	苯甲醛	$3.6 \times 10^{-5b)}$	
8d	苯乙酮	$1.5 \times 10^{-4c)}$	$1.0 \times 10^{-5c)}$
14b	苯甲醛	1.1×10^{-3}	4.3×10^{-5}
14d	香草醛	9.8×10^{-4}	
15b	苯甲醛	6.4×10^{-4}	
18c	肉桂醛		1.8×10^{-5}

[0323] ^{a)} r^2 大约 0.97, $\Delta t = 5h$; ^{b)} $r^2 > 0.98$, $\Delta t = 3.8h$, 在 270nm 处测得; ^{c)} 在 270nm 处测得。

[0324] 实施例 3

[0325] 含有本发明动态混合物的柔软剂基料的特性

[0326] 已在织物柔软剂中测试了本发明混合物作为加香组分的应用。

[0327] 织物柔软剂基料按以下组成制备：

[0328] 重量份数

[0329] **Stepantex[®]VS90** 或 **V H R 9 0** (来 源 : S t e p a n)
16.7

[0330] **Stepanquat[®]F** (来 源 : S t e p a n)
0.4

[0331] 染料 (1% Sandolan Milling Blue N-LN 180 ;来源 Clariant) 0.3

[0332] 水 82.6

[0333] 100.0

[0334] 游离加香醛 / 酮和本发明混合物 (即游离加香醛 / 酮以及作为添加剂的一种胍衍生物) 随时间的加香性能通过以下试验测定：

[0335] a) 含有胍衍生物 3a 的动态混合物的香味释放

[0336] 将 1.80g 上述织物柔软剂基料称重分别放入四个小瓶中。然后在每个小瓶中加入 1ml 的含有等摩尔量 (0.41mmol) 的 3- 苯基丁醛 (**Trifernal[®]**, 60.7mg)、10- 十一碳烯醛 (69.0mg)、(Z)-4- 十二碳烯醛 (74.7mg)、(R)-3,7- 二甲基 -6- 辛烯醛 (香茅醛, 63.3mg)、

4- 苄基 -2- 丁酮 (苄基丙酮, 60. 6mg) 和 1- 苄基 -1- 乙酮 (苯乙酮, 48. 9mg) 在 10ml 乙醇中的溶液。接着在两个样品中加入 1ml 含有 415. 0mg (2. 48mmol) 肼衍生物 3a 在 10ml 水中的溶液, 在另两个样品中加入 1ml 水作为参照。将所有四个样品封闭并放在室温下达到平衡。5 天后, 将样品分别放入烧杯中用 600ml 软化冷自来水分散。在每个烧杯中加入一块棉毛巾 (EMPA 棉测试布 Nr. 221, 来源: Eidgenössische Materialprüfanstalt (EMPA), 预先用无香味的洗涤剂粉清洗并切成大约 12×12cm 的片) 并手动搅拌 3min, 放置 2min, 然后用手拧干并称重得到固定量的剩余水。用柔软剂处理两块毛巾 (一块用肼衍生物而一块没用) 后立即分析, 另两块毛巾放干一整夜后于第二天分析。将每块毛巾分别放在自动调温到 25℃ 的顶部样品池 (160ml) 中并暴露在恒定的 200ml/min 空气流中。空气通过活性炭过滤, 并穿过 NaCl 饱和溶液被抽吸 (以保证大约 75% 的恒定的空气湿度)。在 15min 期间顶部系统保持平衡, 然后挥发物在 5min 内 (湿毛巾) 或 15min 内 (干毛巾) 在干净的 Tenax[®] 吸收盒上分别被吸收。每 50min (湿毛巾) 或每一小时 (干毛巾) 取样, 重复 7 次。吸收盒在 PerkinElmer TurboMatrix ATD 解吸塔上被释放出吸收物, 该解吸塔与装有 J&W Scientific DB1 毛细管柱 (30m, 内径 0. 45mm, 薄膜 0. 42 μm) 和 FID 检测器的 Carlo Erba MFC 500 气相色谱连接。挥发物用起始于以 3℃ /min 从 70℃ 到 130℃、然后以 25℃ /min 升到 260℃ 的两步骤温度梯度进行分析。注射温度在 240℃, 检测温度在 260℃。顶部浓度 (以 ng/l) 通过使用五种不同浓度的乙醇溶液的相应香味的醛和酮的外部标准标定而获得。将 0. 2 μl 的每种标定溶液注射入 Tenax[®] 吸收盒, 在与得到的顶部试样相同条件下溶液立即被吸收。从含有肼衍生物 3a 的试样中检测到的醛和酮的量与没有 3a 的参照样品 (在括弧内) 比较如下所示:

	湿 120min [ng/l]	湿 320min [ng/l]	干 150min [ng/l]	干 390min [ng/l]
Trifernal [®]	662.4(663.4)	427.1(54.8)	24.8(3.5)	29.6(4.0)
10-十一碳烯醛	2238.0(2792.6)	925.8(109.6)	37.8(8.2)	52.0(11.6)
(Z)-4-十二碳烯醛	1612.1(2817.0)	742.6(762.8)	27.0(18.1)	42.2(30.3)
香茅醛	1708.4(68.5)	310.9(0)	14.3(2.2)	14.1(1.5)
苄基丙酮	1212.2(736.0)	299.7(130.7)	5.2(0.9)	6.8(1.2)
苯乙酮	314.0(318.9)	72.5(5.8)	35.1(1.8)	43.1(2.2)

[0338] 数据清楚地表明了肼衍生物 3a 的存在对于香味醛和酮的长耐久性的积极影响。特别是在试验终点测量的干织物的顶部浓度发现有 3a 时是没有 3a 时的 1.4 倍 ((Z)-4-十二碳烯醛) 到 20 倍 (苯乙酮)。干织物上测量的气味释放动力学如图 (II) 所示。

[0339] b) 含有肼衍生物 14a 的动态混合物的香味释放

[0340] 试验如上进行, 将 1ml 含有等摩尔量 (0. 81mmol) 的 2-呋喃甲醛 (糠醛, 78. 2mg)、3- 辛酮 (105. 3mg)、2, 4, 6- 三甲基 -3- 环己烯 -1- 甲醛 (125. 5mg)、1-(4- 甲基苯基) -1- 乙

酮 (4-甲基苯乙酮, 110.5mg)、2-戊基-1-环戊酮 (Delphone, 126.2mg) 和 (±)-外-三环 [5.2.1.0(2,6)] 癸-8 外-甲醛 (Vertral[®], 135.2mg) 在 20ml 乙醇中的溶液加入到每个都含有 1.80g 上述织物柔软剂基料的四个小瓶中。接着在两个样品中加入 1ml 含有 214.4mg (1.23mmol) 肼衍生物 14a 在 10ml 水中的溶液, 在另两个样品中加入 1ml 水作为参照。

[0341] 从含有肼衍生物 14a 的试样中检测到的醛和酮的量与没有 14a 的参照样品 (在括号内) 比较如下所示:

	湿 120min [ng/l]	湿 320min [ng/l]	干 150min [ng/l]	干 390min [ng/l]
糠醛	2.9(88.3)	2.3(10.5)	1.5(1.0)	1.3(1.0)
3-辛酮	35.6(0)	7.4(0)	3.6(0.1)	2.6(0.1)
[0342] 2,4,6-三甲基-3- 环己烯-1-甲醛	4.7(0)	3.3(0)	0.8(0)	0.9(0)
4-甲基苯乙酮	48.6(117.0)	9.0(12.5)	0.8(0.1)	1.3(0)
Delphone	110.2(32.8)	53.3(0)	10.6(0)	14.5(0)
Vertral [®]	123.5(149.0)	61.2(12.9)	29.6(1.0)	32.1(0.7)

[0343] 数据清楚地表明了肼衍生物 14a 的存在对于香味醛和酮的长耐久性的积极影响。在湿织物上测量的顶部浓度对于某些成分在有 14a 时比没有 14a 高, 对于某些成分则稍低。然而, 干织物在试验终点测量的顶部浓度在有 14a 时一般都比没有 14a 高。

[0344] c) 含有肼衍生物 16a 的动态混合物的香味释放

[0345] 试验如上进行, 将 1ml 含有等摩尔量 (0.41mmol) 的 (-)-薄荷酮 (63.8mg)、(±)-外-三环 [5.2.1.0(2,6)] 癸-8 外-甲醛 (Vertral[®], 67.8mg)、3,5,5-三甲基己醛 (58.0mg)、(+)-(S)-1(6),8-对萘二烯-2-酮 (香芹酮, 61.4mg)、4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-2-丁酮 (α-二氢紫罗兰酮, 80.1mg) 和癸醛 (63.3mg) 在 10ml 乙醇中的溶液加入到每个都含有 1.80g 上述织物柔软剂基料的四个小瓶中。接着在两个样品中加入 1ml 含有 218.9mg (1.23mmol) 肼衍生物 16a 在 10ml 水中的溶液, 在另两个样品中加入 1ml 水作为参照。

[0346] 从含有肼衍生物 16a 的试样中检测到的醛和酮的量与没有 16a 的参照样品 (在括号内) 比较如下所示:

[0347]

	湿 120min [ng/l]	湿 320min [ng/l]	干 150min [ng/l]	干 390min [ng/l]
(-)-薄荷酮	11.9(5.5)	7.3(0)	4.5(0.2)	4.5(0)
Vertral [®]	46.4(247.2)	38.0(20.9)	6.7(0.3)	9.5(0.4)
3,5,5-三甲基己醛	231.5(4.9)	168.2(0)	6.2(1.7)	6.7(1.3)
(+)-香芹酮	63.7(137.3)	12.2(13.5)	1.7(0)	3.0(0)
α -二氢紫罗兰酮	33.6(122.0)	26.9(11.5)	5.5(1.1)	6.9(2.3)
癸醛	12.8(536.9)	16.4(20.4)	3.6(1.4)	5.0(1.4)

[0348] 数据清楚地表明了肼衍生物 16a 的存在对于香味醛和酮的长耐久性的积极影响。在湿织物上测量的顶部浓度对于某些成分在有 16a 时比没有 16a 高,对于某些成分则稍低。然而,干织物在试验终点测量的顶部浓度在有 16a 时比没有 16a 高。

[0349] d) 含有肼衍生物 18a 的动态混合物的香味释放

[0350] 试验如上进行,将 1ml 含有等摩尔量 (0.41mmol) 的 2-呋喃甲醛 (糠醛, 39.1mg)、10-十一碳烯醛 (69.0mg)、苯甲醛 (44.0mg)、(R)-3,7-二甲基-6-辛烯醛 (香茅醛, 63.4mg)、2-戊基-1-环戊酮 (Delphone, 62.7mg) 和 1-(4-甲基苯基)-1-乙酮 (4-甲基苯乙酮, 54.6mg) 在 10ml 乙醇中的溶液加入到每个都含有 1.80g 上述织物柔软剂基料的四个小瓶中。接着在两个样品中加入 1ml 含有 192.1mg (0.82mmol) 肼衍生物 18a 在 10ml 水中的溶液,在另两个样品中加入 1ml 水作为参照。

[0351] 从含有肼衍生物 18a 的试样中检测到的醛和酮的量与没有 18a 的参照样品 (在括号内) 比较如下所示:

[0352]

	湿 120min [ng/l]	湿 320min [ng/l]	干 150min [ng/l]	干 390min [ng/l]
糠醛	95.2(527.5)	62.1(18.1)	21.7(5.6)	15.5(3.3)
10-十一碳烯醛	116.9(1762.7)	79.1(268.1)	13.4(3.2)	16.0(3.5)
苯甲醛	172.0(14.3)	97.7(0)	66.4(9.4)	54.2(9.9)
香茅醛	63.8(67.3)	46.2(0)	4.0(0)	3.9(0)
Delphone	286.7(69.7)	138.3(0)	75.3(0)	66.9(0)
4-甲基苯乙酮	427.2(822.4)	113.4(0)	55.0(0)	64.9(0)

[0353] 数据清楚地表明了胼衍生物 18a 的存在对于香味醛和酮的长耐久性的积极影响。正如前面的实施例,积极影响在湿织物的五种香味分子上和干织物的所有六种化合物上都发现了。在试验终点测量的干织物的顶部浓度在有 18a 时是没有 18a 时的 4 倍(香茅醛)到 60 倍(4-甲基苯乙酮)。

[0354] 同样的试验在空气湿度大约为 33% (通过吸收空气穿过 MgCl_2 饱和溶液) 时进行。发现在干织物上测量的顶部浓度与在空气湿度为 75% 显示的具有相同的数量级。

[0355] e) 含有胼衍生物 19a 的动态混合物的香味释放

[0356] 试验如上进行,将 1ml 含有等摩尔量 (0.41mmol) 的 5-甲基-3-庚酮 (52.9mg)、2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛 (Triplal[®], 56.3mg)、4-乙基苯甲醛 (55.1mg)、6-甲氧基-2,6-二甲基庚醛 (甲氧基甜瓜醛, 70.4mg)、(+)-(S)-1(6),8-对茎二烯-2-酮 (香芹酮, 61.5mg) 和 2-甲基癸醛 (69.8mg) 在 10ml 乙醇中的溶液加入到每个都含有 1.80g 上述织物柔软剂基料的四个小瓶中。接着在两个样品中加入 1ml 含有 211.5mg (2.46mmol) 胼衍生物 19a 在 10ml 水中的溶液,在另两个样品中加入 1ml 水作为参照。

[0357] 从含有胼衍生物 19a 的试样中检测到的醛和酮的量与没有 19a 的参照样品 (在括号内) 比较如下所示:

[0358]

	湿 120min [ng/l]	湿 320min [ng/l]	干 150min [ng/l]	干 390min [ng/l]
5-甲基-3-庚酮	67.0(0)	35.3(0)	6.0(3.4)	4.0(0.6)
Triplal [®]	39.0(6.3)	26.2(0)	22.7(16.8)	14.8(10.4)
4-乙基苯甲醛	0(17.5)	1.2(0)	0.9(0)	0.9(0)
甲氧基甜瓜醛	21.4(121.4)	18.6(61.6)	5.6(1.1)	6.4(1.5)
(+)-香芹酮	43.9(96.2)	5.9(3.1)	0.5(0)	0.5(0)
2-甲基癸醛	21.6(370.4)	15.4(11.0)	8.8(1.6)	8.2(1.1)

[0359] 数据清楚地表明了胼衍生物 19a 的存在对于香味醛和酮的长耐久性的积极影响。在湿织物上测量的顶部浓度对于某些成分在有 19a 时比没有 19a 高,对于某些成分则稍低。然而,干织物在试验终点测量的顶部浓度在有 19a 时一般都比没有 19a 高。

[0360] f) 含有脞衍生物 1d、1e、2e、8d、9b 和 14e 的动态混合物的香味释放

[0361] 试验如上进行,将 1ml 含有脞衍生物 1d (112.8mg)、1e (118.0mg)、2e (107.6mg)、8d (117.8mg)、9b (98.3mg) 和 14e (89.2mg) 在 10ml 乙醇中的溶液分别加入到两个小瓶中,每个小瓶含有 1.80g 上述织物柔软剂基料。接着将 1ml 含有等摩尔量 (0.41mmol) 的 (R)-3,7-二甲基-6-辛烯醛 (香茅醛, 63.3mg)、3-苯基丁醛 (Trifernal[®], 60.9mg)、10-十一碳烯醛 (69.5mg)、苯甲醛 (43.6mg)、4-苯基-2-丁酮 (苯基丙酮, 60.9mg) 和 1-苯基-1-乙酮 (苯乙酮, 48.7mg) 在 10ml 乙醇中的溶液分别加入到另两个小瓶中,每个含有 1.80g 上述织物柔软剂基料,将它们作为参照。

[0362] 从含有脞衍生物的混合物的试样中检测到的醛和酮的量与带有相应香味分子的参照样品（在括弧内）比较如下所示：

[0363]

	湿 120min [ng/l]	湿 320min [ng/l]	干 150min [ng/l]	干 390min [ng/l]
香茅醛	212.6(9.5)	68.7(0)	14.3(0.3)	17.2(0.1)
Trifernal®	80.5(173.4)	44.3(20.2)	3.7(1.6)	5.5(1.2)
10-十一碳烯醛	88.4(531.5)	42.0(56.9)	5.6(5.9)	8.3(4.5)
苯甲醛	9.5(5.7)	15.5(0)	4.7(0.1)	5.4(0.6)
苄基丙酮	167.8(161.5)	66.0(38.1)	14.8(0.7)	15.9(0.5)
苯乙酮	42.9(78.7)	9.1(2.4)	5.6(0.4)	5.3(0.3)

[0364] 数据清楚地表明了由脞衍生物获得的动态混合物与未改性的游离香味分子比较对于香味醛和酮的长耐久性具有积极影响。

[0365] 在湿或干织物上测量的顶部浓度，除了一个外，对于所有成分在试样含有脞衍生物时比在试样含有香料时高。唯一的例外是 10-十一碳烯醛，然而在干织物中仍具有动态混合物的积极影响。

[0366] 实施例 4

[0367] 使用含有本发明动态混合物的柔软剂基料的洗涤周期

[0368] 本发明动态混合物在柔软剂基料中作为加香成分的应用通过机洗周期后对织物的嗅觉评价进行检测。

[0369] 制备含有以下组成的织物柔软剂：

[0370] 重量份数

[0371] Stepantex®VK90（来源：Stepan） 16.5

[0372] 氯化钙 0.2

[0373] 水 83.3

[0374] 100.0

[0375] 使用以下组成的含有活性醛和酮与其它加香助成分的香味制剂：

[0376] 制剂 1： 重量份数

[0377] 苯甲酸甲酯 15

[0378] 香豆素 60

[0379] Iralia Total® 30

[0380] 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇（里哪醇） 180

[0381] 1-甲氧基-4-甲苯（甲基对甲酚） 5

[0382] Hedione® 290

[0383] Nirvanol®（来源：Firmenich SA） 20

[0384]	2- 苯基乙醇	<u>200</u>
[0385]		800
[0386]	制剂 2 :	重量份数
[0387]	10- 十一碳烯醛	100
[0388]	苯甲酸甲酯	15
[0389]	4- 苯基 -2- 丁酮 (苄基丙酮)	100
[0390]	香豆素	60
[0391]	Iralia Total®	30
[0392]	里哪醇	180
[0393]	甲基对甲酚	5
[0394]	Hedione®	290
[0395]	Nirvanol®	20
[0396]	2- 苯基乙醇	<u>200</u>
[0397]		1000

[0398] 动态混合物通过分别将 100mg10- 十一碳烯醛或者 1g 上述制剂的任一个加入到 100g 上述织物柔软剂基料中来制备。接着加入相对于混合物中活性醛或酮总量的 0.5 或 1.0 摩尔当量的肼衍生物 4a 或 14a。将得到的混合物振荡 5min,接着在室温下保持平衡至少 5 天,直到用于洗涤试验。

[0399] 为了嗅觉评价,制备以下动态混合物 :

[0400]

项目	加入柔软剂基料中的 香味原材料或制剂	加入柔软剂基料中的 肼衍生物	相对于活性芳香醛或酮量的 肼衍生物摩尔当量
1	<u>10- 十一碳烯醛</u>	14a	1.0
2	<u>10- 十一碳烯醛</u>	14a	0.5
3	<u>10- 十一碳烯醛</u>	4a	1.0
4	<u>10- 十一碳烯醛</u>	4a	0.5
5	制剂 1	14a	1.0
6	<u>制剂 2</u>	14a	1.0

[0401] 为了洗涤试验,三大块棉毛巾织物 (45×90cm) 和三小块棉毛巾织物 (28×28cm) 在 Miele Novotronic W300-33CH 洗衣机中用 85g 无香味洗涤剂粉末 (Via, 来源 :Unilever,

斯德哥尔摩,瑞典)洗涤,使用 40℃下旋转周期为 900RPM 的短周期。一旦周期结束,通过分配盘在洗衣机中加入 2.5 升水,并启动一个新的称为“ammidonage”的短周期。洗衣机一排干水,就通过分配盘将 35g 织物柔软剂基料(含有上述动态混合物中的任一种)稀释在 2.5 升水中的溶液加入。一旦周期结束,将棉毛巾织物晾干 24h,接着由两位专家评价。

[0402] 所有评价都在与不含任何胍衍生物(或脲衍生物)的对照试样比较下完成。制剂与相应的不含胍衍生物的制剂作比较。得到以下结论:

[0403] 项目 1:刚出洗衣机时 10-十一碳烯醛的气味在存在胍衍生物 14a 时比仅用醛加香的试样更弱。然而,在 3、7 和 14 天后,含有本发明混合物的试样明显比不含胍衍生物的对照试样气味更浓。

[0404] 项目 2、3 和 4:观察到与项目 1 相同的效果。醛香型气味的感觉在存在动态混合物时延长了,反之不含胍衍生物的对照试样在 3 天干燥后不再被闻到。

[0405] 项目 5:在 3、7 和 14 天后,发现含有动态混合物的试样比不含胍衍生物 14a 的参照试样明显具有更大量的更浓的更新鲜的气味。

[0406] 项目 6:再一次,含有动态混合物的试样获得的气味比不含胍衍生物 14a 的参照试样感觉更浓更新鲜并具有更大量。

[0407] 含有根据本发明的动态混合物的试样在洗涤后的 3、7 和 14 天后总被评价为更浓且更新鲜。胍衍生物存在得到的效果明显被感到,因而本发明动态混合物的存在有助于在干织物上保持更新鲜的气味。

[0408] 实施例 5

[0409] 含有本发明动态混合物的洗发香波基料的性能

[0410] 已在洗发香波中测试了本发明混合物作为加香组分使用。

[0411] 制备具有以下组成的洗发香波基料:

[0412]	重量份数
[0413] Texapon® NS0 IS, 月桂醇醚硫酸钠(sodium laureth sulfate)	48.0
[0414] (来源:Henkel)	
[0415] Dehyton® AB-30, 椰油甜菜碱(来源:Henkel)	7.0
[0416] Dow Corning 2-1691 乳液(来源:Dow Corning)	3.0
[0417] Rewomid IPP 240,椰子酰氨基单异丙醇胺(cocamide MIPA)	1.2
[0418] (来源:Witco Surfactants)	
[0419] 正十六烷醇	1.2
[0420] Cithrol EGDS 3432,乙二醇双硬脂酸酯(来源:Croda)	0.7
[0421] Jaguar Excel,瓜尔羟丙基三甲基氯化铵	0.4
[0422] (guar hydroxypropyltrimmonium chloride)(来源:Rhodia)	
[0423] Glydant® Plus Liquid, 防腐剂(来源:Lonz a)	0.3
[0424] 去离子水	38.2

[0425]

100.0

[0426] 游离加香醛 / 酮和本发明混合物（即游离加香醛 / 酮以及作为添加剂的胍衍生物）的经过一段时间的加香性能通过以下试验确定：

[0427] a) 含有胍衍生物 20a 的动态混合物的香味释放

[0428] 将 2.00g 以上洗发香波基料称重分别放入四个小瓶中。然后在每个小瓶中加入 200 μ l 的含有等摩尔量 (0.6mmol) 的 3,5,5-三甲基己醛 (85.3mg)、(R)-3,7-二甲基-6-辛醛（香茅醛, 92.6mg）、癸醛 (93.9mg)、4-苯基-2-丁酮（苧基丙酮, 89.0mg）、10-十一碳烯醛 (100.9mg) 和 (±)-外-三环 [5.2.1.0(2,6)] 癸-8 外-甲醛 (Vertral[®], 98.8mg) 在 10ml 乙醇中的溶液。进而在两个样品中加入 13.7mg (0.072mmol) 胍衍生物 20a。将四个样品封闭并放在室温下达到平衡 5 天。将四份头发样品（大约 5g, 来源 :A. &C. Sécher Fesnoux, Industrie du cheveu, Chaville, 法国）分别用自来水（在大约 35℃）弄湿, 用 1.0g 上述无香味的洗发香波基料洗涤然后用水漂洗。接着将其中 2 份头发样品用 0.5g 含有加香醛和酮与胍衍生物 20a 的洗发香波基料洗涤 1min, 另两个用仅含有加香醛和酮的 0.5g 洗发香波基料洗涤。每个头发样品漂洗 30s。再用另外 0.5g 各自的洗发香波基料重复洗涤第二次。保持 2min 后, 样品用水（在 25℃）漂洗 1min 并立即用家用纸预干燥。其中两份样品（一份带有胍衍生物 20a 而另一份没有）在用洗发香波处理后立即分析, 另两份样品放干一整夜后于第二天分析。将每份头发样品分别放在自动调温到 25℃ 的顶部样品池 (160ml) 中并暴露在恒定的 200ml/min 气流中。空气通过活性炭过滤, 并穿过 NaCl 饱和溶液被抽取（以保证大约 75% 的恒定的空气湿度）。在 55min 期间顶部系统保持平衡, 然后挥发物在 10min 内（湿样品）或 15min 内（干样品）在干净的 Tenax[®] 吸收盒上被吸收。每 30min 取样, 重复 8 次。吸收盒在 Perkin Elmer ATD-400 解吸塔上被释放出吸收物, 该解吸塔与装有 Agilent HP 5HS 毛细管柱 (30m, 内径 0.25mm, 薄膜 0.25 μ m) 和 Agilent MSD 5973N 质量敏感型检测器的 Agilent 6890N 气相色谱连接。挥发物用起始于以 3℃/min 由 70℃ 到 130℃、然后以 25℃/min 升到 260℃ 的两步骤温度梯度进行分析。注射温度在 240℃, 检测温度在 260℃, 入口压力为 62kPa。顶部浓度（以 ng/l）通过使用五种不同浓度的乙醇溶液的相应香味的醛和酮的外部标准标定而获得。将 1 μ l 的每种标定溶液注射入 Tenax[®] 吸收盒, 在与得到的顶部试样相同条件下溶液立即被吸收。

[0429] 从含有胍衍生物 20a 的试样中检测到的醛和酮的量与没有 20a 的参照样品（在括弧内）比较如下所示：

[0430]

	湿 225min [ng/l]	湿 385min [ng/l]	干 255min [ng/l]	干 435min [ng/l]
3,5,5-三甲基己醛	378.7(82.9)	182.7(49.9)	11.6(4.2)	23.6(6.5)
香茅醛	176.4(113.8)	121.0(92.0)	9.4(3.3)	8.7(3.1)
癸醛	187.1(174.8)	149.0(139.3)	25.3(23.5)	38.5(21.1)
苜基丙酮	151.3(114.0)	135.5(105.4)	9.9(9.5)	11.6(10.9)
10-十一碳烯醛	76.4(78.1)	63.0(63.5)	11.3(11.1)	9.3(10.5)
Vertral [®]	186.6(82.8)	135.2(65.6)	18.0(5.6)	14.4(5.4)

[0431] 数据清楚地表明了胼衍生物 20a 的存在对于香味醛和酮的长耐久性的积极影响。在湿或干头发上测量的顶部浓度在胼衍生物存在时比没有时一般都高（或至少相等）。尽管对于 10-十一碳烯醛，两种情况下测量到相等的顶部浓度，但胼衍生物 20a 的存在与没有 20a 的参照试样相比 3,5,5-三甲基己醛的顶部浓度提高到 3（干发）到 4（湿发）倍。因此可能使用复合的加香组合物并在保持其它不变时仅改变一部分成分的蒸发性能。

[0432] b) 含有胼衍生物 12d 的动态混合物的香味释放

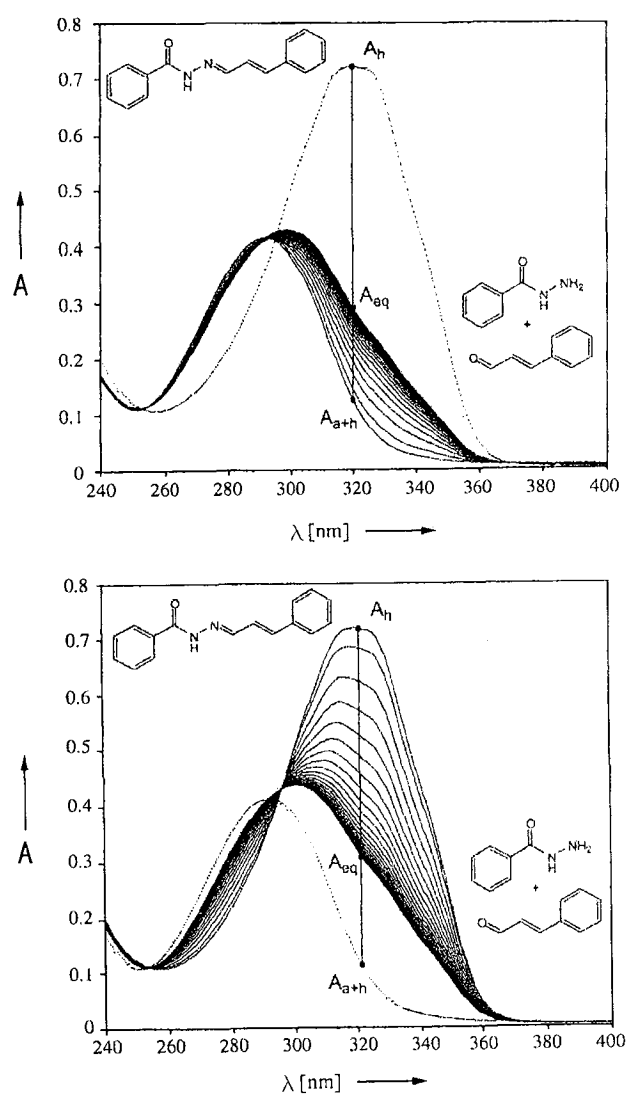
[0433] 试验如上进行，将 200 μ l 含有 3,5,5-三甲基己醛（85.4mg）在 10ml 乙醇中的溶液加入到两个小瓶中，将 3.4mg（0.012mmol）胼衍生物 12d 加入到另两个小瓶中。

[0434] 从含有胼衍生物 12d 的样本中检测到的醛的量与带有相应香味分子的参照样品（在括弧内）比较如下所示：

[0435]

	湿 225min [ng/l]	湿 385min [ng/l]	干 255min [ng/l]	干 435min [ng/l]
3,5,5-三甲基己醛	443.0(55.1)	220.0(33.2)	24.9(3.6)	24.2(3.0)

[0436] 数据清楚地表明了由胼衍生物 12d 获得的动态混合物与未改性的游离香味分子比较对于香味醛的长耐久性具有积极影响。



图(I):通过使肼衍生物(I)和活性醛(上图)混合以及通过相应的脞衍生物1c(下图)在 pH2.47 的水解形成的动态混合物获得的 UV/Vis 光谱

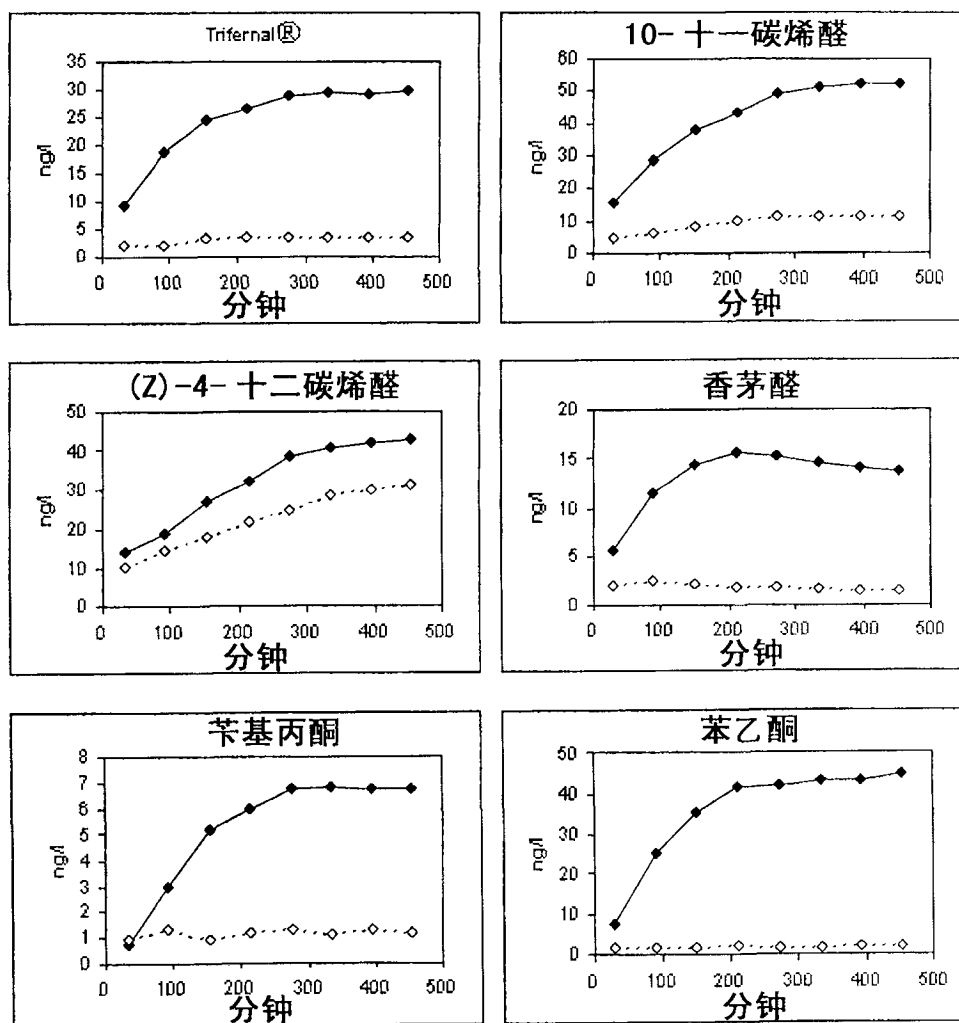


图 (II) :在干织物上存在和不存在肼衍生物 3a 时通过动态顶部分析获得的在香料醛和酮顶部的浓度对比 (存在 3a- 实线 ;不存在 3a—— 虚线)