

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 33/03 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480026180.5

[45] 授权公告日 2008年2月27日

[11] 授权公告号 CN 100371307C

[22] 申请日 2004.9.10

[21] 申请号 200480026180.5

[30] 优先权

[32] 2003.9.12 [33] GB [31] 0321313.9

[86] 国际申请 PCT/CH2004/000570 2004.9.10

[87] 国际公布 WO2005/026092 英 2005.3.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.10

[73] 专利权人 吉万奥丹股份有限公司

地址 瑞士韦尔涅

[72] 发明人 K·贝格-舒尔茨

J·A·巴伊格罗维茨 J·博丹

[56] 参考文献

EP0086945A 1983.8.31

EP0045453A 1982.2.10

US5116813A 1992.5.26

审查员 周元

[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

代理人 刘明海

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称

4-甲基癸-4-烯-3-醇和芳香组合物

[57] 摘要

本发明涉及4-甲基癸-4-烯-3-醇及其作为芳香成分的用途。

- 
- 1、4-甲基癸-4-烯-3-醇。
  - 2、4-甲基癸-4-烯-3-醇作为芳香成分的用途。
  - 3、含有4-甲基癸-4-烯-3-醇的芳香组合物。
  - 4、一种制造芳香用品的方法，包括掺加4-甲基癸-4-烯-3-醇的步骤。

### 4-甲基癸-4-烯-3-醇和芳香组合物

本发明涉及 4-甲基癸-4-烯-3-醇，本发明还涉及它的生产方法及含有它的芳香组合物。

在芳香剂工业中，总是需求能够增强或改进气味香调或者能够赋予新的香气的化合物。

由于回归古典的自然香韵是大势所趋，因此能够增强花香、水果香、青香香气的化合物是人们特别感兴趣的。意想不到地，我们发现了 4-甲基癸-4-烯-3-醇能够满足这种要求。

由此，本发明的一个方面涉及 4-甲基癸-4-烯-3-醇作为芳香剂的用途。

4-甲基癸-4-烯-3-醇可以单独使用或与基本物料联合使用。本文中，“基本物料”包括所有已知的香气分子，选自目前可获得的广泛的天然产品和合成分子，例如精油类，醇类，醛类和酮类，醚类和缩醛类，酯类和内酯类，大环和杂环类，和/或与一种或多种常规在芳香组合物中与增香剂结合使用的成分或赋形剂掺混使用，所述成分或赋形剂例如载体物质，及其它本领域常用的辅剂。

下面所列的物质包括可以与本发明化合物结合使用的已知香气分子的实例：

-醚制油和萃取物，例如树苔净油，罗勒油，海狸香油，广木香根油，桃金娘油，橡苔净油，老鹳草油，茉莉净油，广藿香油，玫瑰油，檀香油，苦艾油，熏衣草油或衣兰油；

-醇类，例如香茅醇，Ebanol™，丁子香酚，金合欢醇，香叶醇，Super Muguet™，芳樟醇，苯乙醇，Sandalore™，萜品醇或 Timberol™；

-醛类和酮类，例如 $\alpha$ -戊基肉桂醛，Georgywood™，羟基香茅醛，Iso E Super®，Isoraldeine®，Hedione®，麦芽酚，甲基柏木基酮，甲基紫罗酮或香草醛；

-醚和缩醛类，例如 Ambrox™，香叶基甲基醚，氧化玫瑰或 Spirambrene™；

-酯类和内酯类，例如乙酸苜酯，乙酸柏木酯， $\gamma$ -癸内酯，Helvetolide®， $\gamma$ -十一内酯或乙酸岩兰草酯。

-大环化合物类，例如黄葵内酯，巴西酸亚乙酯或 Exaltolide®。

-杂环化合物类，例如异丁基噻啉。

本发明的化合物可以在广泛的芳香应用中使用，例如在精细香料和功能性香料的任何领域中，例如香水、家用产品、洗衣产品、身体护理用产品和美容品。化合物可以是以宽泛变化范围的量使用，这取决于具体的应用和其它增香成分的性质和数量。使用比例一般是用品的约 0.001 至约 20 wt%。在一个实施方案中，本发明的化合物可以在织物柔软剂中以约 0.001-0.05wt%的量使用。在另一个实施方案中，本发明的化合物可以在精细香料中以约 0.1-20 wt%、更优选约 0.1-5 wt%的量使用。然而，这些数值仅仅是以实例的方式给出的，因为富有经验的香料调配者使用较低或较高的浓度也可以达到效果或可能产生新的谐香。

本发明的化合物可以用于芳香用品，简单地通过将芳香组合物直接与芳香用品混合，或者，可以将它们在在先在的步骤中用截留材料截留，所述截留材料例如聚合物、胶囊、微胶囊和毫微胶囊、脂质体、成膜剂、吸收剂如碳或沸石、环状低聚糖及其混合物，或者可以将它们与基底化学键合，使得当施加外部刺激，如光、酶等等时，基底能够释放 4-甲基癸-4-烯-3-醇，然后与用品混合。

因此，本发明还提供一种制造芳香用品的方法，包括掺加 4-甲基癸-4-烯-3-醇作为芳香成分，通过将其直接掺混至用品中，或者通过掺混含有 4-甲基癸-4-烯-3-醇的芳香组合物，然后使用常规的技术和方法将其混合至芳香用品中。

本文中，“芳香用品”是指任何产品，如精细香料，例如香水和化妆水(Eau de Toilette)；家用产品，例如洗碗机用的洗涤剂、表面清洁剂；洗衣产品，例如柔软剂、漂白剂、去污剂；身体护理用产品，

例如洗发液、浴用凝胶；及美容品，例如除臭剂、粉底霜，包括增香剂。所列的这些产品是以举例说明方式给出的并且不以任何方式限制本发明。

4-甲基癸-4-烯-3-醇可以按照实施例 1 所述的过程，通过例如将 2-甲基辛-2-烯醛在乙基溴化镁的存在下烷基化来制备。

#### 实施例 1: 4-甲基癸-4-烯-3-醇

于氮气环境下，将 2-甲基辛-2-烯醛 (2.7 g, 19mmol) 于二乙醚 (10 ml) 中的溶液缓慢添加至乙基溴化镁于二乙醚 (7.0ml, 21 mmol) 中的 3M 溶液中，其中在 0-5°C 下，在氮气环境下将所述乙基溴化镁的溶液用相同溶剂 (10 ml) 稀释。将反应混合物在室温下搅拌 24 h，倾在冰冷却的 2N HCl 溶液并且用 MTBE (100ml) 萃取。将合并的有机层用盐水洗涤 (2 x 100ml)，干燥 (MgSO<sub>4</sub>) 并且真空浓缩。将粗产物 (1.8 g, 55% 产率) 通过闪蒸色谱 (硅胶；正己烷/MTBE 4: 1) 纯化，得到嗅觉上纯的样品。B. p. 99 °C /10 毫巴。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>): δ 0.82 (t, J = 7.5, 3H), 0.89 (t, J = 7.0, 3H), 1.22-1.42 (m, 6H), 1.53 (m, 2H), 1.56 (s, 3H), 2.01 (q, J = 7.2, 2H), 2.73 (s, 1H), 3.85 (t, J = 6.8, 1H), 5.34 (t, J = 7.2, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, in CDCl<sub>3</sub>): δ 9.9 (q), 10.7 (q), 13.8 (q), 22.4 (t), 27.3 (t), 27.4 (t), 29.1 (t), 31.4 (t), 79.2 (d), 126.6 (d), 136.7 (s). IR (neat): λ<sub>max</sub> 3356, 2959, 2929, 2873, 2858, 1458, 1335, 1099, 1002, 963 cm<sup>-1</sup>.

气味描述：花香，玫瑰香，脂肪香，清新香气，金属香，青香。

#### 实施例 2: 肥皂用芳香组合物

成分	重量份
Agrumex	15
乙酸 4-叔丁基环己酯	50
卡必醇	302
对-甲酚	12
大马烯酮 (1%于 DPG 中)	15
δ-二氢大马酮 (1%于 DPG 中)	20

乙基麦芽酚	2
苹果酯 (Fructone)	10
天芥菜精	10
羟基香茅醛	20
4-(对-羟基苯基)-2-丁酮	5
$\beta$ 紫罗酮	300
Iso E Super	50
新铃兰醛	20
芳樟醇	40
甲基紫罗酮	500
壬烯酸甲酯 (Neofolione)	10
壬二烯醛 (10%于 TEC 中)	2
檀香醇 (Sandela)	50
乙酸萜烯酯	20
对-甲苯醛 (p-Tolulaldehyde)	2
香草醛	5
乙酸三环癸烯酯 (Verdyl acetate)	20
4-甲基癸-4-烯-3-醇	20
	1500

4-甲基癸-4-烯-3-醇使得该组合物闻起来更圆润、丰满、更多奶油香和水果香，赋予其青香的天然感觉。