(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110746277 B
(45)授权公告日 2023.06.09

(21)申请号 201910890879.4

(22)申请日 2014.05.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110746277 A

(43)申请公布日 2020.02.04

(30)优先权数据
61/821,137 2013.05.08 US

(62)分案原申请数据
201480022630.7 2014.05.05

(73)专利权人 弗门尼舍有限公司
地址 瑞士日内瓦

(72)发明人 B·因德拉达斯 G·维尔托西奥 G·沃马克

(74)专利代理机构 北京三幸商标专利事务所(普通合伙) 11216
专利代理师 刘卓然

(51)Int.Cl.
C07C 43/166(2006.01)
C07C 43/215(2006.01)
C07C 43/23(2006.01)
C07C 41/16(2006.01)
C11B 9/00(2006.01)
D06M 13/175(2006.01)
D06M 13/463(2006.01)
D06M 11/155(2006.01)
C11D 3/50(2006.01)

(56)对比文件
CN 102202740 A,2011.09.28
US 2011229426 A1,2011.09.22
Yoshio Kasashima等.Synthesis of Cinnamyl Ethers from α-Vinylbenzyl Alcohol Using Iodine as Catalyst.《Journal of Oleo Science》.2010,第59卷(第10期),

审查员 彭雪枫

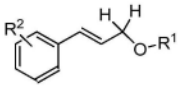
权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

前香化合物

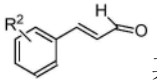
(57)摘要

本发明提供了一种式(I)的化合物，



(I)

其中R^1表示C_3～C_{20}烃基，其来源于式R^1OH的醇、来源于式$R^1OCH=O$的甲酸酯或式(II)的肉桂基醛，



(II)

其中式(I)的化合物在被氧化时能够释放从由式R^1OH的香味醇、式$R^1OCH=O$的香味甲酸酯和式(III)的芳基醛所组成的组中选择的化合物，



(III)

其中R^2独立地为氢原子、羟基、任选被取代的C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、或-O(C=O)CH(CH3)$_2$，其中任何两个R^2可以形成任选被取代的5或6元环。所述化合物有用于例如作为前体用于长期传递或释放香味化合物诸如香味醇、香味醛或香味甲酸酯。

CN 110746277 B

1.一种化合物,其是从由(E)-(3-(2,6-二甲基辛-7-烯-2-基氧基)丙-1-烯基)苯;1-(3-(2,6-二甲基辛-7-烯-2-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯;1-(3-(2,6-二甲基辛-2-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯;1-(3-(3,7-二甲基辛-1,6-二烯-3-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯;1-(3-(3,7-二甲基辛-1-烯-3-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯;1-甲氧基-4-((E)-3-((1RS,2SR)-2-戊基环戊基氧基)丙-1-烯基)苯;1-(3-((2,6-二甲基辛-7-烯-2-基)氧基)丙-1-烯-1-基)-4-乙基苯;和(E)-1-甲氧基-4-(3-(4-苯基丁-2-基氧基)丙-1-烯基)苯所组成的组中选择的。

2.一种用于改善、增强或改变加香组合物或已加香制品的气味性质的方法,该方法包含向所述组合物或制品添加有效量的根据权利要求1所述的化合物以改善、增强或改变所述加香组合物或已加香制品的气味。

3.根据权利要求2所述的方法,其中所述化合物通过包含所述化合物的已加香制品而暴露于环境中,其中所述已加香制品被提供在从由香水、古龙水、沐浴露、头发护理产品、化妆品制剂、身体除臭剂、固体或液体空气清新剂、洗涤剂和织物软化剂所组成的组中选择的已加香产品中。

4.根据权利要求3所述的方法,其中所述已加香产品为全能清洁剂。

5.一种已加香制品,其包含根据权利要求1所述的化合物,其中所述已加香制品被提供在从由香水、古龙水、沐浴露、头发护理产品、化妆品制剂、身体除臭剂、固体或液体空气清新剂、洗涤剂和织物软化剂所组成的组中选择的已加香产品中。

6.根据权利要求5所述的已加香制品,其中所述已加香产品为全能清洁剂。

前香化合物

[0001] 本发明是2014年5月5日申请的发明名称为“前香化合物”的第201480022630.7号发明专利申请的分案申请。

技术领域

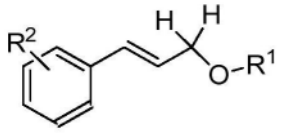
[0002] 本发明涉及香料领域。更具体地，本发明涉及肉桂基醚化合物作为用于在长时间段内释放香味醇和醛的前体的用途。

背景技术

[0003] 香料行业对能够被在长时间内释放并且能够传递香味效果的化合物特别地感兴趣。已经报道了各种用于控制从前香料或前体化合物释放香味化合物的方法。例如，已经报道了在水解或暴露于光后传递香料的化合物。在许多应用中，期望在含有前体的制品或材料暴露于例如环境氧中时开始并控制释放香料。因此，需要在暴露于空气中后能够在长时间段内传递香料的可氧化性前香料。

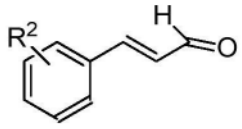
发明内容

[0004] 本文提供的是一种式(I)的化合物，

[0005] 

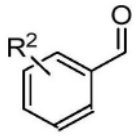
(I)

[0006] 其中R^1表示C_3～C_{20}烃基，其来源于式R^1OH的醇、来源于式$R^1OCH=O$的甲酸酯或来源于式(II)的肉桂醛，

[0007] 

(II)

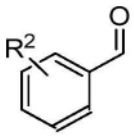
[0008] 其中，当式(I)的化合物在被氧化时能够释放从由式R^1OH的香味醇、式$R^1OCH=O$的香味甲酸酯和式(III)的香味芳基醛所组成的组中选择的化合物，

[0009] 

(III)

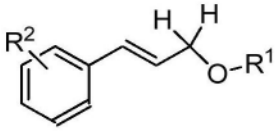
[0010] 其中，R^2独立地为氢原子、羟基、任选被取代的C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基或-O(C=O)$CH(CH3)_2$，其中任何两个R^2可以形成任选被取代的5或6元环。

[0011] 本文还提供了一种从前体化合物释放香味化合物的方法，其中所述香味化合物是从由R^1OH、式(III)的芳基醛和式$R^1OCH=O$的甲酸酯所组成的组中选择的，

[0012] 

(III)

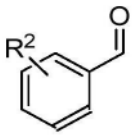
[0013] 该方法通过将式(I)的前体化合物暴露于该化合物被氧化的环境中而进行：

[0014] 

(I)

[0015] 并且其中：

[0016] R^2独立地为氢原子、羟基、-O(C=O)CH(CH3)$_2$、任选被取代的C_1-C_6烷基或C_1-C_6烷氧基，其中任何两个R^2可以形成任选被取代的5或6元环；R^1表示C_1～C_{20}烃基，其来源于式R^1OH的香味醇、式$R^1OCH=O$的香味甲酸酯和式(III)的芳基醛。

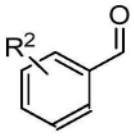
[0017] 

(III)

具体实施方式

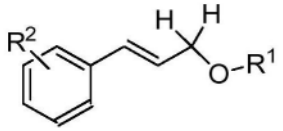
[0018] 对于发明内容、具体实施方式和权利要求，所使用的“或”是指“和/或”，除非另有说明。还应当了解的是，在使用术语“包含”来描述各种实施方式的情况下，本领域技术人员能够理解在一些具体的情况下，一种实施方式可以替代地使用语言“基本上由……所组成”或“由……所组成”来描述。

[0019] 本文进一步提供的是一种方法，其中该方法包含从前体化合物释放至少两种化合物，其中所述化合物中的至少一种是香味化合物，其中所述两种化合物相同或不同并且各自独立地包含式(III)：

[0020] 

(III)

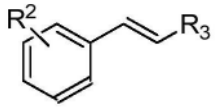
[0021] 该方法通过将式(I)的前体化合物暴露于该化合物被氧化的环境中而进行：

[0022] 

(I)

[0023] 并且其中：

[0024] R^1表示来源于式(IV)的肉桂醇或肉桂醛的C_3～C_{20}烃基，

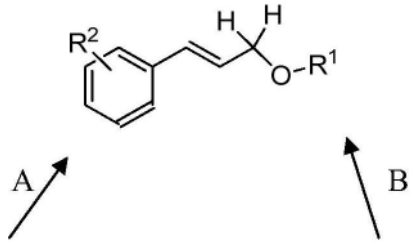
[0025] 

(IV)

[0026] 其中R^2独立地为氢原子、羟基、任选被取代的C_1-C_6烷基或C_1-C_6烷氧基、-O(C=O)CH(CH3)$_2$，其中任何两个R^2可以形成任选被取代的5或6元环；并且R^3为-CH_2OH或-CH=O。

[0027] 应当理解的是，“…烃基…”是指所述基团由氢和碳原子构成并且可以为直链、支链或环状的芳香族基团、烷基、烯基或炔基的形式，例如直链烷基，或还可以为所述类型的基团的混合物的形式，例如具体的基团可以包含直链烷基、支链烯基(例如具有一个或多个碳-碳双键)、(多)环烷基和芳基部分，除非提及了具体限定为仅一种类型。类似地，在所有本发明的实施方式中，当提及基团为多于一种类型的拓扑(例如，直链、环状或支链)和/或为饱和的或不饱和的(例如，烷基、芳基或烯基)的形式时，如上所说明的，其是指该基团可以包含所述拓扑中的任何一种或为饱和的或不饱和的基团。类似地，在所有本发明的实施方式中，当提及基团为饱和或不饱和中的一种类型时(例如，烷基)，是指所述基团可以为任何类型的拓扑(例如，直链、环状或支链)或具有各种拓扑形式的多个部分。

[0028] 应当理解的是，“…烷基…”是指所述基团为直链、支链或环状烷基的形式。

[0029] 

[0030] 应当理解的是，香味化合物可以来源于式(I)的化合物的任一侧，并且肉桂基部分(A)或由R^1定义的基团(B)可以产生香味化合物，并且B也可以是与(A)相同或不同的肉桂基部分。应当理解的是，(A)和(B)两者可以同时表示肉桂基部分，这样会传递两种相同或不同的芳基醛，至少一种所述芳基醛为香味化合物。即，肉桂基部分(A)可以释放或不释放香味芳基醛，并且由R^1定义的基团也可以表示可以传递或不传递香味芳基醛的肉桂基部分。当A和B均表示肉桂基部分时，无论相同还是不相同，A和B之间的特征当然是可以互换的，这取决于所述分子的几何或结构。还应当理解的是，当B不是肉桂基部分时，其将被释放为香味化合物。

[0031] 在特定的实施方式中，本文中提供的化合物的C_1-C_6烷氧基是从由甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基和丁氧基所组成的组中选择的；更特别地，C_1-C_6烷氧基是甲氧基。

[0032] 在另一个实施方式中，本文提供的化合物的C_1-C_6烷基是从由甲基、乙基、丙基、异

丙基、丁基、异丁基、叔丁基、环丙基、环戊基和环己基所组成的组中选择的。

[0033] 任选被取代的是指与C_1-C_6烷基及由C_1-C_6烷基形成的5或6元环有关的从由甲基或二甲基所组成的组中选择的取代基。

[0034] 在特定的实施方式中，式(I)的化合物是来源于叔醇基团的对位取代的肉桂基醚。

[0035] 表述“来源于”是指包括例如化学衍生(例如，通过化学反应由另一种物质产生或获得化合物)。其还意图包括“由…表示”。其还意图包括例如可以从描述例如已知化合物的已知文献推导或推理出的基团。

[0036] 在一个实施方式中，式(I)的化合物从由(E)-(3-(2,6-二甲基辛-7-烯-2-基氧基)丙-1-烯基)苯;(E)-(3-(2,6-二甲基辛-7-烯-2-基氧基)丙-1-烯基)苯;(E)-(3-((3,7-二甲基辛-6-烯-1-基)氧基)丙-1-烯-1-基)苯;(E)-(3-(肉桂基氧基)丁基)苯;1-(3-(2,6-二甲基辛-7-烯-2-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯;1-(3-(2,6-二甲基辛-2-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯;1-(3-(3,7-二甲基辛-1,6-二烯-3-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯;1-(3-(3,7-二甲基辛-1-烯-3-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯;1-甲氧基-4-((E)-3-((1RS,2SR)-2-戊基环戊基氧基)丙-1-烯基)苯;1-(3-((2,6-二甲基辛-7-烯-2-基)氧基)丙-1-烯-1-基)-4-乙基苯;4-(3-((2,6-二甲基辛-7-烯-2-基)氧基)丙-1-烯-1-基)-1,2-二甲氧基苯;(E)-1-甲氧基-4-(3-(4-苯基丁-2-基氧基)丙-1-烯基)苯;1-甲氧基-4-((E)-3-((E)-4-(2,6,6-三甲基环己-2-烯基)丁-3-烯-2-基氧基)丙-1-烯基)苯;和1-(3-(3,7-二甲基辛-1-烯-3-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯所组成的组中选择。

[0037] 本文所描述的前体(前香料)化合物特别地用作前体用于传递至少一种香味化合物。本文中提供的香味化合物是指能够赋予气味的化合物，特别地是向材料(更特别地是向织物或纺织品)赋予气味的化合物。由式(I)的化合物释放的香味醇(R^1OH)或衍生出式(I)的物质(R^1OH)意图包括任何具有多于三个碳原子的香味醇。虽然未提供详尽的列表，但是此处提供了一份特别地能够从表面、材料或甚至空气赋予令人愉快的气味的醇的目录。香味醇可以选自于由诸如但不限于如下物质所组成的组：茴香醇、肉桂醇、葑基醇、9-癸烯-1-醇、苯乙醇、香茅醇、3-甲基-5-苯基-1-戊醇(来源:Firmenich SA.Geneva.Switzerland)、Mayol®((4-异丙基环己基)甲醇;来源:Firmenich SA.Geneva.Switzerland)、4-苯基丁-2-醇、二氢月桂烯醇(2,6-二甲基-7-辛烯-2-醇)、香叶醇(3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇)、(Z)-3-己烯-1-醇、1-己醇、2-己醇、5-乙基-2-壬醇、2,6-壬二烯-1-醇、龙脑荧醇、1-辛烯-3-醇、4-环己基-2-甲基-2-丁醇(来源:Firmenich SA.Geneva.Switzerland)、2-甲基-4-苯基-2-丁醇、2-甲基-1-苯基-2-丙醇、环甲基香茅醇、癸醇、二氢丁子香酚、8-对孟烷醇、3,7-二甲基-1-辛醇、2,6-二甲基-2-庚醇、十二烷醇、丁子香酚、Florol®(四氢-2-异丁基-4-甲基-4(2H)-吡喃醇;来源:Firmenich SA.Geneva.Switzerland)、异丁子香酚、里哪醇、Tarragol®(2-甲氧基-4-丙基-1-环己醇;来源:Firmenich SA.Geneva、Switzerland)、α-萜品醇、四氢别罗勒烯醇(tetrahydromuguol)、3,7-二甲基-3-辛醇、Lyral®(4-(4-羟基-4-甲基戊基)-环己-3-烯-1-甲醛,来源:International Flavors and Fragrances.USA)、Furaneol®(来源:Firmenich SA.Geneva.Switzerland)、5,6-二甲基-1-甲基乙烯基二环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲醇(Arbozol)、2-苯乙醇、1-苯基丙醇、2-苯基丙醇、Lilyflore®((2,5-二甲基-2,3-二氢-1H-茚-2-基)甲醇;来源:Firmenich

SA.Geneva.Switzerland)、2,2-二甲基-3-(3-甲基苯基)-丙-1-醇(美研醇)、2-戊基环戊醇、7-羟基-3,7-二甲基辛醛(羟基香茅醇)、1,1-二甲基-2-苯基乙醇、4-环己基-2-甲基丁-2-醇、薄荷醇、2,6-二甲基庚-2-醇、2-叔丁基环己醇、4-叔丁基环己醇、2,6-二甲基-3,5-辛二烯-2-醇(别罗勒烯醇,muguol)、2-甲基-6-亚甲基-7-辛烯-2-醇(月桂烯醇)、3,7,9-三甲基-1,6-癸二烯-3-醇(异丁基里哪醇)、水杨酸甲酯、水杨酸顺-3-己烯酯、3,6-二甲基辛-3-醇、1,2-二甲基-3-丙-1-烯-2-基环戊-1-醇(鸢醇,plinol)、2-甲基-4-苯基戊醇(Pamplefleur)、3-甲基-5-苯基戊醇、3-甲基-5-(2,2,3-三甲基-1-环戊-3-烯基)戊-2-醇(Sandalore®)、(E)-3,3-二甲基-5-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-4-戊烯-2-醇(Polysantol®)、1-(2,2,6-三甲基环己基)己-3-醇(Norlimbanol™)、(E)-4-甲基癸-3-烯-5-醇和4-(4-羟基苯基)丁-2-酮。

[0038] 式(I)释放的香味甲酸酯或衍生出式(I)的甲酸酯($R^1OCH=O$)的物质($R^1OCH=O$)意图包含任何香味甲酸酯。在一个方面,所述甲酸酯选自于由下列物质所组成的组:甲酸异丙酯、甲酸丁酯、甲酸戊酯、甲酸异戊酯、甲酸3-甲基戊基酯、甲酸己酯、甲酸叶醇(pipol)酯、甲酸庚酯、甲酸辛酯、甲酸辛-2-酯、甲酸壬-2-酯、甲酸十二烷基酯、甲酸丁子香酚酯、甲酸异丁子香酚酯、甲酸4-甲氧基苄基酯、甲酸1-苯乙酯、甲酸苯乙酯、甲酸氢化肉桂酯、甲酸肉桂酯、甲酸β-萘基酯、甲酸薄荷酯、甲酸异胡薄荷酯、甲酸橙花叔醇酯、甲酸橙花酯、甲酸香叶酯、甲酸里哪酯、甲酸二氢月桂烯酯、甲酸月桂烯酯、甲酸香茅酯、甲酸2-甲基-1-苯基丙-2-基酯、甲酸((3aR,4S,5R,7S,7aR)-八氢-1H-4,7-甲醇茚-5-基)甲酯、甲酸((1R,5S)-6,6-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-2-基)甲酯、甲酸1-(3,3-二甲基环己基)乙酯、甲酸3-巯基-3-甲基丁酯、甲酸(6,6-二甲基-二环[3.1.1]庚-2-烯-2-基)甲酯、甲酸2-苯基丙-2-基酯、甲酸香草酯。

[0039] 在另一个实施方式中,由式(I)的化合物释放的香味芳基醛的非限制性例子选自于由以下物质所组成的组:苯甲醛、茴香醛、4-甲基苯甲醛、4-乙基苯甲醛、4-异丙基苯甲醛、4-(叔丁基)苯甲醛、2-甲氧基苯甲醛、3,4-二甲氧基苯甲醛、胡椒醛、4-羟基苯甲醛、香草醛、3-乙氧基-4-羟基苯甲醛、乙酸4-甲酰基-2-甲基苯基酯、异丁酸4-甲酰基-2-甲氧基苯基酯、3,5,5,6,7,8,8-七甲基-5-6-7-8-四氢萘-2-甲醛。

[0040] 无论如何,许多这些成分列于参考文献诸如S.Arctander的著作Perfume and Flavor Chemicals,1969,Montclair,N.J.,USA或其更新版本或其它类似性质的著作中。

[0041] 在另一个实施方式中,本文提供了一种改善、增强或改变加香组合物或已加香制品的气味性质的方法,该方法包含向所述组合物或制品加入有效量的式(I)的化合物。

[0042] 在另一个实施方式中,本文提供了一种已加香制品,其包含本文所提供的化合物,其中所述已加香制品被提供在从由香水、古龙水、沐浴液、沐浴露、头发护理产品、化妆品制剂、身体除臭剂、固体或液体空气清新剂、洗涤剂、织物软化剂、和全能清洁剂所组成的组中选择的已加香产品中。

[0043] 在另一个实施方式中,本文提供了一种如上所述的方法,其中将本文提供的化合物通过包含所述化合物的已加香制品暴露于环境中,其中所述已加香制品被提供在从由香水、古龙水、沐浴液、沐浴露、头发护理产品、化妆品制剂、身体除臭剂、固体或液体空气清新剂、洗涤剂、织物软化剂、和全能清洁剂所组成的组中选择的已加香产品中。

[0044] 在特定的实施方式中,所述全能清洁剂是:全能家用清洁剂,窗户清洁剂,家具上

光剂,织物调理剂,粉末、液体或片剂形式的软化剂或洗涤剂,香波,护发素,免洗型护发素,或发胶。

[0045] 本文中提供的式(I)的前体化合物可以用于控制释放加香成分。这种用途,例如涉及一种赋予、增强、改善或改变加香组合物、制品或表面的气味特性的方法。在特定的实施方式中,在洗涤材料或使用织物软化剂对其处理时将前香料施用到材料(诸如织物或纺织品)上。一方面,此种化合物的加香效果是在材料暴露于环境空气中时延长并强化加香效果。

[0046] 在另一方面,本文所提供的加香醇或醛的控制释放包含向组合物或制品添加有效量的化合物(I),其在使用洗涤剂洗涤之后或用织物软化剂处理之后经氧化能够将气味赋予给织物或纺织品。本文提供的香料的释放特别地持续大于1天的一段时期,最特别地大于1周,且甚至更特别地大于2周。在许多应用中,期望在含有所述前体或已经沉积有所述前体的制品或材料暴露于例如环境氧中时开始并且控制释放香料。

[0047] 在另一个实施方式中,本文提供了一种包含式(I)的化合物的香味传递系统,该化合物从产品或从沉积在材料上的产品提供挥发性香味的持久气味。上述香味化合物从本文所描述的化合物和传递系统的释放在将例如根据式(I)的前体化合物暴露于氧气或其它氧化剂时发生。

[0048] 在另一个实施方式中,本文所提供的化合物或方法可以用在功能香料中。特别地,本文提供的前体化合物和方法可以用在用于处理纺织品的液体或固体洗涤剂以及织物软化剂等应用中,其中该成分的香味在洗涤过程中必须有效地赋予至纺织品。

[0049] 一方面,式(I)的前体化合物通过释放香味醇、香味甲酸酯或香味芳基醛而给衣物提供了显著的香味,这是由有气味的醇或醛产生的,如果将所述醇或醛原样使用(即不使用前体),所述香味则无法在足够长的时间段内被检测到。

[0050] 现在将通过下列实施例进一步详细地描述本发明。这些实施例不旨在限制而仅用于说明性的目的。

[0051] 实施例

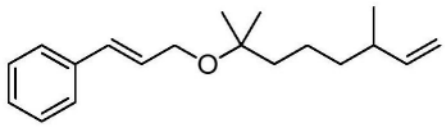
[0052] 实施例1

[0053] 通过威廉姆森(Williamson)醚合成的肉桂基醚

[0054] 在典型的工序中,将27.9mmol醇加入到在THF(25ml)中的搅拌的NaH(38.1mmol,60%矿物油溶液)混合物中,随后加入肉桂基溴(25.4mmol.)。放热平息后,在室温下将混合物搅拌过夜。24h后,加入水以淬灭任何剩余的NaH。将混合物稀释在Et_2O中,并且在用水萃取后,干燥($MgSO_4$)有机相,过滤并浓缩。通过硅胶快速色谱法(己烷/EtOAc)以及球对球蒸馏纯化,得到肉桂基酯,为无色液体。

[0055] 实施例1.1(E)-(3-(2,6-二甲基辛-7-烯-2-基氧基)丙-1-烯基)苯

[0056] 使用2,6-二甲基辛-7-烯-2-醇(二氢月桂烯醇),以43%收率获得产物。

[0057] 

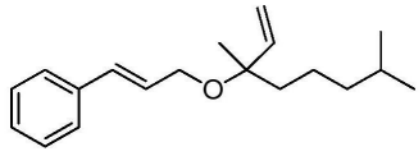
[0058] ^1H NMR($CDCl_3$,400MHz):δ0.98ppm(d,6.5Hz,3H),1.19(s,6H),1.24-1.40(m,4H),1.45-1.55(m,2H),2.06-2.19(m,1H),4.03(dd,J=1.60,5.7Hz,2H),4.90(ddd,J=0.8,

1.8,10.2,1H),4.95(ddd,J＝1.2,1.8,17.2,1H),5.69(ddd,J＝7.4,10.2,17.2Hz,1H),6.27(dt,J＝5.7,15.8Hz,1H),6.58(d,J＝15.8Hz,1H),7.14-7.39(m,5H).

[0059] MS(EI):272,(M^+,<1),228(5)135(2),134(15),117(100),115(28),105(6),83(58),69(37),57(14),55(30),41(10).

[0060] 实施例1.2(E)-(3-(3,7-二甲基辛-1-烯-3-基氧基)丙-1-烯基)苯

[0061] 使用3,7-二甲基辛-1-烯-3-醇(二氢里哪醇),以30％收率获得产物。

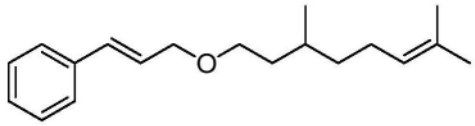
[0062] 

[0063] ^{1}H NMR($CDCl_3$,400MHz):δ0.87(d,6.6Hz,6H),1.11-1.21(m,2H),1.28(s,3H),1.30-1.38(m,2H),1.48-1.61(m,3H),3.99(dt,J＝5.7,1.5Hz,2H),5.15(dd,J＝17.5,1.3Hz,1H),5.17(dd,J＝11.0,1.3Hz,1H),5.82(dd,J＝17.5,11.0Hz,1H),6.26(dt,J＝15.9,5.7Hz,1H),6.57(d,J＝15.9Hz,1H),7.19-7.36(m,5H).

[0064] MS(EI):272(M^+,1),228(9),141(4),133(3),131(3),117(100),115(24),105(8),91(11),97(9),83(37),69(24),55(17),43(9).

[0065] 实施例1.3(E)-(3-((3,7-二甲基辛-6-烯-1-基)氧基)丙-1-烯-1-基)苯

[0066] 使用香茅醇,以59％收率获得产物。

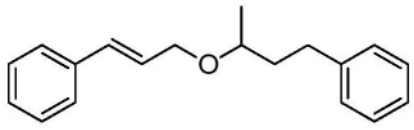
[0067] 

[0068] ^{1}H NMR($CDCl_3$,400MHz):δ0.90(d,J＝6.6Hz,3H),1.11-1.22(m,1H),1.30-1.47(m,2H),1.53-1.73(m,2H),1.59(s,3H),1.67(s,3H),1.89-2.07(m,2H),3.45-3.54(m,2H),4.11(d,J＝5.9Hz,2H),5.10(t,J＝7.1Hz,1H),6.8(dt,J＝15.9,5.9Hz,1H),6.59(d,J＝15.9Hz,1H),7.18-7.37(m,5H).

[0069] MS(EI):272(M^+,<1),155(10),137(32),117(100),115(36),105(12),95(28),81(59),69(84),55(20),41(26).

[0070] 实施例1.4(E)-(3-(肉桂基氧基)丁基)苯

[0071] 使用4-苯基丁-2-醇,以39％收率获得产物。

[0072] 

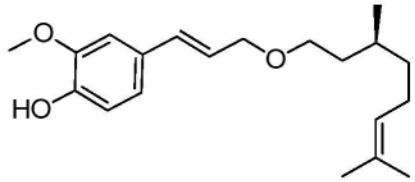
[0073] ^{1}H NMR($CDCl_3$,400MHz):δ1.21(d,J＝6.1Hz,3H),1.69-1.96(m,2H),2.61-2.82(m,2H),3.51(六重线,J＝6.1Hz,1H),4.07(ddd,J＝1.4,6.0,12.6Hz,1H),4.20(ddd,J＝1.4,6.0,12.6Hz,1H),6.30(dt,J＝6.0,15.8Hz,1H),6.59(d,J＝15.8Hz,1H),7.11-7.42(m,10H).

[0074] MS(EI):266(M^+,2),162(2),134(17),133(22),117(30),115(17),105(20),103(4),92(19),91(100),77(7),65(5).

[0075] 实施例1.5:(S,E)-4-(3-((3,7-二甲基辛-6-烯-1-基)氧基)丙-1-烯-1-基)-2-甲

氧基苯酚

[0076] 使用(E)-4-(3-羟基丙-1-烯基)-2-甲氧基苯酚(松柏醇)和(S)-(+)-香茅基溴,以37%收率获得产物。

[0077] 

[0078] ^{1}H-NMR($CDCl_3$,400MHz):δ0.9ppm(d,6.3Hz,3H),1.1-1.2(m,1H),1.3-1.4(m,1H),1.6(s,3H),1.7(s,3H),1.6-1.7(m,2H),1.8-2.0(m,4H),3.8(s,3H),3.9-4.1(m,2H),4.2(d,J=5.8Hz,2H),5.1(t,7.0Hz,1H),6.2(dt,5.8,15.9Hz,1H),6.5(d,15.9Hz,1H),6.7-6.9(m,3H).

[0079] MS(EI):318(60,M^+),180(100),164(36),152(28),137(93),124(83),91(17),83(14),69(54),55(21).

[0080] 实施例2

[0081] 通过赫克(Heck)反应的肉桂基醚

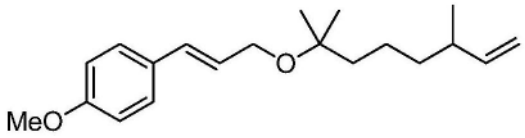
[0082] 按照报道的工序(Ambrogio,I.;Fabrizi,G.;Cacchi,S.;Henriksen,S.T.;Fristrup,R.;Tanner,D.;Norrby,P.-O.Organometallics 2008,27,3187-3195),通过芳基卤化物和由香料醇制备的烯丙基醚之间的赫克反应来制备肉桂基醚。

[0083] 在典型的工序中,在N_2气氛下将香料醇缓慢地加入到在DMF中的NaH(60%矿物油溶液)混合物中。使用滴液漏斗,以使得随后的放热维持混合物的温度在约70℃的速率加入烯丙基溴。将混合物搅拌额外的15min,然后加入水。使用二乙醚稀释所述混合物,在使用水洗涤之后,使用Na_2SO_4干燥有机相,过滤并且浓缩。在硅胶快速色谱分离之后,有时随后进行球对球蒸馏,以29～90%的收率获得作为无色液体的烯丙基醚。

[0084] 将芳基卤化物添加到烯丙基醚、四丁基乙酸铵、乙酸钯(II)和DMF的混合物中。将混合物置于预热的90℃油浴中。通过GC分析来监测反应进度并且在消耗完芳基卤化物之后(对于芳基碘为0.5～2h,且对于芳基溴为16～24h),从油浴中移出反应混合物。向混合物中加入水和二乙醚并且通过Celite®垫过滤所产生的乳液,随后分离各相。干燥(Na_2SO_4)醚相,过滤并且浓缩。快速色谱(硅胶)分离粗产物(己烷/CH_2Cl_2/EtOAc)得到无色至浅琥珀色油,其主要由对甲氧基肉桂基醚构成。其它少量组分为相应的烯醇醚和在内部烯烃碳上耦合产生的醚。只报告了(E)-对甲氧基肉桂基醚的光谱数据。

[0085] 实施例2.1 1-(3-(2,6-二甲基辛-7-烯-2-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯

[0086] 以2,6-二甲基辛-7-烯-2-醇(二氢月桂烯醇)(5g,32mmol)、烯丙基溴(19.35g,160mmol)、DMF(27ml)和NaH(1.3g,32mmol.)为起始,在快速色谱分离后获得2g(10.2mmol,40%收率)7-(烯丙基氧基)-3,7-二甲基辛-1-烯。使用这种烯丙基醚(5.6g,28.5mmol)、1-碘-4-甲氧基苯(5g,21.4mmol)、四丁基乙酸铵(10.7g,35.6mmol)、$Pd(OAc)_2$(128mg,570μmol)和DMF(25ml),快速色谱分离(己烷/CH_2Cl_2/EtOAc:100/0/0→50/50/0→99/0/1)后,获得2.55g(8.43mmol,39%收率)含有71%标题化合物的异构体混合物(E/Z=12.8:1)。

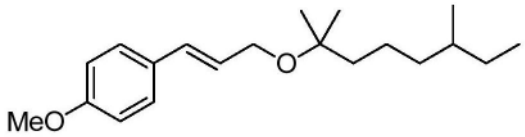
[0087] 

[0088] ^{1}H NMR(CDCl$_3$,400MHz):δ0.99(d,J＝6.9Hz,3H),1.19(s,6H),1.24-1.41(m,4H),1.43-1.55(m,2H),2.13(m,1H),3.78(s,3H),4.00(dd,J＝1.4,6.0Hz,2H),4.90(ddd,J＝0.8,2.0,10.3Hz,1H),4.96(ddd,J＝1.2,2.0,17.3Hz,1H),5.69(ddd,J＝7.6,10.3,17.3Hz,1H),6.13(dt,J＝6.0,15.9Hz,1H),6.52(d,J＝15.9Hz,1H),6.82(d,J＝8.8Hz,2H),7.30(d,J＝8.8Hz,2H).

[0089] MS(EI):302(M$^+$,4),220(1),164(73),163(70),147(100),135(52),121(24),115(13),108(15),103(10),91(15),83(25),69(21),55(28).

[0090] 实施例2.2 1-(3-(2,6-二甲基辛-2-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯

[0091] 以2,6-二甲基辛-2-醇(四氢月桂烯醇)(15g,95mmol)、烯丙基溴(28.7g,237mmol)、DMF(70ml)和NaH(3.79g,95mmol)为起始,在球对球蒸馏后获得7.9g(39.9mmol,42%收率)2-(烯丙基氧基)-2,6-二甲基辛烷。使用这种烯丙基醚(7.9g,39.8mmol)、1-碘-4-甲氧基苯(7.5g,32.0mmol)、四丁基乙酸铵(16.1g,53.4mmol)、DMF(50ml)和Pd(OAc)$_2$(0.2g,0.9mmol)制备标题化合物。在反应混合物分离之后,在室温下将这种粗产物与1M HCl混合24h以水解少量的烯醇醚异构体。使用二乙醚萃取这种混合物并且使回收的产物经受快速色谱分离(己烷/EtOAc:100/0→90/10),随后是球对球蒸馏(120～140℃,100mTorr),得到4.4g(14.5mmol,45.2%收率)黄色油状物,包含85%标题化合物(E/Z＝11.9:1)。

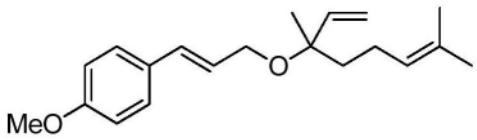
[0092] 

[0093] ^{1}H NMR(CDCl$_3$,400MHz):δ0.86(d,J＝6.4Hz,3H),0.86(t,J＝7.2Hz,3H),1.05-1.17(m,2H),1.20(s,6H),1.25-1.41(m,5H),1.43-1.54(m,2H),3.78(s,3H),4.01(dd,J＝1.4,6.0Hz,2H),6.14(dt,J＝6.0Hz,J＝15.9Hz,1H),6.52(d,J＝15.9,1H),6.82(d,J＝8.8Hz,2H),7.30(d,J＝8.8Hz,2H).

[0094] MS(EI):304(M$^+$,4),164(74),163(59),147(100),135(44),121(23),115(13),108(16),103(10),91(15),85(17),71(17),57(21),43(18).

[0095] 实施例2.3 1-(3-(3,7-二甲基辛-1,6-二烯-3-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯

[0096] 以3,7-二甲基辛-1,6-二烯-3-醇(里哪醇)(20.0g,130mmol)、烯丙基溴(23.5g,194mmol)、DMF(25ml)和NaH(7.78g,194mmol)为起始,获得12.7g(65.4mmol,50.3%收率)3-(烯丙基氧基)-3,7-二甲基辛-1,6-二烯。使用这种烯丙基醚(5.5g,28.5mmol)、1-碘-4-甲氧基苯(5g,21.4mmol)、四丁基乙酸铵(10.7g,35.6mmol)、Pd(OAc)$_2$(0.1g,0.6mmol)和DMF(60ml),在两次连续的快速色谱分离(己烷/EtOAc:100/0→80/20→50/50;己烷/CH_2Cl_2:100/0→98/2→70/30→0/100)之后,获得2.3g(7.7mmol,36%收率)包含98%标题化合物的异构体混合物(E/Z＝18.7:1)。

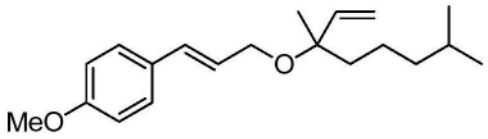
[0097] 

[0098] ^{1}H NMR(CDCl$_3$,400MHz):δ1.30(s,3H),1.57-1.64(m,2H),1.61(s,3H),1.68(s,3H),2.03(q,J=8.0Hz,2H),3.78(s,3H),3.98(d,J=5.8Hz,2H),5.08-5.17(m,1H),5.17(dd,J=1.3,17.3Hz,1H),5.19(dd,J=1.3,11.2Hz,1H),5.83(dd,J=11.2,17.3Hz,1H),6.14(dt,J=5.8,15.8Hz,1H),6.53(d,J=15.8Hz,1H),6.83(d,J=8.8Hz,2H),7.30(d,J=8.8Hz,2H).

[0099] MS(EI):300(M$^+$,1),163(100),147(81),135(55),131(13),121(15),115(13),103(10),93(13),91(22),69(27).

[0100] 实施例2.4 1-(3-(3,7-二甲基辛-1-烯-3-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯

[0101] 以3,7-二甲基辛-1-烯-3-醇(二氢里哪醇)(8g,51.2mmol)、烯丙基溴(12.4g,102mmol)、NaH(4.1g,102mmol)和DMF(40ml)为起始,获得9g(45.8mmol,90%收率)3-(烯丙基氧基)-3,7-二甲基辛-1-烯。使用这种烯丙基醚(11.0g,56.1mmol)、1-碘-4-甲氧基苯(7.5g,32.0mmol)、四丁基乙酸铵(24.16g,80mmol)、Pd(OAc)$_2$(0.3g,1.3mmol)和DMF(75ml),在两次连续的快速色谱分离(己烷/EtOAc:100/0→20/80;己烷/EtOAc:100/0→50/50)之后,获得5.6g(18.5mmol,58%收率)含有84%标题化合物的异构体混合物(E/Z=6.1:1)。

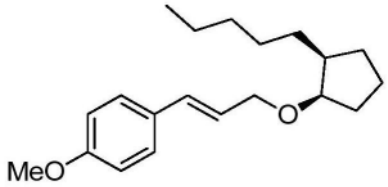
[0102] 

[0103] ^{1}H NMR(CDCl$_3$,400MHz):δ0.87(d,J=6.6Hz,6H),1.20-1.22(m,2H),1.28(s,3H),1.28-1.39(m,2H),1.48-1.62(m,3H),3.78(s,3H),3.97(d,J=5.8Hz,2H),5.15(dd,J=1.4,17.5Hz,1H),5.17(dd,J=1.4,11.0Hz,1H),5.82(dd,J=11.0,17.5Hz,1H),6.13(dt,J=6.0,15.9Hz,1H),6.52(d,J=15.9Hz,1H),6.82(d,J=8.8Hz,2H),7.29(d,J=8.8Hz,2H).

[0104] MS(EI):302(M$^+$,3),217(5),163(70),147(100),135(85),131(10),121(10),115(13),105(8),103(10),91(17),55(18).

[0105] 实施例2.5 1-甲氧基-4-((E)-3-((1RS,2SR)-2-戊基环戊基氧基)丙-1-烯基)苯

[0106] 以(1RS,2SR)-2-戊基环戊醇(6g,38.4mmol)、烯丙基溴(7.0g,57.6mmol)、DMF(60ml)和NaH(2.2g,53.8mmol)为起始,获得6.3g(32.0mmol,56%收率)(1RS,2SR)-1-(烯丙基氧基)-2-戊基环戊烷。使用这种烯丙基醚(6.0g,32.0mmol)、1-碘-4-甲氧基苯(4g,17.1mmol)、四丁基乙酸铵(13.0g,43mmol)、DMF(40ml)和Pd(OAc)$_2$(0.15g,0.68mmol),在快速色谱分离(己烷/EtOAc:100/0-->85/15)后,获得1.9g(6.3mmol,37%收率)包含88%标题化合物的异构体混合物(E/Z=18:1)。

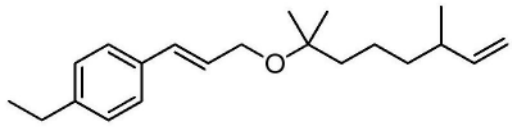
[0107] 

[0108] ^{1}H NMR(CDCl$_3$,400MHz):δ0.88(t,J=6.6Hz,3H),1.15-1.95(m,15H),3.79(s,3H),3.79(m,1H),3.99(dd,J=6.0,12.8Hz,1H),4.15(dd,J=6.0,12.8Hz,1H),6.14(dt,J=6.0,15.9Hz,1H),6.53(d,J=15.9Hz,1H),6.84(d,J=8.7Hz,2H),7.31(d,J=8.7Hz,2H).

[0109] MS(EI):302(M$^+$,6),164(51),148(28),147(100),135(13),121(16),115(12),108(11),97(10),91(14),83(26).

[0110] 实施例2.6 1-(3-((2,6-二甲基辛-7-烯-2-基)氧基)丙-1-烯-1-基)-4-乙基苯

[0111] 以2,6-二甲基辛-7-烯-2-醇(二氢月桂烯醇)(5.0g,32mmol)、烯丙基溴(19.35g,160mmol)、DMF(27ml)和NaH(1.3g,32mmol.)为起始,在快速色谱分离后获得2g(10.2mmol,40%收率)7-(烯丙基氧基)-3,7-二甲基辛-1-烯。使用这种烯丙基醚(7.5g,38.2mmol)、1-乙基-4-碘苯(4.4g,19.1mmol)、四丁基乙酸铵(14.4g,47.8mmol)、Pd(OAc)$_2$(0.02g,0.08mmol)和DMF(40ml),在快速色谱分离(已烷/EtOAc:100/0→96/4)之后获得2.67g(8.9mmol,23%收率)含有78.8%标题化合物的异构体混合物(E/Z=11.6/1)。

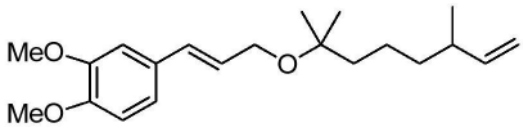
[0112] 

[0113] ^{1}H NMR(CDCl$_3$,400MHz):δ0.99(d,J=6.5Hz,3H),1.20(s,6H),1.21(t,J=7.6Hz,3H),1.24-1.41(m,4H),1.43-1.53(m,2H),2.06-2.18(m,1H),2.61(q,J=7.6Hz,2H),4.01(dd,J=1.5,5.8Hz,2H),4.90(ddd,J=0.85,2.0,10.5Hz 1H),4.95(ddd,J=1.24,2.0,17.0Hz,1H,),5.69(ddd,J=7.6,10.5,17.0Hz,1H),6.22(dt,5.8,15.9Hz,1H),(d,J=15.9Hz,1H),7.11(d,J=8.2Hz,2H),7.28(d,J=8.2Hz,2H).

[0114] MS(EI):300(M$^+$,2),256(3),218(1),162(79),145(100),133(59),117(70),115(39),83(65),69(44),55(45).

[0115] 实施例2.7 4-(3-((2,6-二甲基辛-7-烯-2-基)氧基)丙-1-烯-1-基)-1,2-二甲氧基苯

[0116] 以2,6-二甲基辛-7-烯-2-醇(二氢月桂烯醇)(5g,32mmol)、烯丙基溴(19.35g,160mmol)、DMF(27ml)和NaH(1.3g,32mmol)为起始,在快速色谱分离后获得2g(10.2mmol,40%收率)7-(烯丙基氧基)-3,7-二甲基辛-1-烯。使用这种烯丙基醚(4.5g,23.4mmol)、4-溴-1,2-二甲氧基苯(2.5g,11.5mmol)、四丁基乙酸铵(8.3g,27.6mmol)、Pd(OAc)$_2$(0.1g,0.46mmol)和DMF(17ml),在快速色谱分离(已烷/CH_2Cl_2/EtOAc:100/0/0→97/3/0→95/0/5)之后,获得2.0g(6.0mmol,52%收率)含有67%标题化合物的异构体混合物(E/Z=10.2:1)。

[0117] 

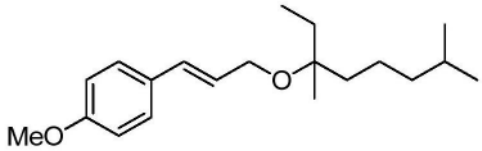
[0118] ^{1}H NMR(CDCl$_3$,400MHz):δ0.99(d,J=6.6Hz,3H),1.20(s,6H),1.24-1.40(m,4H),

1.42-1.56(m,2H),2.13(m,1H),3.86(s,3H),3.87(s,3H),4.01(dd,J＝1.6,6.0Hz,2H),4.90(ddd,J＝0.8,2.2,10.3Hz,1H),4.95(ddd,J＝1.2,2.0,17.4Hz,1H),5.69(ddd,J＝7.4,10.3,17.2Hz,1H),6.15(dt,J＝6.0,15.7,1H),6.51(d,J＝15.7Hz,1H),6.7(d,J＝8.3Hz,1H),6.89(dd,J＝1.9,8.3Hz,1H),6.9(d,J＝1.9Hz,1H).

[0119] MS(EI):332(17),194(68),193(100),177(86),165(86),151(20),146(29),138(15),131(15),83(17),69(16),55(25).

[0120] 实施例2.8:(E)-1-(3-((3,7-二甲基辛-3-基)氧基)丙-1-烯-1-基)-4-甲氧基苯

[0121] 以3,7-二甲基辛-醇(四氢里哪醇)(8.8g,55.6mmol)、烯丙基溴(13.4g,111mmol)、NaH(2.4g,61.2mmol)和DMF(56ml)为起始,获得4.1g(20.7mmol,33％收率)6-(烯丙基氧基)-2,6-二甲基辛烷。使用这种烯丙基醚(4.1g,20.7mmol)、1-碘-4-甲氧基苯(2.3g,9.5mmol)、四丁基乙酸铵(7.18g,23.8mmol)、$Pd(OAc)_2$(0.11g,0.5mmol)和DMF(37ml),在快速色谱分离(己烷/EtOAc)之后获得1.09g(3.6mmol,38％收率)标题化合物。

[0122] 

[0123] ^1H NMR($CDCl_3$,400MHz):δ0.87(d,6.7Hz,6H)0.88ppm(t,7.3Hz,3H),1.14(s,3H),1.15-1.2(m,2H),1.27-1.36(m,2H),1.38-1.49(m,2H),1.49-1.61(m,3H),3.77(s,3H),3.96(d,J＝5.9Hz,2H),6.14(dt,J＝5.9Hz,15.9Hz,1H),6.52(d,J＝15.9Hz,1H),6.82(d,J＝8.8Hz,2H),7.30(d,J＝8.8Hz,2H).

[0124] MS(EI):304(3,M^+),164(51),163(25),147(100),135(20),121(19),91(13),85(15),73(12),71(15),70(13),69(15),57(15),55(16),43(17).

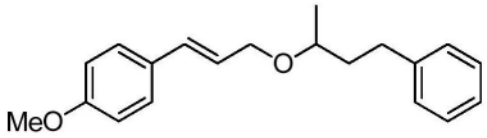
[0125] 实施例3

[0126] 通过威廉姆森醚合成的对甲氧基肉桂基醚

[0127] 实施例3.1(E)-^{1}-甲氧基-4-(3-(4-苯基丁-2-基氧基)丙-1-烯基)苯

[0128] 遵循文献工序Kim,T.;Mirafzal,G.A.;Liu,J.;Bauld,N.L.;J.Am.Chem.Soc.,1993,115(17),pp 7653-7664,通过将PBr_3(3.1g,11.4mmol)在10ml CH_2Cl_2中的溶液逐滴加入到(E)-3-(4-甲氧基苯基)丙-2-烯-1-醇(5.5g,33.5mmol)在20ml CH_2Cl_2中的被冷却到-10℃(冰/盐水溶液)的溶液中以制备对甲氧基肉桂基溴。在-10℃再搅拌20min之后,加入10ml冷饱和$NaHCO_3$。使用醚(200ml)稀释混合物并且使用盐水洗涤。干燥(Na_2SO_4)有机相,过滤并浓缩以得到为淡黄色薄片的(E)-对甲氧基肉桂基溴。将其立即用于下一步骤。

[0129] 向搅拌的NaH(1.25g,31.3mmol)在DMF(25ml)的混合物中逐滴加入4-苯基丁-2-醇(3.35g,22.3mmol)。于再次搅拌20min后,以将混合物的温度保持在40℃(放热反应)的速率逐滴加入溶解于DMF(10ml)的新制得的对甲氧基肉桂基溴(7.61g,33.5mmol)。通过添加水淬灭过量的NaH。在室温下再搅拌1h后,在盐水的辅助下使用Et_2O萃取混合物。干燥(Na_2SO_4)有机相,过滤并浓缩。两次连续的快速色谱分离(己烷/CH_2Cl_2/EtOAc:100/0/0→70/30/0-->50/50/0→98/0/2;己烷/CH_2Cl_2:100/0→66/33→33/66)获得0.64g(2.2mmol,10％收率)作为无色油状物的标题化合物。

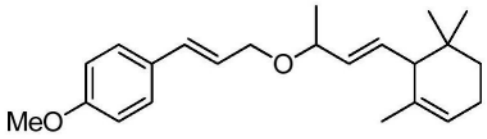
[0130] 

[0131] ^{1}H NMR(CDCl$_3$,400MHz):δ1.21(d,J＝6.2Hz,3H),1.69-1.80(m,1H),1.84-1.96(m,1H),2.62-2.81(m,2H),3.51(六重线,J＝6.2Hz,1H),3.79(s,3H),4.05(dd,J＝6.2,12.3Hz,1H),4.18(dd,J＝6.2,12.3Hz,1H),6.17(dt,J＝6.2,15.9Hz,1H),6.54(d,J＝15.9Hz,1H),6.85(d,J＝8.8Hz,2H),7.14-7.29(m,5H),7.32(d,J＝8.8Hz,2H).

[0132] MS(EI):296(M$^+$,14),163(100),147(42),135(87),121(22),117(11),115(16),108(14),105(18),103(17),91(96).

[0133] 实施例3.2 1-甲氧基-4-((E)-3-((E)-4-(2,6,6-三甲基环己-2-烯基)丁-3-烯-2-基氧基)丙-1-烯基)苯

[0134] 使用由实施例3.1所描述的工序,由(E)-对甲氧基肉桂基溴(7.8g,34.3mmol)、(E)-4-(2,6,6-三甲基环己-2-烯基)丁-3-烯-2-醇(α-紫罗兰醇)(7.3g,37.8mmol)、DMF(40ml)和NaH(1.9g,48.1mmol)制备了2.4g(6.9mmol,20%收率)标题化合物(dr＝1:1)。

[0135] 

[0136] ^{1}H NMR(CDCl$_3$,400MHz):δ0.82,0.88,0.90and 0.91(all s,6H),1.12-1.23(m,1H),1.277和1.281(均为d,J＝6.4Hz,3H),1.38-1.50(m,1H),1.58和1.64(均为br s,3H),2.0(m,2H),2.13(m 1H),3.78(s,3H),3.88-4.00(m,2H),4.13-4.20(m,1H),5.32-5.47(m,3H),6.09-6.21(m,1H),6.50和6.52(均为d,J＝15.9Hz,1H),6.83(d,J＝8.8Hz,2H),7.28-7.34(m,2H).

[0137] MS(EI):340(M$^+$,6),177(10),176(9),163(50),148(100),147(88),135(40),121(36),107(16),95(22),93(23),91(29).

[0138] 实施例3.3 1-(3-(3,7-二甲基辛-1-烯-3-基氧基)丙-1-烯基)-4-甲氧基苯

[0139] 使用由实施例3.1所描述的工序,由NaH(1.1g,28mmol)、DMF(30ml)、对甲氧基肉桂基溴(7.0g,30.8mmol)和3,7-二甲基辛-1-烯-3-醇(二氢里哪醇)(8.8g,56.0mmol)制备了2.1g(6.9mmol,24.7%收率)标题化合物。光谱数据与为实施例2.4报告的那些相同。

[0140] 实施例4

[0141] 以悬挂晾干的方式于织物软化剂中的应用

[0142] 滚筒式洗衣机(Maytag,Model LS7806)设置为漂洗并且允许用水装满一半。加入30g制备的具有下列组成的酯季铵型织物软化剂基料:12.2wt% Stepantex® VL 90(Stepan)、0.4wt%(10%含水CaCl$_2$)和87.4wt%去离子水,含有0.5mmol前香料(或为了对照,0.5mmol每种预期的醇与芳基醛或醇/酮和芳基醛)。使转鼓填满。加入棉毛巾(2.5kg),静置3min,然后继续搅拌。在漂洗和旋转周期完成后,在室温下将毛巾悬挂晾干24h。将毛巾存放在带盖的大塑料桶中(Sterilite 63L),直到沉积7天后进行嗅觉小组评价。

[0143] 在号码编码箱中将前香料和对照毛巾呈递给每位小组成员并且要求小组成员选择具有更强气味的毛巾。在所有情况下,大多数小组成员选择了前香料处理过的毛巾作为

具有较强的气味(表1),表示了前体的控制释放效果。

[0144] 表1:在沉积7天后对照毛巾和前体处理的毛巾之间的强制选择比较

[0145]

前体	前体香料被选择为较强的次数/小组成员数	对照织物软化剂的组成
实施例 2.1	12/15	0.5 mmol 二氢月桂烯醇, 0.5 mmol 茴香醛
实施例 2.2	12/16	0.5 mmol 四氢月桂烯醇, 0.5 mmol 茴香醛
实施例 2.4	14/15	0.5 mmol 二氢里哪醇, 0.5 mmol 茴香醛
实施例 3.2	15/15	0.5 mmol α-紫罗兰醇, 0.5 mmol α-紫罗兰酮, 0.5 mmol 茴香醛

[0146] 实施例5

[0147] 来自于织物软化剂应用的动态顶空分析

[0148] a)沉积:将醚前香料(0.2mmol)加入到9g实施例4中描述的织物软化剂基料中,并且使用水以及如有必要还使用1ml丙酮将混合物冲洗到4L烧杯中。然后使用水将烧杯填充至3L的总体积。将六片5.0g方布(棉织物,重270g/m^2,品目403,来自Testfabrics,West Pittston,PA)置于所述4L烧杯中并且手动搅拌3min。在额外静置2min后,将布取出并且挤出多余的水。在室温下将这些布晾干24h,并且单独地装在铝箔中直至分析。重复这种工艺以制备一组重复的样品。使用0.2mmol的每一种预期的挥发物(醇、甲酸酯和芳基醛)通过相同的工艺制备对照布。

[0149] b)分析:在沉积后的第1、3和7天进行两次干燥小块布样的动态顶空分析。将待分析的小块布样放置在恒温(25℃)顶空采样池中,其附接有清洁的Tenax®卡套柱。使用空气采样泵,通过采样池和Tenax®卡套柱抽吸恒定的空气流(200ml/min)。在进入样品池之前,使空气通过活性碳塞然后通过饱和NaCl溶液以保持恒定的75%的相对湿度。在0～15、15～30min使用清洁的Tenax®卡套柱对每个时间周期对小块布样采样15min。对于实施例3.1、3.2和3.6,采集时间减少至0～7.5min、7.5～15min、15～22.5min和22.5～30min以最小化gc分析柱的过载。

[0150] 将卡套柱热脱附(Perkin Elmer Turbo Matrix 650)并且通过GC-MS(Agilent 6890/5975C)进行分析。MSD(EI,70eV)在选定的离子监测模式下操作以进行定量测量并且在全扫描模式下操作进行定性分析。GC装备有Varian VF-1ms毛细管柱(30m,0.25mm i.d.0.25μm膜)。解吸器参数为:气门温度240℃,解吸温度240℃,传输线250℃,捕集器以40℃/s从-30℃至250℃,清洗时间1.0min,解吸时间5min,捕集器保持时间5min,捕集器解吸流时间0min,循环时间13min,出口分流(注入5.2%),柱流1.1ml/min,解吸流50ml/min。GC炉温度分布为:以20℃/min从60℃(保持1min)～260℃(保持2min)。通过前体肉桂基醚的分解形成的挥发性化合物列于表2中。

[0151] c)计算:将所收集的每种香料的量报告于表3中,作为在30min采集期内的平均顶空浓度(ng/L空气)。使用线性外标法校准曲线测量顶空浓度。制备了浓度范围0.5mM～20mM的至少四种丙酮溶液。将溶液(0.2μL)注入在Tenax®卡套柱上并且如上所述进行解吸。每一溶液分析两次。校准曲线被强制通过原点。

[0152] 表2:通过动态顶空分析测定的由被测试的肉桂基醚释放的最丰富的挥发物

[0153]

前体	挥发物
实施例1.1a	二氢月桂烯醇、甲酸二氢月桂烯酯、苯甲醛、肉桂醛
实施例2.1	二氢月桂烯醇、甲酸二氢月桂烯酯、茴香醛
实施例2.2	四氢月桂烯醇、甲酸四氢月桂烯酯、茴香醛
实施例2.3	里哪醇、甲酸里哪酯、茴香醛
实施例2.4	二氢里哪醇、甲酸二氢里哪酯、茴香醛
实施例2.5	2-戊基环戊醇、甲酸2-戊基环戊酯、茴香醛
实施例2.6	二氢月桂烯醇、甲酸二氢月桂烯酯、4-乙基苯甲醛
实施例3.1	4-苯基丁-2-醇、甲酸4-苯基丁-2-基酯、茴香醛

[0154] 表3：在沉积后的第1、3和7天由前体处理的毛巾或相应对照毛巾(括号中为对照)释放的挥发物的顶空浓度(ng/L)

[0155]

前体	香料醇			甲酸酯			芳基醛		
	1d	3d	7d	1d	3d	7d	1d	3d	7d
实施例 1.1[a]	57 (0.5)	383 (0.5)	496 (0.5)	16 (4)	94 (2)	72 (1)	46 ()[b]	135 (-)	135 (-)
实施例 2.1	101 (0.5)	714 (0.5)	447 (0.5)	68 (4)	362 (2)	178 (1)	32 (2)	52 (3)	16 (7)
实施例 2.2	133 (0.4)	816 (1)	469 (2)	53 (2)	626 (12)	356 (5)	62 (2)	98 (3)	6 (7)
实施例 2.3	31 (0)	195 (2)	70 (2)	10 (0)	6.6 (0)	50 (0)	36 (2)	32 (3)	7 (7)
实施例 2.4	40 (0.3)	253 (2)	132 (1)	17 (3)	41 (9)	47 (0)	32 (2)	33 (3)	11 (7)
实施例 2.5	40 (21)	436 (21)	518 (50)	36 (36)	376 (14)	383 (17)	58 (12)	38 (12)	72 (13)
实施例 2.6	111 (0.5)	632 (0.5)	398 (0.5)	19 (4)	83 (2)	41 (1)	111 (0.1)	371 (0.4)	304 (0.4)
实施例 3.1	5 (1)	26 (4)	78 (3)	13 (0.1)	139 (0.2)	285 (0.3)	26 (2)	54 (3)	127 (7)

[0156] a)在顶空中还检测到了肉桂醛，但未定量。

[0157] b)苯甲醛未添加到对照样品中以进行分析。