



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101472874 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200780022393. 4  
 (22) 申请日 2007. 06. 13  
 (30) 优先权数据  
 0611770. 9 2006. 06. 15 GB  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2008. 12. 15  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/CH2007/000294 2007. 06. 13  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02007/143873 EN 2007. 12. 21  
 (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 F·弗拉克斯曼  
 (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 任宗华

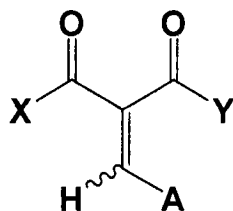
(51) Int. Cl.  
*C07C 49/12* (2006. 01)  
*C07C 49/175* (2006. 01)  
*C07C 49/203* (2006. 01)  
*C07C 49/213* (2006. 01)  
*C11B 9/00* (2006. 01)  
*C11D 3/50* (2006. 01)  
 (56) 对比文件  
 US 4808747 A, 1989. 02. 28, 说明书第 1, 3  
 栏, 化合物 1 - 17.  
 DE 4101737 C2, 2001. 04. 26, 化合物 31.  
 US 3558659 A, 1971. 01. 26, 化合物  
 III, VII, XI, XII.  
 CN 101106968 A, 2008. 01. 16, 说明书第  
 1-14 页, 实施例 2 - 7, 17-28, 权利要求书.  
 审查员 王加松

权利要求书 3 页 说明书 12 页

(54) 发明名称  
香料化合物

(57) 摘要

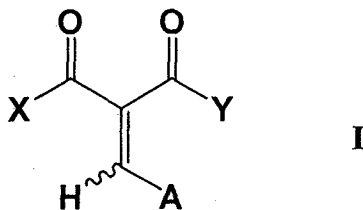
一种向应用中提供香味的方法, 包括向其中加入至少一种式 I 化合物



其中 X 和 Y 独立地  
I

,  
 选自  $-CR^1R^2R^3$ 、 $-NR^4R^5$  和  $-OR^6$ , 其中  $R^1-R^5$  选自 H 和  
 任选包含至少一个氧、氮或硅原子的本质上的烃  
 结构部分, 和  $R^6$  选自任选包含至少一个氧、氮或  
 硅原子的本质上的烃结构部分; 和 A 为任选包含  
 至少一个氧、硫、氮或硅原子的本质上的烃结构部  
 分, 条件是化合物 A-CHO 为香味醛。在洗衣、家用  
 和个人护理产品中使用这些化合物带来持久的清  
 新性。

1. 一种向应用中提供香味的方法,包括向其中加入至少一种式 I 的化合物



其中

X 和 Y 独立地选自  $-CR^1R^2R^3$ 、 $-NR^4R^5$  和  $-OR^6$ , 其中  $R^1-R^5$  选自 H 和任选包含至少一个氧、氮或硅原子的本质上的烃结构部分, 和  $R^6$  选自任选包含至少一个氧、氮或硅原子的本质上的烃结构部分; 和

A 为任选包含至少一个氧、硫、氮或硅原子的本质上的烃结构部分, 条件是化合物 A-CHO 为香味醛。

2. 权利要求 1 所述的式 I 化合物作为香料前体的用途。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中结构部分 A 来自其中的香味醛选自由以下的醛组成的组:

2,6,10-三甲基十一碳-9-烯醛、8,8-二甲基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-萘-2-甲  
醛、(4-异丙基-苯基)-乙醛、2,4-二甲基-环己-3-烯-1-甲醛、1,3,5-三甲基-环  
己-1-烯-4-甲醛、4-(4-羟基-4-甲基戊基)-环己-3-烯-1-甲醛、己-2-烯醛、3,5,  
5-三甲基-己醛、庚醛、2,6-二甲基-庚-5-烯醛、癸醛、癸-9-烯醛、癸-4-烯-1-醛、  
2-甲基-癸醛、十一碳-10-烯-1-醛、十一碳醛、十二碳醛、2-甲基-十一碳醛、十三碳  
醛、十三碳-2-烯醛、辛醛、壬醛、壬-2-烯醛、十一碳-9-烯醛、2-苯基-丙醛、2-(4-甲  
基-苯基)-乙醛、3,7-二甲基-辛醛、二氢金合欢醛、7-羟基-3,7-二甲基-辛醛、2,6-二  
甲基-辛-5-烯-1-醛、3-(3-异丙基-苯基)-丁醛、2-(3,7-二甲基-辛-6-烯-氧  
基)-乙醛、4-(4-甲基-戊-3-烯基)-环己-3-烯-1-甲醛、2,3,5,5-四甲基-己醛、  
长叶醛、2-甲基-4-(2,6,6-三甲基环己-2-烯-1-基)-丁醛、2-甲基-3-(4-叔丁基苯  
基)-丙醛、3-(4-叔丁基-苯基)-丙醛、2-(4-异丙基-苯基)-丙醛、3-(苯并[1,3]二氧  
杂环戊烯-5-基)-2-甲基-丙醛、3,7-二甲基-辛-6-烯-1-醛、2-甲基-3-(4-异丙基  
苯基)-丙醛、4-叔丁基-环己烷-1-甲醛、4-(八氢-4,7-亚甲基-5H-茚-5-基)-丁  
醛、(3,7-二甲基-辛-6-烯基氧基)-乙醛、(2E,6Z)-壬二烯醛、2,4-二甲基-2,6-庚  
二烯醛、(E)-癸-2-烯醛、十二碳-2-烯醛、3,7-二甲基-辛-2,6-二烯醛、2,4-二乙  
基-庚-2,6-二烯醛、3,7-二甲基-壬-2,6-二烯醛、3-丙基-庚-2-烯醛和 4-异丙烯  
基-环己-1-烯-1-甲醛。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中 X 和 Y 独立地选自下列结构部分:

- 任选含有氧、氮或硅原子的直链或支链的  $C_1-C_{20}$  烷基;
- 任选含有氧、氮或硅原子的环丙基、环戊基、环己基、环辛基;
- 任选含有氧、氮或硅原子的  $C_4-C_{20}$  烷基环烷基;
- 任选含有氧、氮或硅原子的  $C_6-C_{20}$  环烷基烷基;
- 任选含有氧、氮或硅原子的直链或支链的  $C_3-C_{10}$  烯基;
- 带有任选的取代基的  $C_6-C_{10}$  芳基;

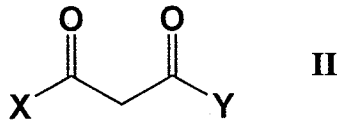
- (g) 带有任选的取代基并任选含有氧、氮或硅原子的 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 烷基芳基；  
 (g) C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> 杂芳基；  
 (h) -OR<sup>6</sup>，其中 R<sup>6</sup> 为任选含有氧、氮或硅原子的直链或支链的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基；或直链或支链的 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 烯基；或 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 芳基；和  
 (i) -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>，其中 R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 彼此独立地为 H；任选含有氧或氮原子的直链或支链的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基；或环戊基、环己基；或 NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> 一起形成 3-、5- 或 6- 员环，  
 和

A 选自 C<sub>7</sub>-C<sub>17</sub> 直链或支链的烷基、环烷基、烷基环烷基或环烷基烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> 直链或支链的烯基，和 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中 X 和 Y 独立地选自苯基、邻-甲氧基苯基和对-甲氧基苯基。

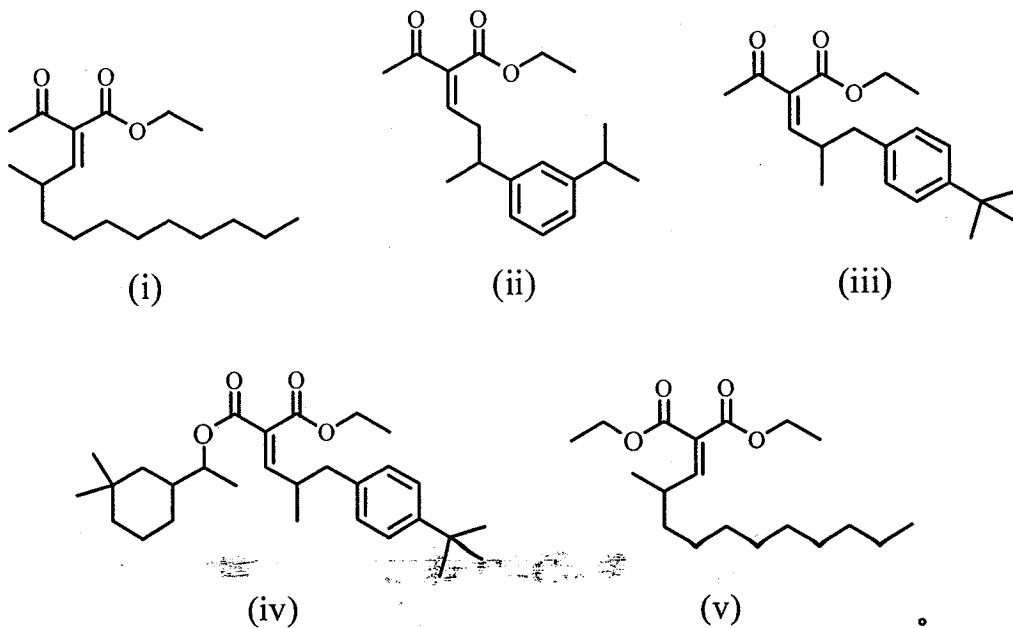
6. 一种制备香料组合物的方法，其中所述香料在暴露于湿气时逐渐释放出来，该方法包括以下步骤：

- (a) 在碱存在下，在使得诺文葛耳缩合发生的条件下，使式 II 化合物与香味醛混合，

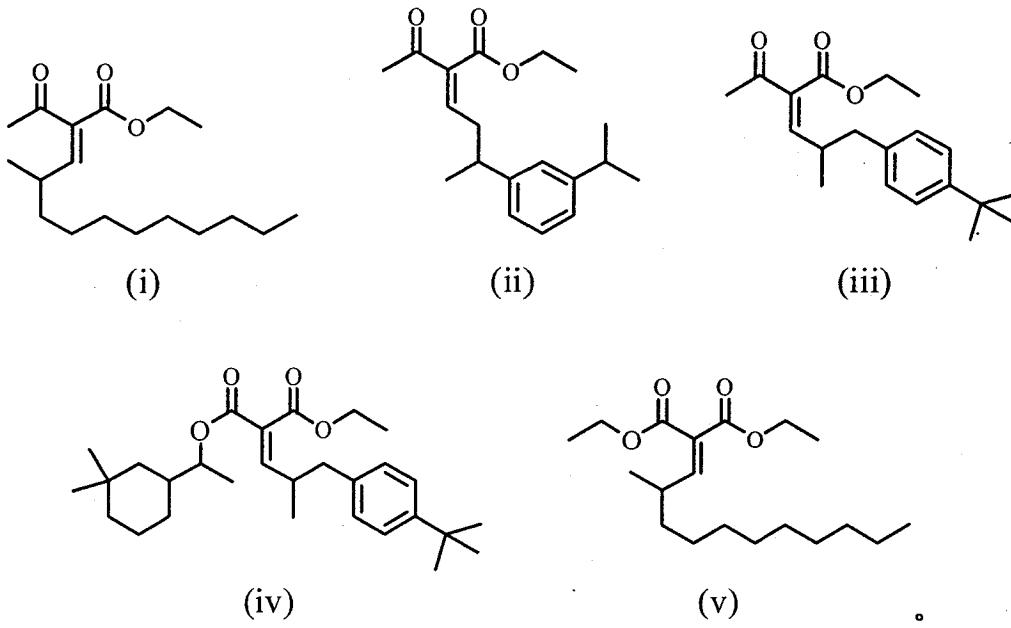


其中 X 和 Y 独立地选自 -CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> 和 -OR<sup>6</sup> 其中 R<sup>1</sup>-R<sup>5</sup> 选自 H 和任选包含至少一个氧、氮或硅原子的本质上的烃结构部分，和 R<sup>6</sup> 选自任选包含至少一个氧、氮或硅原子的本质上的烃结构部分；和

- (b) 将 (a) 的产物加入到组合物中。  
 7. 化合物，选自



8. 包含已知用品成分和至少一种化合物的用品，所述化合物选自



9. 根据权利要求 8 的用品,其选自洗衣用产品、硬表面清洁剂、化妆品、防护霜、个人护理产品、清洗产品、皮肤乳霜和洗液、精细香料和空气-护理产品。

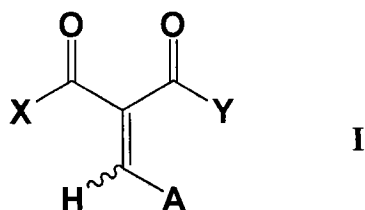
## 香料化合物

[0001] 本发明涉及香料的提供和实现该方法的方法和化合物。

[0002] 通过向产品中加入固有的香料物质而提供香味是公知和广泛使用的。提供香味的一个可选方法是使用前体,也就是,其本身并不具有香味,但是在特殊情况,例如暴露于光、pH变化和酶活性下会分解产生至少一种香味物质的物质。

[0003] 现在发现一类特殊物质能够作为前体而提供至少一种香味醛的来源。因此,本发明提供一种向应用中提供香味的方法,包括向其中加入至少一种式 I 的化合物

[0004]



[0005] 其中

[0006] X 和 Y 独立地选自  $-CR^1R^2R^3$ 、 $-NR^4R^5$  和  $-OR^6$ , 其中  $R^1-R^5$  选自 H 和任选包含至少一个氧、氮或硅原子的本质上的烃结构部分, 和  $R^6$  选自任选包含至少一个氧、氮或硅原子的本质上的烃结构部分; 和

[0007] A 为任选包含至少一个氧、硫、氮或硅原子的本质上的烃结构部分, 条件是化合物 A-CHO 为香味醛。

[0008] 此外, 本发明还提供上面定义的式 I 化合物作为香料前体的用途。

[0009] “任选包含至少一个氧、氮或硅原子的本质上的烃结构部分”(而且, 在 A 的情况下, 还有至少一个硫原子) 意指所述的 X、Y 和 A 结构部分在性质上至少主要为烃, 也就是说, 所述结构部分主要包含碳和氢, 而且在给定结构部分上存在的碳原子的数量大于存在的任何氧、氮和硅原子的数量(而且, 在 A 的情况下还有硫)。这样的话, 如果存在一个氧原子, 则在所述结构部分上必须存在至少两个碳原子。所述氧、氮、硫和硅原子可以形成烃链的一部分, 或它们可以直接(例如, 羰基氧或羟基)或作为取代基的一部分(例如, 腈基)而与所述链上的碳原子相连接。

[0010] 连接在氢上的波浪键意指在烯的双键上的排列可以为 E- 或 Z- 构型。在单独的情况下, 取决于 X 和 Y 的性质, 可以优选一个或其它异构体, 但并不总是这样。对于 X 和 Y 而言, 可存在立体异构(stereogenic)单元, 例如手性中心或取代的双键, 其导致存在若干不同的立体异构体。在一些情况下, 这些可能产生不同强度或甚至不同特性的气味, 而且如果希望可以通过常规技术分离这些物质。但是, 其增加了复杂性(并因此增加了费用), 通常优选使化合物作为立体异构体的混合物。

[0011] A 的定义是满足 A-CHO 为香味醛的要求。这种分子是所属领域公知的。可以衍生出结构部分 A 的香味醛的例子包括但不限于下列物质:

[0012] 2,6,10-三甲基十一碳-9-烯醛,

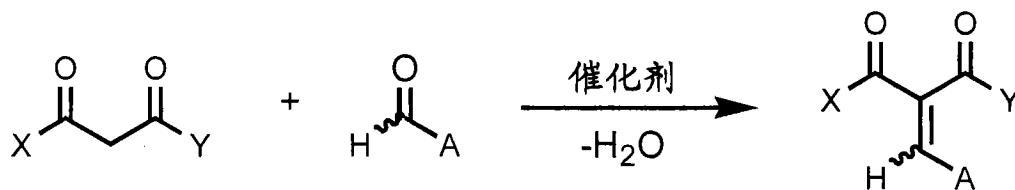
[0013] 8,8-二甲基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-萘-2-甲醛,

[0014] (4-异丙基-苯基)-乙醛,

- [0015] 2,4-二甲基-环己-3-烯-1-甲醛,  
[0016] 1,3,5-三甲基-环己-1-烯-4-甲醛,  
[0017] 4-(4-羟基-4-甲基戊基)-环己-3-烯-1-甲醛,  
[0018] 己-2-烯醛,  
[0019] 3,5,5-三甲基-己醛,  
[0020] 庚醛,  
[0021] 2,6-二甲基-庚-5-烯醛,  
[0022] 癸醛,  
[0023] 癸-9-烯醛,  
[0024] 癸-4-烯-1-醛,  
[0025] 2-甲基-癸醛,  
[0026] 十一碳-10-烯-1-醛,  
[0027] 十一碳醛,  
[0028] 十二碳醛,  
[0029] 2-甲基-十一碳醛,  
[0030] 十三碳醛,  
[0031] 十三碳-2-烯醛,  
[0032] 辛醛,  
[0033] 壬醛,  
[0034] 壬-2-烯醛,  
[0035] 十一碳-9-烯醛,  
[0036] 2-苯基-丙醛,  
[0037] 2-(4-甲基-苯基)-乙醛,  
[0038] 3,7-二甲基-辛醛,  
[0039] 二氢金合欢醛,  
[0040] 7-羟基-3,7-二甲基-辛醛,  
[0041] 2,6-二甲基-辛-5-烯-1-醛,  
[0042] 3-(3-异丙基-苯基)-丁醛,  
[0043] 2-(3,7-二甲基-辛-6-烯-氧基)-乙醛,  
[0044] 4-(4-甲基-戊-3-烯基)-环己-3-烯-1-甲醛,  
[0045] 2,3,5,5,-四甲基-己醛,  
[0046] 长叶醛,  
[0047] 2-甲基-4-(2,6,6-三甲基环己-2-烯-1-基)-丁醛,  
[0048] 2-甲基-3-(4-叔丁基苯基)-丙醛,  
[0049] 3-(4-叔丁基-苯基)-丙醛,  
[0050] 2-(4-异丙基-苯基)-丙醛,  
[0051] 3-(苯并[1,3]二氧杂环戊烯-5-基)-2-甲基-丙醛,  
[0052] 3,7-二甲基-辛-6-烯-1-醛,  
[0053] 2-甲基-3-(4-异丙基苯基)-丙醛,

- [0054] 4-叔丁基-环己烷-1-甲醛,
- [0055] 4-(八氢-4,7-亚甲基-5H-亚茛-5-基)-丁醛,
- [0056] (3,7-二甲基-辛-6-烯基氧基)-乙醛,
- [0057] (2E,6Z)-壬二烯醛,
- [0058] 2,4-二甲基-2,6-庚二烯醛,
- [0059] (E)-癸-2-烯醛,
- [0060] 十二碳-2-烯醛,
- [0061] 3,7-二甲基-辛-2,6-二烯醛,
- [0062] 2,4-二乙基-庚-2,6-二烯醛,
- [0063] 3,7-二甲基-壬-2,6-二烯醛,
- [0064] 3-丙基-庚-2-烯醛,和
- [0065] 4-异丙烯基-环己-1-烯-1-甲醛。
- [0066] 在特殊的实施方案中, X 和 Y 独立地选自下列结构部分:
- [0067] (a) 任选含有氧、氮或硅原子的直链或支链的  $C_1-C_{20}$  烷基, 如甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、2-乙基己基、叔丁基;
- [0068] (b) 任选含有氧、氮或硅原子的环丙基、环戊基、环己基、环辛基; 例如四氢呋喃基、吡喃基、哌啶基、吡咯烷基;
- [0069] (c) 任选含有氧、氮或硅原子的  $C_3-C_{20}$  烷基环烷基, 如甲基环己基、乙基环己基、甲基环戊基;
- [0070] (d) 任选含有氧、氮或硅原子的  $C_6-C_{20}$  环烷基烷基, 如(4-甲基)-环己基,
- [0071] (e) 任选含有氧、氮或硅原子的直链或支链的  $C_3-C_{10}$  烯基, 如丙烯基、异丙烯基、异丁烯基;
- [0072] (f) 带有任选的取代基的  $C_6-C_{10}$  芳基, 如苯基、邻-或对-甲氧基苯基;
- [0073] (g) 带有任选的取代基并任选含有氧、氮或硅原子的  $C_7-C_{10}$  烷基芳基, 如苄基、甲氧基苄基;
- [0074] (g)  $C_5-C_{10}$  杂芳基, 如吡啶基、呋喃基、吡咯基、咪唑基;
- [0075] (h)  $-OR^6$ , 其中  $R^6$  为任选含有氧、氮或硅原子的直链或支链的  $C_1-C_{20}$  烷基, 如甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、2-乙基己基、叔丁基; 或环戊基、环己基; 或直链或支链的  $C_3-C_{10}$  烯基, 如丙烯基、异丙烯基、异丁烯基; 或  $C_6-C_8$  芳基, 如苯基或萘基; 和
- [0076] (i)  $-NR^4R^5$ , 其中  $R^4$  和  $R^5$  彼此独立地为 H; 任选含有氧或氮原子的直链或支链的  $C_1-C_{20}$  烷基, 如甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、2-乙基己基; 或环戊基、环己基; 可选地,  $NR^4R^5$  一起形成 3-, 5- 或 6- 员环;
- [0077] 和
- [0078] A 选自  $C_7-C_{17}$  直链或支链的烷基、环烷基、烷基环烷基或环烷基烷基、 $C_7-C_{15}$  直链或支链的烯基, 和  $C_6-C_{10}$  芳基。
- [0079] 制备所述化合物的一种方式 是诺文葛耳 (Knoevenagel) 缩合, 其中在适当的催化剂, 例如仲胺, 如哌啶、吡咯烷、二甲胺、二乙胺, 或铵盐, 如乙酸铵和乙二胺二乙酸盐存在下, 使香味醛与适当的 1,3-二羰基化合物反应。许多其它催化剂确实能够促进该反应, 其对有机合成领域的熟练技术人员而言是已知的。下面方案描述了所述反应:

[0080]



[0081] 由于 1,3-二羰基化合物  的基团 X 和 Y 在反应中不起作用,因此

所述化合物可以选自于非常宽泛的这种物质。1,3-二羰基化合物的具体例子包括 3-氧代丁酸乙酯、3-氧代-3-苯基丙酸乙酯、3-氧代丁酸苄酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二异丙酯、丙二酸二苄酯、1-(4-叔丁基苯基)-3-(4-甲氧基苯基)-丙烷-1,3-二酮 (Parsol<sup>TM</sup>1789) 和 1-(3,3-二甲基环己基)乙基丙二酸乙酯 (Musk Nouvelle<sup>TM</sup>, (IFF))。

[0082] 化合物的具体例子包括下列化合物：

[0083]



[0086] 其中

[0087] i) X 和 Y 相同并且选自

[0088] a)  $-OR^6$ , 其中  $R^6$  选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苄基 ; 或

[0089] b) 苯基、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基 ;

[0090] 或

[0091] ii) X 和 Y 不同, 并且根据下表来选择 :

[0092]

X	Y
Me	OMe、OEt、O-tBu、O-iPr、 OBn、O-顺式-3-己烯基
Me	Et、Pr、Bu、戊基
Ph	OMe、OEt
2-(1-(3,3-二甲基-环己基)乙氧基	OEt

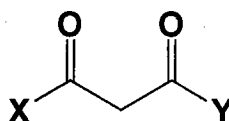
[0093] 和 ;

[0094] A 选自支链或直链的  $C_7-C_{15}$  烷基和  $C_7-C_{15}$  烯基结构部分, 其任选包含以醚、羟基、羰基或酯结构部分存在的氧原子。

[0095] 上述式 I 的所有化合物通常都具有这样的行为 : 当暴露于施加在所述化合物或用于在其上沉积所述化合物的载体上的湿气中, 或暴露于大气中的水蒸气下时, 其释放出香味醛。

[0096] 如之前所提及的, 1,3-二羰基化合物

[0097]



[0098] 的基团 X 和 Y 在反应中不起作用, 而且其可以选自于非常宽范围的这种物质。但是, 在本发明的进一步方面中, 可以对其进行选择, 从而使所述化合物一旦从所述香味醛中分离出来就实现希望的功能。例如, 所述化合物本身可以具有香味特性, 则本身即作为香味物质, 或作为香味醛的改性剂, 或在使用了可用于本发明的化合物的组合物中还可以存在其它香味物质。另一种可能性是其可以提高在给定应用中的直接性或稳定性。第三个可能性是其可以在组合物中发挥完全独立的功能。例如, 其可以用作遮光剂, 这样例如可以向化妆品组合物同时提供香味和保护功能。熟练技术人员容易理解, 还有许多其它可能的用途, 而且能够调整 1,3-二羰基化合物使其适合实现任何这种功能。

[0099] 本发明可用于向应用中提供香味, 其中希望所述香味在一些特定的时间点, 由于湿气的存在而释放出来。在本发明的上下文中, “应用”意指需要这种效果的任何用途。例子包括洗衣用途 (释放在洗液、干燥机内或释放在洗衣的后处理干燥上), 在硬表面清洁剂、化妆品、防护霜、个人护理产品, 如头发护理产品、皮肤乳霜和洗液、精细香料和空气清新剂中的用途。

[0100] 在使用中, 可以使所述化合物与任何适当的其它游离香味物质结合。例如, 其可以与游离香味醛结合, 这样所述的游离香料立即产生影响, 则本发明的化合物提供持久的香味。使用本发明的化合物, 在许多希望有这种持久的清新性的应用中可以延长许多香味醛的强烈的花香-清新效果, 同时无需在香料中使用过量的所述醛, 而这种效果并不是香味

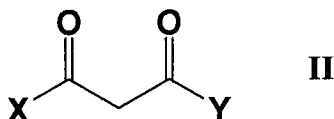
醛本身的本质。这开启了产生香料的新的可能性。

[0101] 可以将用于本发明的化合物以常规比例和所属领域已知的方法结合至商业产品中。商业产品包括洗涤和洗衣洗涤剂、织物软化剂和调理剂、个人护理产品，如头发和皮肤护理制剂、香皂和洗液。可以将其直接结合至这种组合物中，或可以使其与载体，例如微胶囊结合，或吸附在适当的颗粒物质上或喷干。

[0102] 本发明的一个特殊特征就是，如果采用上述的诺文葛耳合成，则不必在制备厂内制备所述化合物并将其运输给用户，其可以就地制备。因此，可以就地简单和容易地制备化合物，然后将其直接加入到需要其的组合物中。由于用户可以就地制备希望的化合物而无需等待运送，这样就赋予了相当大的通用性。因此，本发明还提供一种制备香料组合物的方法，其中所述香料经暴露于湿气下而逐渐释放，所述方法包括以下步骤：

[0103] (a) 在碱存在下，在使得诺文葛耳缩合发生的条件下，使式 II 化合物与香味醛混合，

[0104]



[0105] 其中 X 和 Y 如上所述；和

[0106] (b) 将产物 (a) 加入到组合物中。

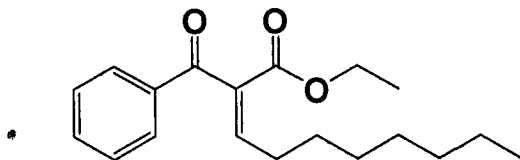
[0107] 使诺文葛耳缩合，即上述方法中的步骤 a) 就地进行的条件还包括热脱水方法，例如喷干法。其中将式 II 化合物与一种或若干种香味醛和碱的混合物制成含有任选的载体物质和表面活性剂的含水乳液。然后将该乳液喷干，从而制备含有式 I 产物的固体颗粒。

[0108] 现在参考描述优选实施方案的下列非限制性实施例对本发明作进一步描述。

[0109] 实施例 1：

[0110] 下式化合物，2- 苯甲酰基 - 癸 -2- 烯酸乙酯的制备

[0111]



[0112] 在 5°C 下将哌啶 (0.10ml, 0.5mol%) 加入到辛醛 (25.6g, 0.20mol) 和苯甲酰基乙酸乙酯 (38.4g, 0.20mol) 的混合物中。将所得溶液保温至室温并搅拌 24h，期间形成细乳液。用甲基叔丁基醚稀释混合物并用 2N HCl 水溶液、水和盐水洗涤有机层，之后在 MgSO<sub>4</sub> 上干燥。

[0113] 真空除去溶剂并蒸馏剩余物，得到 18.0g (38%) 产物，其为 E/Z- 混合物，在 129-135°C / 0.1 毫巴下沸腾。

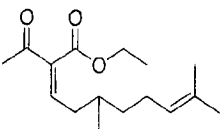
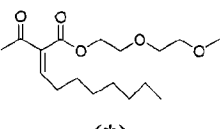
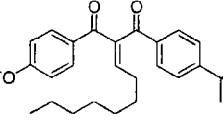
[0114] <sup>13</sup>C-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 100MHz; 主异构体) : 194.5(s), 164.6(s), 148.6(d), 137.2(s), 133.7(d), 133.6(s), 129.0(d), 128.8(d), 61.0(t), 31.6(t), 29.5(t), 29.1(t), 28.8(t), 28.3(t), 22.5(t), 14. (q), 13.9(q)。

[0115] MS (EI, 70eV) : 302 (<1, M<sup>+</sup>), 257 (2), 217 (10), 199 (15), 186 (15), 171 (4), 157 (13), 105 (100)。

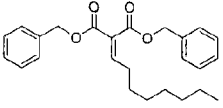
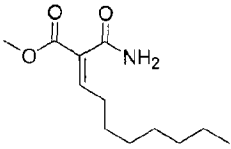
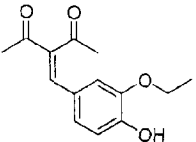
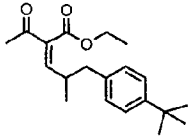
[0116] 实施例 2-12

[0117] 按照权利要求的方法,使用适当的香味醛和 1,3-二羰基化合物制备下列化合物:

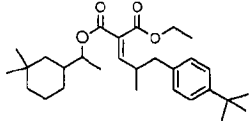
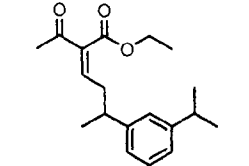
[0118]

N°	结构	b.p. (如果蒸馏) [°C/毫巴]	<sup>13</sup> C-NMR CDCl <sub>3</sub> , 100MHz (只有主异构体)	MS EI, 70eV
2		127/0.07	194.9 (s), 166.5 (s), 147.5 (d), 139.8 (s), 131.6 (s), 124.2 (d), 59.4 (t), 39.5 (t), 35.3 (t), 32.3 (d), 27.4 (t), 25.7 (q), 22.4 (q), 19.6	266 (29, M <sup>+</sup> ), 221 (27), 205 (26), 177 (29), 149 (20), 43
3	 (* )	168-171°C /0.08	195.0 (s), 168.8 (s), 149.3 (d), 136.6 (s), 71.8 (t), 70.4 (t), 68.9 (t), 63.5 (t), 58.9 (q), 32.5 (t), 30.0 (t), 29.2 (t), 29.0 (t), 27.0 (t), 22.5 (t), 27.0 (q), 14.0 (q).	272 (<1), 239 (7), 195 (17), 137 (45), 124 (27), 59 (94), 45 (100).
4		(经色谱 纯化)	194.1 (s), 192.8 (s), 163.9 (s), 156.2 (s), 147.9 (d), 141.9 (s), 133.3(s), 131.7 (d), 130.3 (s), 129.5 (d), 125.4 (d), 13.7 (d), 55.5 (q), 35.1 (s), 31.6 (t), 31.1 (q), 31.0 (t), 31.0 (t), 29.2 (t), 28.9 (t), 22.5 (t), 14.0 (q).	420 (24, M <sup>+</sup> ), 363 (95), 335 (39), 279 (36), 255 (35), 161 (91), 150 (97), 135 (100).

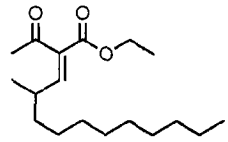
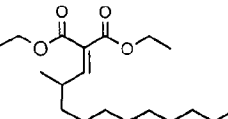
[0119]

N°	结构	b.p. (如果蒸馏) [°C/毫巴]	<sup>13</sup> C-NMR CDCl <sub>3</sub> , 100MHz (只有主异构体)	MS EI, 70eV
5		(经色谱 纯化)	165.3 (s), 163.8 (s), 151.1 (d), 135.6 (s), 135.4 (s), 128.5 (d), 128.4(d), 128.3 (d), 128.2 (d), 128.0 (d), 128.0 (d), 67.0 (t), 66.9 (t), 31.7 (t), 29.9 (t), 29.2 (t), 28.9 (t), 28.3 (t), 22.6 (t), 14.1 (q).	394 (5, M <sup>+</sup> ), 200 (16), 197 (20), 179 (77), 123 (15), 109 (12), 91 (100).
6		(经色谱 纯化)	166.8 (s), 166.2 (s), 155.3 (d), 127.3 (s), 52.3 (q), 31.6 (t), 30.4 (t), 30.0 (t), 29.2 (t), 28.9 (t), 22.6 (t), 14.0 (q).	227 (3, M <sup>+</sup> ), 210 (19), 178 (39), 168 (37), 153 (62), 139 (65), 113 (92), 81 (93), 41 (100).
7		(经色谱 纯化) m.p. 126- 128°C	206.4 (s), 196.4 (s), 148.4 (s), 146.0 (s), 140.6 (s), 140.1 (d), 125.0 (s), 125.0 (d), 114.9 (d), 112.2 (d), 64.6 (t), 31.7 (q), 26.3 (q), 14.7 (q).	248 (30, M <sup>+</sup> ), 233 (8), 219 (4), 205 (11), 191 (11), 177 (11), 163 (25), 145 (11), 43 (100).
8		(经色谱 纯化, 只描述 了 Z- 异构体)	201.2 (s), 164.4 (s), 152.3 (d), 149.2 (s), 136.3 (s), 134.9 (s), 128.9 (d), 125.2 (d), 61.1 (t), 42.4 (t), 36.5 (d), 34.4 (s), 31.3 (q), 30.5 (q), 19.9 (q), 14.1 (q).	316 (<1, M <sup>+</sup> ), 298 (3), 270 (8), 147 (100).

[0120]

N°	结构	b.p. (如果蒸馏) [°C/毫巴]	<sup>13</sup> C-NMR CDCl <sub>3</sub> , 100MHz (只有主异构体)	MS EI, 70eV
9		(经色谱 纯化)	165.4 (s), 164.1 (s), 152.9 (d), 152.6 (d), 148.9 (s), 135.8 (s), 135.6 (s), 129.0 (d), 128.8 (d), 128.7 (d), 128.6 (d), 128.2 (d), 127.8 (d), 127.7 (d), 125.2 (d), 76.2 (d), 61.1 (t), 41.6 (t), 41.6 (t), 41.2 (s, 1 C), 41.1 (t), 39.1 (t), 39.0 (t), 38.3 (d), 38.2 (d), 38.2 (d), 36.1 (d), 35.8 (d), 34.3 (s), 33.5 (q), 33.4 (q), 31.3 (q), 30.5 (s), 30.5 (s), 30.4 (s), 28.3 (t), 28.3 (t), 24.5 (q), 21.9 (t), 21.9 (t), 19.1 (q), 18.9 (q), 17.1 (q), 17.0 (q), 14.1 (q)	456 (2, M <sup>+</sup> ), 318 (7), 300 (11), 147 (100).
10		(经色谱 纯化)	(只描述了 E-异构体) 195.0 (s), 166.3 (s), 149.1 (s), 146.8 (d), 145.3 (s), 137.6 (s), 128.5 (d), 125.1 (d), 124.5 (d), 123.9 (d), 61.1 (t), 39.5 (d), 38.3 (t), 34.1 (d), 26.8 (q), 24.0 (q), 21.6 (q), 14.1 (q).	302 (<1, M <sup>+</sup> ), 256 (9), 228 (5), 213 (5), 172 (9), 147 (100), 105 (20), 91 (14).

[0121]

N°	结构	b.p. (如果蒸馏) [°C/毫巴]	<sup>13</sup> C-NMR CDCl <sub>3</sub> , 100MHz (只有主异构体)	MS EI, 70eV
11		(经色谱 纯化)	(E 和 Z-异构体的混合物) 201.2 (s), 195.1 (s), 166.6 (s), 164.5 (s), 153.6 (d), 153.4 (d), 135.8 (s), 134.4 (s), 61.1 (t), 61.1 (s), 36.5 (t), 36.5 (t), 34.9 (d), 34.0 (d), 31.8 (t), 31.3 (t), 29.6 (t), 29.5 (t), 29.4 (t), 29.2 (t), 27.4 (t), 27.3 (t), 26.8 (q), 22.6 (t), 20.1 (q), 19.8 (q), 14.1 (q), 14.1 (q), 14.0 (q).	296 (<1, M <sup>+</sup> ), 281 (2), 250 (71), 151 (42), 143 (26), 137 (50), 124 (18), 43 (100).
12		(经色谱 纯化)	165.7 (s), 164.0 (s), 154.2 (d), 127.3 (s), 61.1 (t), 61.1 (t), 36.4 (t), 34.7 (d), 31.8 (t), 29.5 (t), 29.5 (t), 29.2 (t), 27.3 (t), 22.6 (t), 19.8 (q), 14.1 (q), 14.0 (q).	326 (<1, M <sup>+</sup> ), 311 (<1), 297 (<1), 281 (23), 253 (4), 234 (100), 199 (9), 173 (59), 160 (62), 141 (41), 122 (85), 108 (86).

[0122] (\*) 所述产物含有约 15% 的 2-(1-羟基-亚乙基)-癸-3-烯酸 2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙酯。原料 3-氧代-丁酸 2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙酯按照下述方式制备:

[0123] 将乙酰基乙酸乙酯 (39.0g, 0.30mol) 和二甘醇单甲醚 (36.0g, 0.30mol) 加热至 110°C (油浴温度) 并加入原钛酸四异丙酯 (0.60ml, 2.0mmol, 0.7mol%)。将温度进一步升高至 150°C。30 分钟后蒸除并收集甲醇 (5g)。再保持温度 8h, 同时将装置中的压力降低至 800 毫巴。冷却至室温之后, 在 65-120°C / 0.06 毫巴下蒸馏剩余物以分离 30.5g 含有约 10% 的二甘醇单甲醚的产物 (产率 44%)。

[0124] <sup>13</sup>C-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 100MHz): 200.4 (s), 167.0 (s), 89.9 (d), 71.8 (t), 70.4 (t), 68.8 (t), 64.2 (t), 59.0 (q), 50.0 (t), 30.0 (q)。

[0125] MS (EI, 70eV): 302 (<1, M<sup>+</sup>), 257 (2), 217 (10), 199 (15), 186 (15), 171 (4), 157 (13), 105 (100)。

[0126] 实施例 13

[0127] 在织物软化剂中的应用

[0128] 向 ester quat 型标准无香料织物软化剂基质的两个试样之任一个中加入下列之

— :

[0129] 1) 0.20% wt/wt 的 2-甲基十一碳烯醛

[0130] 2) 0.32% wt/wt 的 2-乙酰基-4-甲基十三碳-2-烯酸乙酯(实施例 11), 其与 0.20% wt/wt 的 2-甲基十一碳烯醛等同。

[0131] 然后将这些基质加入到装载了棉质绒穗毛巾的洗衣机的漂洗循环中。经离心之后, 由一组训练有素的评估者评价毛巾的嗅觉度。在给定时间内针对每条毛巾给出气味得分, 得分如下所示: 0(无味), 1(非常弱), 2(弱), 3(中度), 4(强烈) 和 5(非常强烈)。下表中报导了所有评估者给出的分数的算术平均值。

[0132]

	2-甲基十一碳烯醛	2-乙酰基-4-甲基十三碳-2-烯酸乙酯
湿润	5	2.1
1d	0.3	3.6
2d	0.9	4
6d	0.3	3.8

[0133] 从第 1 天至第 6 天, 用含有本发明的化合物的织物软化剂基质洗涤毛巾, 所述毛巾显示强烈的 2-甲基十一碳烯醛特性, 而用含有游离醛的基质洗涤的毛巾几乎无味。

[0134] 实施例 14

[0135] 在液体洗涤剂中的应用

[0136] 向标准无香料的重垢洗涤剂基质试样的四个试样之任一个中加入下列之一:

[0137] 1) 0.20% wt/wt 的 2-甲基十一碳烯醛

[0138] 2) 0.32% wt/wt 的 2-乙酰基-4-甲基十三碳-2-烯酸乙酯(实施例 11), 其与 0.20% wt/wt 的 2-甲基十一碳烯醛等同。

[0139] 3) 0.20% wt/wt 的 3-(3-异丙基苯基)丁醛

[0140] 4) 0.32% wt/wt 的 2-乙酰基-5-(3-异丙基苯基)己-2-烯酸乙酯(实施例 10), 其与 0.20% wt/wt 的 3-(3-异丙基苯基)丁醛)等同

[0141] 用上述试样进行四次单独的 40°C 的水洗循环, 每次都装载棉质绒穗毛巾。按照实施例 3 中的描述, 由一组训练有素的评估者经时间间隔后为每个毛巾打分。结果示于下表:

[0142]

	2-甲基十一碳烯醛 ( " 醛 C12MNA " )	2-乙酰基-4-甲基十三碳-2-烯酸乙酯	3-(3-异丙基苯基)-丁醛 ( " 花青醛 " )	2-乙酰基-5-(3-异丙基苯基)-己-2-烯酸酯
湿润	3.6	1.5	2.3	3.5
1d	0	2.3	1.0	2.8
2d	0	2.3	n. d.	n. d.
3d	0	2.4	n. d.	n. d.

[0143] 从湿润至第 3 天, 用包含本发明的化合物的液体洗涤剂基质洗涤毛巾, 所述毛巾显示强烈的 2-甲基十一碳烯醛特性, 而用含有游离醛的基质洗涤的毛巾几乎弱得无味。类似地, 1 天之后用 2-乙酰基-5-(3-异丙基苯基)己-2-烯酸酯洗涤的毛巾在干燥的毛巾上显示强烈的花青醛特性, 而用游离花青醛洗涤的毛巾仅有非常弱的气味。