



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114437021 B

(45) 授权公告日 2023.05.09

(21) 申请号 202210138870.X

C11B 9/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.02.15

审查员 王颖

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114437021 A

(43) 申请公布日 2022.05.06

(73) 专利权人 东莞波顿香料有限公司

地址 523000 广东省东莞市寮步镇大进路8

号东莞波顿香料有限公司办公楼保安

室

(72) 发明人 吴奇林 于泳飞 关俊健

(74) 专利代理机构 东莞市华南专利商标事务所

有限公司 44215

专利代理师 赵超群

(51) Int. Cl.

C07D 321/06 (2006.01)

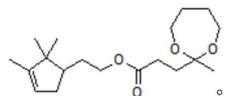
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种藿香香气化合物及其制备方法

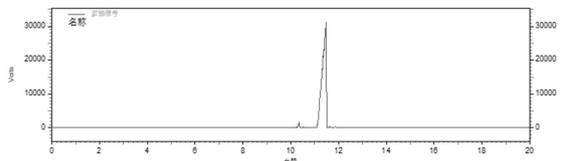
(57) 摘要

本发明涉及香料技术领域,具体涉及一种藿香香气化合物及其制备方法,具有如下结构式:

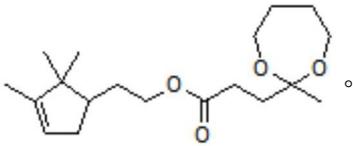


本发明的藿香香气化合物,该

化合物带有檀香香韵和香气优雅,在日化调香领域有重要的用途,且具有留香时间长的特点;制备藿香香气化合物的方法简单高效,操作控制方便,生产的产品质量高,成本低,利于工业化生产,同时制得的化合物呈现出檀香香韵和香气优雅,可有效克服以往化合物香味不够明显的弊端,能很好的满足日化调香领域的需求。



1. 一种藿香香气化合物,其特征在于:具有如下结构式:

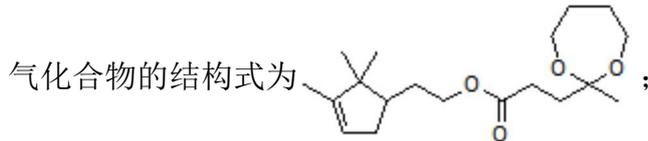


2. 一种藿香香气化合物的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

S1、将龙脑烯醇与乙酰丙酸在第一催化剂和加热的条件下进行回流脱水反应,反应结束后采用浓度为4-6%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收环己烷后进行减压蒸馏,收集母液温度为125-130℃的馏分,得到乙酰丙酸龙脑烯醇酯,备用;所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯的结构式为



S2、将乙酰丙酸龙脑烯醇酯和1,4-丁二醇在第二催化剂和加热的条件下进行回流脱水反应,反应结束后采用浓度为4-6%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收甲苯后进行减压蒸馏,收集母液温度为140-150℃的馏分,得到藿香香气化合物;所述藿香香气化合物的结构式为



所述第一催化剂是由甲苯磺酸和环己烷按照重量比为0.022-0.026:3.7-4.0组成;

所述第二催化剂是由甲苯磺酸和甲苯按照重量比为0.010-0.014:2.1-2.3组成。

3. 根据权利要求2所述的一种藿香香气化合物的制备方法,其特征在于:步骤S1中,所述龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂混合时的重量比为0.3-0.32:0.2-0.25:0.36-0.40。

4. 根据权利要求2所述的一种藿香香气化合物的制备方法,其特征在于:步骤S1中加热至温度为90-110℃,回流脱水反应5-7h。

5. 根据权利要求2所述的一种藿香香气化合物的制备方法,其特征在于:步骤S1中,在200Pa压强下收集母液温度为125-130℃的馏分。

6. 根据权利要求2所述的一种藿香香气化合物的制备方法,其特征在于:步骤S2中,所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂混合时的重量比为0.24-0.26:0.12-0.14:0.21-0.23。

7. 根据权利要求2所述的一种藿香香气化合物的制备方法,其特征在于:步骤S2中反应时加热至110-120℃,回流脱水反应6-10h。

8. 根据权利要求2所述的一种藿香香气化合物的制备方法,其特征在于:步骤S2中,在150Pa压强下收集母液温度为140-150℃的馏分。

一种藿香香气化合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及香料技术领域,具体涉及一种藿香香气化合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 香料化合物广泛应用于食品、饮料、化妆品、医药、洗涤剂等领域,对产品质量的优劣起着重要的作用。许多香料化合物早期都是由动物或植物体经萃取得到的,由于原料受限,通常成本高,品质差异大,无法满足日益增长的消费需求。有机合成化学的出现,使越来越多的香料化合物可以通过化学合成的方法得到。

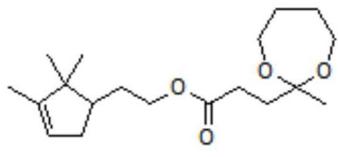
[0003] 现有的香精颗粒、香精胶囊等形式的香料在调香领域还普遍存在香气释放不均匀、气持久性差等缺陷,从而使得香味改善效果不够明显,而在国内和国际香精香料公司中目前并没有在日化调香领域推出带有檀香香韵的化合物。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术中存在的缺点和不足,本发明的目的在于提供一种藿香香气化合物,该化合物带有檀香香韵和香气优雅,在日化调香领域有重要的用途,且具有留香时间长的特点。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种藿香香气化合物的制备方法,该制备方法简单高效,操作控制方便,生产的产品质量高,成本低,利于工业化生产,同时制得的化合物呈现出檀香香韵和香气优雅,可有效克服以往化合物香味不够明显的弊端,能很好的满足日化调香领域的需求。

[0006] 本发明的目的通过下述技术方案实现:一种藿香香气化合物,具有如下结构式:



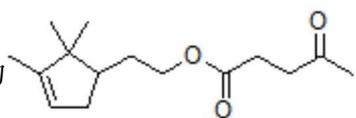
所述藿香香气化合物可命名为乙酰丙酸龙脑烯醇酯丁二醇缩

酮。

[0007] 本发明的藿香香气化合物带有檀香香韵和香气优雅,在日化调香领域有重要的用途,且具有留香时间长的特点。

[0008] 一种藿香香气化合物的制备方法,包括如下步骤:

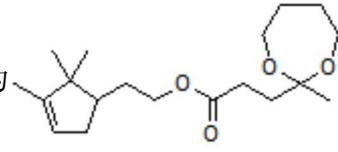
[0009] S1、将龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂加入反应器并加热至90-110℃回流脱水反应5-7h,反应结束后采用浓度为4-6%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收环己烷后进行减压蒸馏,在200Pa压强下收集母液温度为125-130℃的馏分,得到乙酰

丙酸龙脑烯醇酯,备用;所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯的结构式为  ;

[0010] S2、将乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂加入反应器并加热至110-

120℃,回流脱水反应6-10h,反应结束后采用浓度为4-6%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收甲苯后进行减压蒸馏,在150Pa压强下收集母液温度为140-150℃的馏

分,得到藿香香气化合物;所述藿香香气化合物的结构式为



[0011] 本发明中制备藿香香气化合物的方法简单高效,操作控制方便,生产的产品质量高,成本低,利于工业化生产,同时制得的化合物呈现出檀香香韵和香气优雅,可有效克服以往化合物香味不够明显的弊端,能很好的满足日化调香领域的需求。其中需要控制步骤S2中乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇反应时在110-120℃反应,可使反应往正方向进行优选的。

[0012] 优选的,步骤S1中,所述龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂混合时的重量比为0.3-0.32:0.2-0.25:0.36-0.40。

[0013] 优选的,所述第一催化剂包括甲苯磺酸和环己烷,所述甲苯磺酸和环己烷按照重量比为0.022-0.026:3.7-4.0。

[0014] 本发明中第一催化剂采用的甲苯磺酸和环己烷协同可使反应往正方向进行,提升了反应物的转化率。

[0015] 优选的,步骤S2中,所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂混合时的重量比为0.24-0.26:0.12-0.14:0.21-0.23。

[0016] 优选的,所述第二催化剂包括甲苯磺酸和甲苯,所述甲苯磺酸和甲苯按照重量比为0.010-0.014:2.1-2.3。

[0017] 本发明中需要严格控制第二催化剂中所采用甲苯磺酸和甲苯的用量比,协同二者优异的催化作用,可现较好的提升乙酰丙酸龙脑烯醇酯和1,4-丁二醇反应转化率。

[0018] 本发明的有益效果在于:本发明的藿香香气化合物带有檀香香韵和香气优雅,在日化调香领域有重要的用途,且具有留香时间长的特点。

[0019] 本发明的一种藿香香气化合物的制备方法简单高效,操作控制方便,生产的产品质量高,成本低,利于工业化生产,同时制得的化合物呈现出檀香香韵和香气优雅,可有效克服以往化合物香味不够明显的弊端,能很好的满足日化调香领域的需求。

附图说明

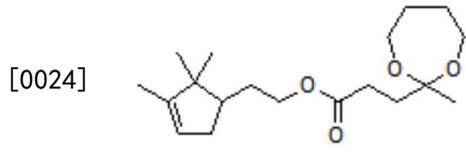
[0020] 图1是本发明的实施例6中制得龙眼香气化合物的气相色谱图。

具体实施方式

[0021] 为了便于本领域技术人员的理解,下面结合实施例及附图1对本发明作进一步的说明,实施方式提及的内容并非对本发明的限定。

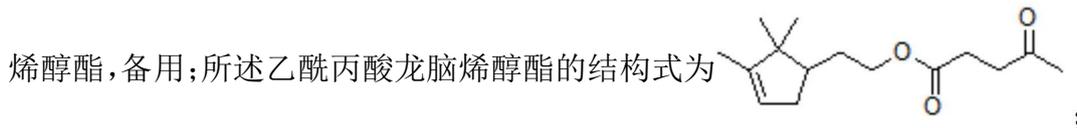
[0022] 实施例1

[0023] 一种藿香香气化合物,具有如下结构式:



[0025] 一种藿香香气化合物的制备方法,包括如下步骤:

[0026] S1、将龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂加入反应器并加热至90℃回流脱水反应5h,反应结束后采用浓度为4%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收环己烷后进行减压蒸馏,在200Pa压强下收集母液温度为125-130℃的馏分,得到乙酰丙酸龙脑烯醇酯,备用;所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯的结构式为



[0027] S2、将乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂加入反应器并加热至110℃,回流脱水反应6h,反应结束后采用浓度为4%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收甲苯后进行减压蒸馏,在150Pa压强下收集母液温度为140-150℃的馏分,得到



[0028] 步骤S1中,所述龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂混合时的重量比为0.3:0.2:0.36。

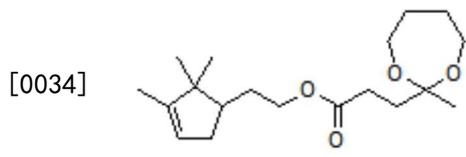
[0029] 所述第一催化剂包括甲苯磺酸和环己烷,所述甲苯磺酸和环己烷按照重量比为0.022:3.7。

[0030] 步骤S2中,所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂混合时的重量比为0.24:0.12:0.21。

[0031] 所述第二催化剂包括甲苯磺酸和甲苯,所述甲苯磺酸和甲苯按照重量比为0.010:2.1。

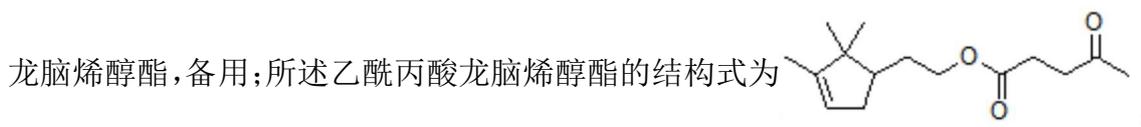
[0032] 实施例2

[0033] 一种藿香香气化合物,具有如下结构式:



[0035] 一种藿香香气化合物的制备方法,包括如下步骤:

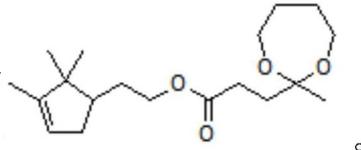
[0036] S1、将龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂加入反应器并加热至95℃回流脱水反应5.5h,反应结束后采用浓度为4.5%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收环己烷后进行减压蒸馏,在200Pa压强下收集母液温度为125-130℃的馏分,得到乙酰丙酸



[0037] S2、将乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂加入反应器并加热至113

℃,回流脱水反应7h,反应结束后采用浓度为4.5%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收甲苯后进行减压蒸馏,在150Pa压强下收集母液温度为140-150℃的馏分,得

到藿香香气化合物;所述藿香香气化合物的结构式为



[0038] 步骤S1中,所述龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂混合时的重量比为0.305:0.22:0.37。

[0039] 所述第一催化剂包括甲苯磺酸和环己烷,所述甲苯磺酸和环己烷按照重量比为0.023:3.8。

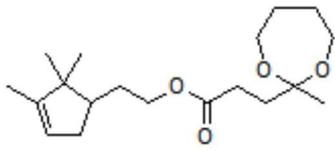
[0040] 步骤S2中,所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂混合时的重量比为0.245:0.125:0.215。

[0041] 所述第二催化剂包括甲苯磺酸和甲苯,所述甲苯磺酸和甲苯按照重量比为0.012:2.15。

[0042] 实施例3

[0043] 一种藿香香气化合物,具有如下结构式:

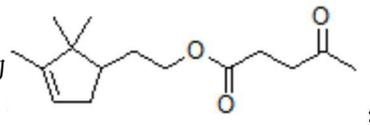
[0044]



[0045] 一种藿香香气化合物的制备方法,包括如下步骤:

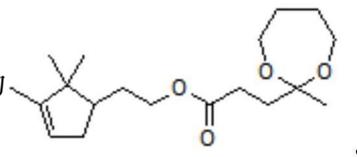
[0046] S1、将龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂加入反应器并加热至100℃回流脱水反应6h,反应结束后采用浓度为5%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收环己烷后进行减压蒸馏,在200Pa压强下收集母液温度为125-130℃的馏分,得到乙酰丙酸龙脑

烯醇酯,备用;所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯的结构式为



[0047] S2、将乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂加入反应器并加热至115℃,回流脱水反应8h,反应结束后采用浓度为5%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收甲苯后进行减压蒸馏,在150Pa压强下收集母液温度为140-150℃的馏分,得到

藿香香气化合物;所述藿香香气化合物的结构式为



[0048] 步骤S1中,所述龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂混合时的重量比为0.31:0.23:0.38。

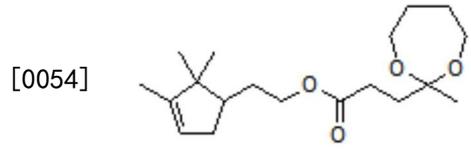
[0049] 所述第一催化剂包括甲苯磺酸和环己烷,所述甲苯磺酸和环己烷按照重量比为0.024:3.8。

[0050] 步骤S2中,所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂混合时的重量比为0.25:0.13:0.22。

[0051] 所述第二催化剂包括甲苯磺酸和甲苯,所述甲苯磺酸和甲苯按照重量比为0.013:2.2。

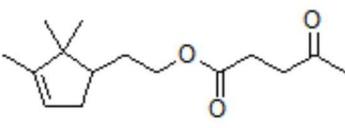
[0052] 实施例4

[0053] 一种藿香香气化合物,具有如下结构式:

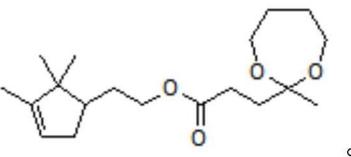


[0055] 一种藿香香气化合物的制备方法,包括如下步骤:

[0056] S1、将龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂加入反应器并加热至105℃回流脱水反应6.5h,反应结束后采用浓度为5.5%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收环己烷后进行减压蒸馏,在200Pa压强下收集母液温度为125-130℃的馏分,得到乙酰丙酸

龙脑烯醇酯,备用;所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯的结构式为  ;

[0057] S2、将乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂加入反应器并加热至118℃,回流脱水反应9h,反应结束后采用浓度为5.5%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收甲苯后进行减压蒸馏,在150Pa压强下收集母液温度为140-150℃的馏分,得

到藿香香气化合物;所述藿香香气化合物的结构式为 .

[0058] 步骤S1中,所述龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂混合时的重量比为0.315:0.24:0.39。

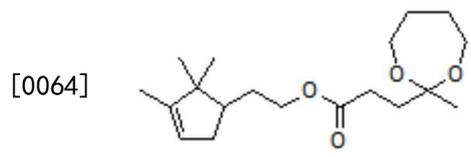
[0059] 所述第一催化剂包括甲苯磺酸和环己烷,所述甲苯磺酸和环己烷按照重量比为0.025:3.9。

[0060] 步骤S2中,所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂混合时的重量比为0.255:0.135:0.225。

[0061] 所述第二催化剂包括甲苯磺酸和甲苯,所述甲苯磺酸和甲苯按照重量比为0.013:2.25。

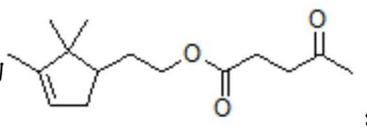
[0062] 实施例5

[0063] 一种藿香香气化合物,具有如下结构式:

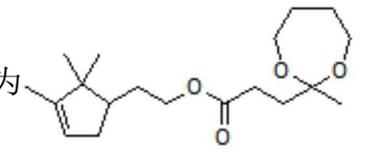


[0065] 一种藿香香气化合物的制备方法,包括如下步骤:

[0066] S1、将龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂加入反应器并加热至110℃回流脱水反应7h,反应结束后采用浓度为6%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收环己烷后进行减压蒸馏,在200Pa压强下收集母液温度为125-130℃的馏分,得到乙酰丙酸龙脑

烯醇酯,备用;所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯的结构式为  ;

[0067] S2、将乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂加入反应器并加热至120℃,回流脱水反应10h,反应结束后采用浓度为6%的盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收甲苯后进行减压蒸馏,在150Pa压强下收集母液温度为140-150℃的馏分,得

到藿香香气化合物;所述藿香香气化合物的结构式为  。

[0068] 步骤S1中,所述龙脑烯醇、乙酰丙酸和第一催化剂混合时的重量比为0.32:0.25:0.40。

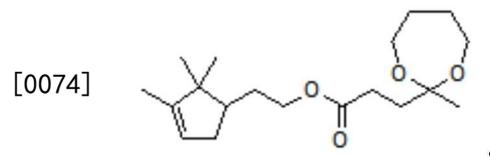
[0069] 所述第一催化剂包括甲苯磺酸和环己烷,所述甲苯磺酸和环己烷按照重量比为0.026:4.0。

[0070] 步骤S2中,所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯、1,4-丁二醇和第二催化剂混合时的重量比为0.26:0.14:0.23。

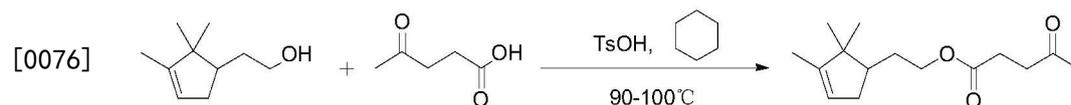
[0071] 所述第二催化剂包括甲苯磺酸和甲苯,所述甲苯磺酸和甲苯按照重量比为0.014:2.3。

[0072] 实施例6

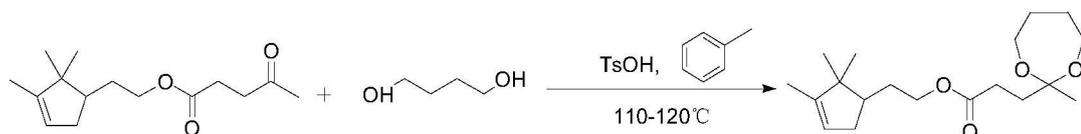
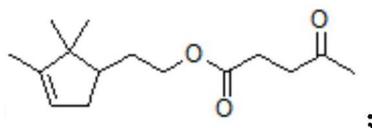
[0073] 一种藿香香气化合物,具有如下结构式:



[0075] 一种藿香香气化合物的制备方法,包括如下步骤:

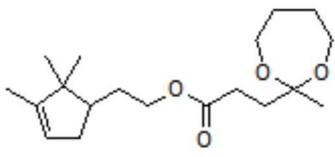


[0077] S1、将308g龙脑烯醇、232g乙酰丙酸、2.5g甲苯磺酸和500mL环己烷加入反应器并加热至90-100℃回流脱水反应6h,反应结束后采用浓度为6%的500mL盐水洗料两次、分液,最终将分液获得的有机层回收环己烷后进行减压蒸馏,在200Pa压强下收集母液温度为125-130℃的馏分,得到乙酰丙酸龙脑烯醇酯,备用;所述乙酰丙酸龙脑烯醇酯的结构式为



[0078] S2、将252g乙酰丙酸龙脑烯醇酯、135g1,4-丁二醇、1.2g甲苯磺酸和250mL甲苯加入反应器并加热至110-120℃,回流脱水反应8h,反应结束后采用浓度为6%的300mL盐水洗

料两次、分液，最终将分液获得的有机层回收甲苯后进行减压蒸馏，在150Pa压强下收集母液温度为140-150℃的馏分，得到藿香香气化合物；所述藿香香气化合物的结构式为



[0079] 制得乙酰丙酸龙脑烯醇酯丁二醇缩酮具有以下NMR光谱特征：

[0080] ^1H NMR (400MHz, CD_3Cl) : 5.38 (m, 1H) , 4.08 (t, 2H) , 3.37 (m, 4H) , 2.25 (m, 2H) , 2.24 (t, 2H) , 1.94 (m, 2H) , 1.87 (m, 1H) , 1.71 (s, 3H) , 1.53 (m, 2H) , 1.46 (m, 7H) , 1.21 (d, 6H) 。

[0081] ^{13}C NMR (100MHz, CD_3Cl) : 172.0, 141.1, 124.3, 95.1, 64.9, 61.2, 61.2, 47.2, 39.1, 37.4, 32.2, 30.6, 27.3, 27.3, 26.1, 21.9, 21.9, 21.5, 17.8。

[0082] 质谱图如图一所示，质谱分析数据如下：

[0083] MS (ESI, m/z) 347.2 ($\text{M}+\text{Na}^+$) ; 高分辨电喷雾电离质谱理论计算数据为 $[\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{NaO}_4]^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 347.2223, 实际测得数值为347.2203。

[0084] 以下为测试部分：

[0085] 1、香气评价：

[0086] 选15位5年以上工作经验的调香师对实施例6中制得藿香香气化合物的香气做出如下评价：15位调香师一致认为该化合物除了呈现出藿香的特征香气外，同时还具有檀香的香气。

[0087] 2、留香测试：

[0088] 取1条闻香试纸，蘸取0.1g藿香香气化合物(乙酰丙酸龙脑烯醇酯丁二醇缩酮)，将试纸放置在闻香架上，由5位调香师每2小时嗅闻一次，当有大于等于2位调香师无法感知闻香试纸的香气时，记录留香时间。

[0089] 留香测试表明，乙酰丙酸龙脑烯醇酯丁二醇缩酮藿香的留香时间为112小时以上，檀香的留香时间为148小时以上。

[0090] 上述实施例为本发明较佳的实现方案，除此之外，本发明还可以其它方式实现，在不脱离本发明构思的前提下任何显而易见的替换均在本发明的保护范围之内。

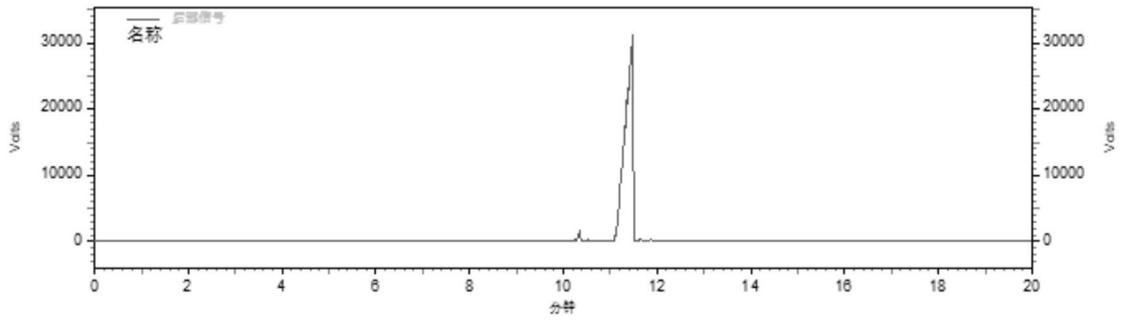


图1