



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102202740 A

(43) 申请公布日 2011. 09. 28

(21) 申请号 200980144113. 6

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所  
11216

(22) 申请日 2009. 11. 03

代理人 刘激扬

(30) 优先权数据

PCT/IB2008/054663 2008. 11. 07 IB

(51) Int. Cl.

A61Q 13/00(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C07C 47/238(2006. 01)

2011. 05. 04

C07C 69/618(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2009/054865 2009. 11. 03

C07C 255/33(2006. 01)

C11B 9/00(2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

W02010/052636 EN 2010. 05. 14

(71) 申请人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦

(72) 发明人 R·莫雷蒂

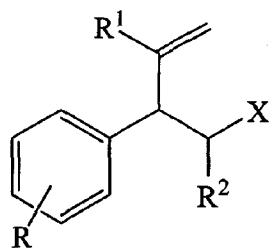
权利要求书 2 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

花香和 / 或茴香型加香成分

(57) 摘要

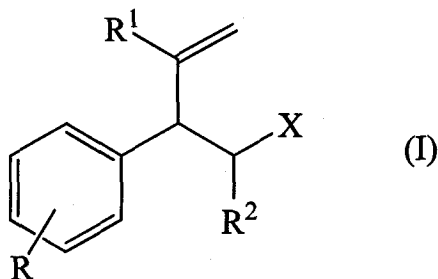
本发明涉及通式 (I) 的化合物作为加香成分的应用, 例如赋予花香和 / 或青草型气味香调,



(I) 其中 R 为苯基

的邻位、间位或对位取代基并且表示氢原子或 C<sub>1-2</sub> 烷基或烷氧基 ;R<sup>1</sup>表示氢原子或甲基或乙基 ;R<sup>2</sup> 表示氢原子或 C<sub>1-3</sub>烷基 ;并且 X 表示 CHO、COOR<sup>3</sup>、CH(OR<sup>4</sup>)<sub>2</sub>或 CN 基团, R<sup>3</sup>为甲基或乙基, 并且 R<sup>4</sup>单独为甲基或乙基, 或所述 R<sup>4</sup>相互连接成为 C<sub>2-5</sub>烷二基 ;并且所述 R、R<sup>1</sup>或 R<sup>2</sup>中的至少一个表示含至少一个碳原子的基团。

1. 通式 (I) 的化合物作为加香成分的应用,



其中 R 是苯基的邻位、间位或对位取代基, 并且表示氢原子或 C<sub>1-2</sub> 烷基或烷氧基;

R<sup>1</sup> 表示氢原子或甲基或乙基;

R<sup>2</sup> 表示氢原子或 C<sub>1-3</sub> 烷基; 并且

X 表示 CHO、COOR<sup>3</sup>、CH(OR<sup>4</sup>)<sub>2</sub> 或 CN 基团, R<sup>3</sup> 为甲基或乙基, 并且 R<sup>4</sup> 单独为甲基或乙基, 或所述 R<sup>4</sup> 相互连接成为 C<sub>2-5</sub> 烷二基; 并且

所述 R、R<sup>1</sup> 或 R<sup>2</sup> 中的至少一个表示含至少一个碳原子的基团。

2. 根据权利要求 1 的应用, 其特征在于所述化合物 (I) 为这样一种化合物, 其中 R 为苯环的邻位、间位或对位取代基, 并且代表氢原子或甲氧基、甲基或乙基;

R<sup>1</sup> 表示甲基或乙基; 并且

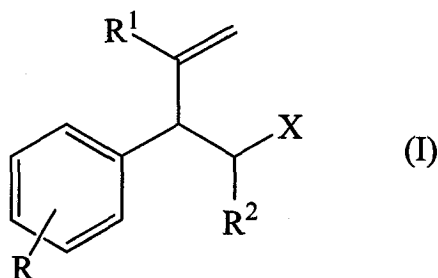
R<sup>2</sup> 表示氢原子或甲基或乙基;

X 表示 CHO、COOR<sup>3</sup> 或 CN 基团, R<sup>3</sup> 为甲基或乙基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的应用, 其特征在于所述化合物 (I) 为其中 X 表示 CHO 基团的化合物。

4. 根据权利要求 1 的应用, 其特征在于所述化合物 (I) 为 2,4-二甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛、4-甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛或 4-甲基-3-苯基-4-戊烯醛。

5. 通式 (I) 的化合物,



其中 R 为苯基的邻位、间位或对位取代基, 表示氢原子或 C<sub>1-2</sub> 烷基或烷氧基;

R<sup>1</sup> 表示氢原子或甲基或乙基;

R<sup>2</sup> 表示氢原子或 C<sub>1-3</sub> 烷基; 并且

X 表示 CHO 或 CN 基团, R<sup>3</sup> 为甲基或乙基, 并且 R<sup>4</sup> 单独为甲基或乙基, 或者, 所述 R<sup>4</sup> 相互连接成为 C<sub>2-5</sub> 烷二基; 并且

所述 R、R<sup>1</sup> 或 R<sup>2</sup> 中的至少一个表示含至少一个碳原子的基团; 条件是排除 4-甲基-3-苯基-4-戊烯醛和 2,4-二甲基-3-苯基-4-戊烯醛。

6. 根据权利要求 5 所述的化合物, 其特征在于所述化合物 (I) 为这样一种化合物, 其中 R 为苯环的邻位、间位或对位取代基并且表示甲基或甲氧基, R<sup>1</sup> 表示甲基或乙基, R<sup>2</sup> 表示氢原子或甲基或乙基, 并且 X 表示 CHO 基团。

7. 根据权利要求5所述的化合物,其特征在于所述化合物(I)为2,4-二甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛、4-甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛或4-甲基-3-苯基-4-戊烯醛。

8. 一种加香组合物,其含有:

- i) 至少一种权利要求1中定义的通式(I)的化合物;
- ii) 至少一种选自香料载体和香料基料的成分;和
- iii) 非强制选择的至少一种香料佐剂。

9. 一种香味制品,含有:

- i) 至少一种权利要求1中定义的通式(I)的化合物;和
- ii) 消费品基料。

10. 根据权利要求9所述的香味制品,其特征在于,消费品基料为固体或液体洗涤剂,织物柔顺剂,香水、古龙水或须后水,香皂,浴盐、沐浴乳、浴油或沐浴露,卫生产品,头发护理产品,香波,身体护理产品,除臭剂或止汗剂,空气清新剂,化妆品制剂,织物清新剂,熨烫水,纸张,擦拭用品或漂白剂。

## 花香和 / 或茴香型加香成分

## 技术领域

[0001] 本发明涉及香料领域,更具体地涉及 3- 苯基 -4- 戊烯醛的  $C_{12} \sim C_{17}$  取代的衍生物。

[0002] 本发明还涉及所述化合物在香料工业中的应用,以及含所述化合物的组合物和制品,以及所述化合物中的一些。

## 背景技术

[0003] 就我们所知,本发明的化合物均没有被描述为加香成分。

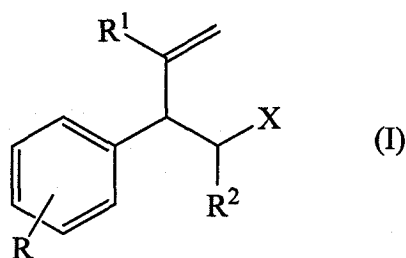
[0004] 在本发明化合物中,仅有 4- 甲基 -3- 苯基 -4- 戊烯醛 (见 K. Maruoka 等的 J. A. C. S, 1994, 116, 4131) 和 2, 4- 二甲基 -3- 苯基 -4- 戊烯醛 (见 S. Gladiali 等的 Chimica e Industria, 1981, 63, 506) 两个为现有技术公知。两种化合物都被描述为单纯的化合物,并且这些文献均没有暗示过所述化合物用作加香成分。

[0005] 就我们所知,在已知的加香成分中,没有一个可被看作是接近结构类似物。

## 发明内容

[0006] 我们现在惊奇地发现通式 (I) 的化合物可被用作加香成分,例如赋予花香和 / 或青草型气味香调:

[0007]



[0008] 其中 R 是苯基的邻位、间位或对位取代基,并且表示氢原子或  $C_{1-2}$  烷基或烷氧基;

[0009]  $R^1$  表示氢原子或甲基或乙基;

[0010]  $R^2$  表示氢原子或  $C_{1-3}$  烷基;并且

[0011] X 表示  $CHO$ 、 $COOR^3$ 、 $CH(OR^4)_2$  或  $CN$  基团,  $R^3$  为甲基或乙基,并且  $R^4$  单独为甲基或乙基,或所述  $R^4$  相互连接成为  $C_{2-5}$  烷二基;并且

[0012] 所述 R、 $R^1$  或  $R^2$  中的至少一个表示含至少一个碳原子的基团。

[0013] 根据本发明的特定实施方式,所述发明的化合物是那些共有 12、13 或 14 个碳原子的化合物,优选为  $C_{13-14}$  化合物。

[0014] 根据本发明的特定实施方式,所述发明的化合物是那些化合物,其中  $R^1$  和  $R^2$  中的一个为甲基,另一个为氢原子或甲基。

[0015] 根据本发明的特定实施方式,所述发明的化合物是那些化合物,其中 R、 $R^1$  或  $R^2$  中

的至少两个代表含至少一个碳原子的基团。

[0016] 根据本发明的特定实施方式,所述化合物(I)是那些化合物,其中R是苯环的邻位、间位或对位取代基,并且表示氢原子或甲氧基、甲基或乙基;

[0017]  $R^1$ 表示甲基或乙基;并且

[0018]  $R^2$ 表示氢原子或甲基或乙基;

[0019] X表示CHO、COOR<sup>3</sup>或CN基团, $R^3$ 为甲基或乙基。

[0020] 根据本发明上述任一实施方式,所述化合物(I)为那些化合物,其中R是苯环的邻位、间位或对位取代基,并且表示甲氧基、甲基或乙基。

[0021] 根据本发明上述任一实施方式,所述化合物(I)为那些R基团为甲基或乙基的化合物。

[0022] 根据本发明上述任一实施方式,所述化合物(I)是那些化合物,其中R基团为对位、间位或邻位取代基,特别是对位或间位取代基,或它们的混合物。根据本发明上述任一实施方式,所述化合物(I)是那些为对位或间位异构体混合物形式的以及对位异构体占所述混合物90% w/w,甚至占至少95%的化合物。

[0023] 根据本发明上述任一实施方式,所述发明的化合物是那些X表示CHO基团的化合物。

[0024] 就我们所知,通式(I)中X为CHO或CN基团的化合物除以上列举的两个化合物之外都是新颖的,并且也是本发明的目的之一。

[0025] 根据本发明的特定实施方式,所述新颖的化合物是那些化合物,其中R是苯环的邻位、间位或对位取代基,特别是对位取代基并且表示甲基或甲氧基, $R^1$ 表示甲基或乙基, $R^2$ 表示氢原子或甲基或乙基,并且X表示CHO基团。

[0026] 还可理解的是,根据上述任一实施方式,所述化合物(I)可为其任一立体异构体或它们的混合物的形式。

[0027] 作为本发明化合物的具体实例,可以列举作为非限定性实例的2,4-二甲苯-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛,其具有醛香、花香(雏菊)、粉质-茴香气味特征,并伴有水果-己烯醛-苹果特征。该化合物还赋予茴香、芳香(罗勒)、马鞭草、青草和恰好的醛香调类型。

[0028] 尽管具有完全不同的化学结构,所述化合物赋予这样一种气味,该气味被认为是在已知加香成分3-(4-甲氧基苯基)-2-甲基丙醛和3-(1,3-苯并二氧杂环戊-5-基)-2-甲基丙醛所赋予的气味之间的气味。但是,与所列的两种已知成分相比,本发明的化合物更加强烈和长效(substantive),并且具有如实施例所示的新嗅觉效果。

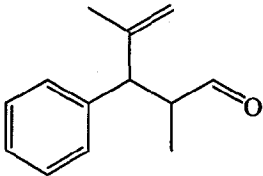
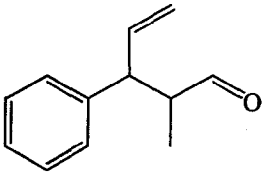
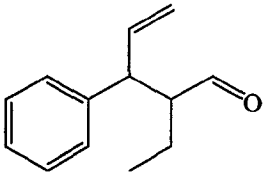
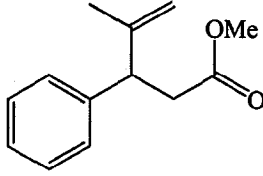
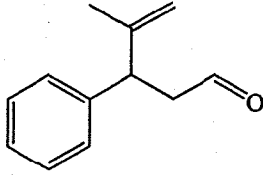
[0029] 该化合物代表了特别受香料商珍视的本发明的实施方式。

[0030] 作为其它例子,可以列举4-甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛,其具备青草、花香和茴香气味。其气味在Trifernal<sup>®</sup>(商标,Firmenich SA:3-苯基丁醛)的气味和2,4,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醛(Arctander N<sup>o</sup> 761)的气味之间,额外具有香芹酮、茴香香调。该发明的化合物具有非常长效的气味。

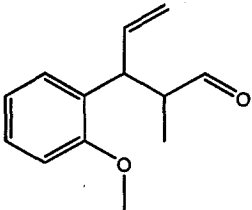
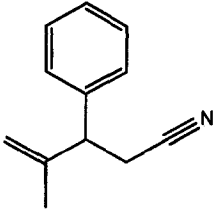
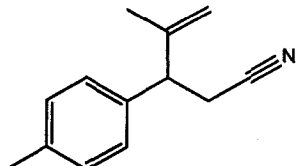
[0031] 作为本发明化合物的其它具体的非限定性实例,可以列举表1中的那些:

[0032] 表1:本发明化合物和它们的气味特性

[0033]

化合物的结构和命名	气味香调
 <p>2,4-二甲基-3-苯基-4-戊烯醛</p>	青草、香芹酮、沉香酯、醛香
 <p>2-甲基-3-苯基-4-戊烯醛</p>	青草、果香和花香
 <p>2-乙基-3-苯基-4-戊烯醛</p>	橙花、青草和玫瑰果香尾调
 <p>4-甲基-3-苯基-4-戊烯酸甲酯</p>	玫瑰、青草
 <p>4-甲基-3-苯基-4-戊烯醛</p>	青草、非常天然的

[0034]

化合物的结构和命名	气味香调
 <p>3-(2-甲氧基苯基)-2-甲基-4-戊烯醛</p>	青草醛香
 <p>4-甲基-3-苯基-4-戊烯腈</p>	青草、腈
 <p>4-甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯腈</p>	青草、腈

[0035] 根据本发明的特定实施方式,通式(I)的化合物为2,4-二甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛或4-甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛、以及4-甲基-3-苯基-4-戊烯醛。

[0036] 由上表可以看出,尽管本发明的确切的香调会根据化合物的实际结构而改变,但是它们的特征是青草和/或花香类型的香调。当R为甲基并且X是CHO基团时,化合物(I)还具备非常受珍视的茴香香调。

[0037] 如上所述,本发明涉及通式(I)的化合物作为加香成分的应用。换句话说,其涉及赋予、增强、改善或改变加香组合或香味制品的气味特性的方法,该方法包含向所述组合或制品添加有效量的至少一种通式(I)的化合物。通过“通式(I)的化合物的应用”在此还可以理解为可被有利地用于香料工业作为活性成分的含化合物(I)的任何组合物的应用。

[0038] 实际上可被有利地用作加香成分的所述组合物也是本发明的目的。

[0039] 因此,本发明的另一目的是一种加香组合物,该组合物包含:

[0040] i) 至少一种如上定义的本发明的化合物作为加香成分;

[0041] ii) 至少一种选自香料载体和香料基料的成分;和

[0042] iii) 非强制选择的至少一种香料佐剂。

[0043] 通过“香料载体”在此表示从香料的观点来看实际上是中性的材料,即不显著改变加香成分的感官特性。所述载体可以是液体或固体。

[0044] 作为液体载体可以列举作为非限制性例子的乳化体系,即溶剂和表面活性剂体

系,或通常用于香料的溶剂。通常用于香料的溶剂的性质和类型的详细描述是无法穷举的。然而,人们可以列举作为非限制性例子的溶剂如一缩二丙二醇、邻苯二甲酸二乙酯、肉豆蔻酸异丙酯、苯甲酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)-1-乙醇或柠檬酸乙酯,它们是最通常使用的。

[0045] 作为固体载体,可以列举作为非限制性例子的吸收胶或聚合物,或还有包封材料。这类材料的例子可以包括成壁和增塑材料,如单糖、二糖或三糖,天然或改性淀粉,水解胶体,纤维素衍生物,聚乙酸乙烯酯,聚乙烯醇,蛋白质或果胶,或另外在工具书如 H. Scherz, *Hydrokolloids: Stabilisatoren, Dickungs- und Gehermittel in Lebensmittel*, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, **Lebensmittelqualität**, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996 中列举的材料。包封是本领域技术人员公知的工艺,并可以通过例如使用如喷雾干燥、附聚或挤出的技术进行;或由包括凝聚和复合凝聚技术的涂料包封组成。

[0046] 通过“香料基料”在此表示包括至少一种加香助成分的组合物。

[0047] 所述加香助成分不是通式 (I) 化合物。另外,“加香助成分”在此表示一种化合物,该化合物用于加香制剂或组合物以赋予一种快感。换言之,要被认为是一种加香物质,这样的助成分必须为本领域技术人员认知能够以积极或令人愉快的方式赋予或改变组合物的气味,而不仅仅是具有气味。

[0048] 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描述,它无论如何都是无法穷举的,本领域技术人员能够在其常识基础上并根据预期的用途或应用和所需的感官效果选择它们。笼统来说,这些加香助成分属于如下多种的化学品类别:醇、内酯、醛、酮、酯、醚、乙酸酯、腈、萜类化合物、含氮或含硫杂环化合物和精油,且所述加香助成分可以为天然或合成来源。无论如何许多这些加香助成分在工具书中列出,例如 S. Arctander 的书 *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, 新泽西, USA, 或它的更近版本,或相似种类的其它作品,以及香料领域丰富的专利文献。还应理解的是所述助成分也可以是已知以受控方式释放各种类型加香化合物的化合物。

[0049] 对于包括香料载体和香料基料两者的组合物,除先前说明的那些以外的其它合适香料载体也可以是醇、水/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。

[0050] 通过“香料佐剂”在此表示能够赋予额外增加的益处如颜色、特定耐光性、化学稳定性等的成分。通常用于加香基料的佐剂的性质和类型的详细描述是无法穷举的,但必须提及的是所述成分是本领域技术人员公知的。

[0051] 除了包含至少一种通式 (I) 的化合物、至少一种香料载体、至少一种香料基料和非强制选择的至少一种香料佐剂的加香组合物之外,由至少一种通式 (I) 的化合物和至少一种香料载体组成的本发明组合物也代表本发明的特定实施方案。

[0052] 在此有用地提及在以上提及的组合物中含有多于一种通式 (I) 的化合物的可能性是重要的,这是由于它使得香水调配者能够制备拥有本发明各种化合物的气味香调的调和物、香水,从而产生用于他们工作的新工具。

[0053] 优选地,任何由化学合成直接得到的混合物(例如未经足够纯化的,其中本发明的化合物作为起始、中间或最终产物)都不能认为是根据本发明的加香组合物。



[0054] 另外,本发明的化合物也可以有利地用于所有现代香料领域积极地赋予或改变向其中加入所述化合物(I)的消费品的气味。因此,包含如下物质的香味制品也是本发明的目的:

[0055] i) 至少一种如上定义的通式(I)的化合物或本发明的加香组合物作为加香成分;和

[0056] ii) 消费品基料。

[0057] 为清楚起见,必须提及的是“消费品基料”在此表示与加香成分相容的消费品。换言之,根据本发明的香味制品包含功能配制剂,以及非强制选择的对应于消费品(如洗涤剂或空气清新剂)的额外的有益试剂,和嗅觉有效量的至少一种本发明化合物。

[0058] 消费品的组分的性质和类型在此不保证更详细的描述,它无论如何都是无法穷举的,本领域技术人员能够在其常识的基础上并根据所述产品的种类和所需效果选择它们。

[0059] 合适消费品基料的例子包括固体或液体洗涤剂和织物柔软剂以及香料业中通常的所有其它制品,即香水、古龙水或须后水,香皂,浴盐、沐浴乳、浴油或沐浴露,卫生产品或头发护理产品如香波,身体护理产品,除臭剂或止汗剂,空气清新剂以及化妆品制剂。作为洗涤剂,预期的应用如用于洗涤或清洁各种表面的洗涤剂组合物或清洁产品,例如用于纺织品、盘子或硬表面处理,无论其想用于家庭或工业应用。其它香味制品是织物柔顺剂、织物清新剂、熨烫水、纸张、擦拭用品或漂白剂。

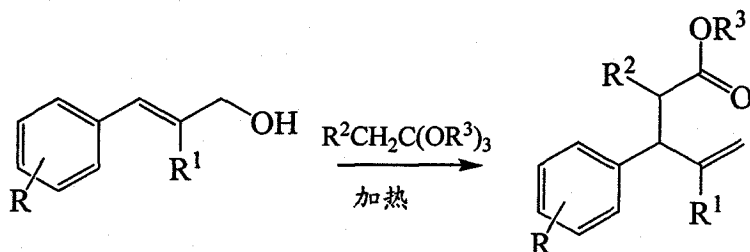
[0060] 一些上述消费品基料可能代表了本发明化合物的侵蚀性介质,使得可能必须通过例如包封来保护本发明化合物以避免引起过早分解。

[0061] 可以将本发明的化合物加入到各种上述制品或组合物的比例在宽的数值范围内变化。当本发明的化合物与通常用于本领域的加香助成分、溶剂或添加剂混合时,这些数值取决于要加香制品的性质以及所需的感官效果以及在给定基料中助成分的性质。

[0062] 例如,在加香组合物的情况下,本发明化合物典型的浓度基于将它们加入其中的组合物重量,是约0.001%~10%重量或甚至更多。当将这些化合物加入香味制品时,相对于制品重量的百分数,可以使用低于这些的浓度,如约0.01%~1%重量。

[0063] 本发明的化合物可以根据包括制备本发明酯的制备的方法来制备,该酯可通过还原被转化成为醇,并且最终将所述醇氧化成为本发明的醛。使用现有技术已知的标准方法将所述醛随后转化为本发明的缩醛或氰化物。酯本身可在Claisen重排条件下通过将合适的原酸酯和合适的烯丙基苄醇反应来制备,其制备路线如下:

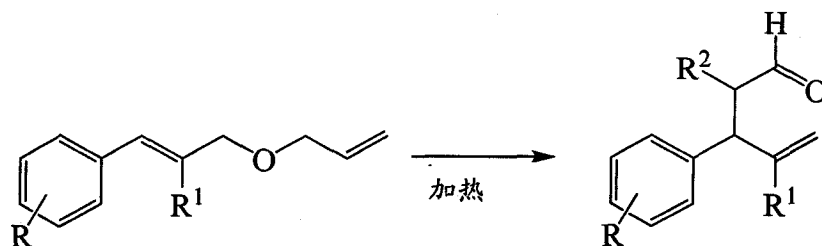
[0064]



[0065] 使用该工艺,本发明的醇和酯同样是制备通式(I)的醛和氰化物的有价值的中间体。

[0066] 或者,本发明的化合物可以通过含如下关键步骤的方法来获得:

[0067]



[0068] 然后,可使用标准方法将醛转化为期望的本发明化合物。

[0069] 所有所述工艺的实例在如下的实施例中给出。

### 具体实施方式

#### [0070] 实施例

[0071] 现在将通过如下实施例进一步详细地描述本发明,其中缩写具有本领域的通常含义,温度以摄氏度(°C)表示,NMR光谱数据在 $\text{CDCl}_3$ (如果不另外说明)中采用360或400MHz仪器对 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$ 进行记录,化学位移 $\delta$ 以TMS为标准以ppm表示,以Hz表达偶合常数J。

#### [0072] 实施例 1

##### [0073] 通式(I)的化合物的合成

[0074] 1-[(1E)-3-(烯丙氧基)-2-甲基-1-丙烯基]-4-甲基苯

[0075] 在氮气氛围中,室温下将固体叔丁酸钾(47g,0.411mol)分批添加到E-3-(4-甲基苯基)-2-甲基-2-丙烯-1-醇(68.05g,0.420mol)的干燥THF(800ml)溶液中(放热到30°C)。在室温下1小时后,将反应物冷却到5°C并且逐滴添加四丁基碘化铵(7.9g,0.021mol),随后是烯丙基溴(102.65g,0.840mol)。将反应物加热至室温过夜,并倒入水(800ml)中。将反应物用乙酸乙酯提取两次。每个有机相用水和盐水洗涤。合并后的提取物在固体无水硫酸钠上干燥。将固体滤出,用二乙醚洗涤并且在真空下除去溶剂。将产物在真空下通过20cm Widmer分馏柱蒸馏进行纯化。得到79g期望产物(收率=93%)。

B. P. = 82°C /0.001mbar

[0076]  $^{13}\text{C}$ -NMR:136.07(s),134.91(d),134.66(s),134.38(s),128.82(d),126.89(d),116.90(t),76.39(t),70.78(t),21.14(q),15.51(q)。

[0077]  $^1\text{H}$ -NMR:7.15(m,4H),6.47(s,1H),6.00-5.90(m,1H),5.30(m,1H),5.18(m,1H),4.00(m,4H),2.32(s,3H),1.88(s,3H)。

##### [0078] 2,4-二甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛

[0079] 在置于165~170°C油浴中的高压釜中将1-[(1E)-3-(烯丙氧基)-2-甲基-1-丙烯基]-4-甲基苯(72.7g,0.359mol)、 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1.1g)、BHT(50mg)和苯(250ml)一起加热24小时。在冷却到室温后在真空下将苯蒸发,并且将剩余物在硅胶上进行柱层析(洗脱液:庚烷/乙酸乙酯25:1~4:1),随后在真空下通过20cm Widmer分馏柱进行蒸馏。得到21.3g作为非对映异构体的40:60混合物的期望产物(收率=29%)。B. P. = 95°C /0.001mbar

[0080]  $^{13}\text{C}$ -NMR:204.49(s),204.39(s),146.40(s),144.99(s),137.33(s),137.03(s),136.47(s),129.26(d),129.21(d),128.25(d),128.04(d),112.57(t),111.72(t),54.70(d),54.00(d),48.44(d),47.06(d),22.00(q),21.01(q),20.97(q),19.64(q),

13. 38(q), 13. 34(q)。

[0081]  $^1\text{H-NMR}$ : 9. 62(d,  $J = 2. 5, 0. 4\text{H}$ ), 9. 42(d,  $J = 2. 5, 0. 6\text{H}$ ), 7. 12-7. 05(m, 4H), 4. 97-4. 82(m, 2H), 3. 42(d,  $J = 11. 5, 0. 6\text{H}$ ), 3. 32(d,  $J = 11. 5, 0. 4\text{H}$ ), 3. 04-2. 88(m, 1H), 2. 34(s, 1. 2H), 2. 28(s, 1. 8H), 1. 63(s, 1. 2H), 1. 47(s, 1. 8H), 1. 09(d,  $J = 7, 1. 8\text{H}$ ), 0. 87(d, 1. 2H)。

[0082] 4- 甲基 -3-(4- 甲基苯基)-4- 戊烯醛

[0083] 在氮气氛围中, 155 ~ 160°C (浴温) 下将 (3E)-(4- 甲基苯基)-2- 甲基 -2- 丙烯 -1- 醇 (17. 33g, 0. 102mol)、三 (乙二醇) 二乙烯基醚 (Aldrich 98%, 20. 5g, 0. 102mol) 和乙酸汞 (II) (1g, 0. 003mol) 一起加热 3 小时。在冷却至室温后, 将反应物用庚烷稀释, 用水洗涤 (3 次)。每种含水相用庚烷再提取。合并的提取物在固体无水硫酸钠上干燥。将固体滤出, 用庚烷清洗并在真空下除去溶剂。将粗产物通过硅胶柱层析 (洗脱液: 庚烷 / 乙酸乙酯 11 : 1) 和随后的球对球蒸馏 (81°C / 0. 002mbar) 进行纯化。获得 8. 71g 期望的产物 (收率 = 43%)。

[0084]  $^{13}\text{C-NMR}$ : 201. 61(d), 146. 48(s), 138. 67(s), 136. 39(s), 129. 31(d), 127. 53(d), 111. 03(t), 47. 60(t), 46. 28(d), 21. 48(q), 20. 99(q)。

[0085]  $^1\text{H-NMR}$ : 9. 68(t,  $J = 2. 5, 1\text{H}$ ), 7. 12(s, 4H), 4. 90(broad s, 1H), 4. 86(broads, 1H), 3. 80(t,  $J = 7. 5, 1\text{H}$ ), 2. 93-2. 73(m, 2H), 2. 32(s, 3H), 1. 62(s, 3H)。

[0086] 4- 甲基 -3- 苯基 -4- 戊烯酸甲酯

[0087] 在 145°C 的浴中, 在丙酸 (0. 3ml) 的存在下将 3- 苯基 -2- 甲基 -2- 丙烯 -1- 醇 (50g, 0. 32mol) 和原乙酸三甲酯 (263g, 2. 2mol) 一起加热 6 小时, 蒸馏在反应过程中形成的甲醇。在真空下除去剩余的甲醇和过量的原酸酯后, 将产物通过 20cm Widmer 分馏柱蒸馏进行纯化。得到 80g 期望的产物 (收率 = 78%)。B. P. = 55°C / 0. 001mbar

[0088]  $^{13}\text{C-NMR}$ : 172. 56(s), 146. 67(s), 141. 99(s), 128. 46(d), 127. 65(d), 126. 71(d), 110. 46(t), 51. 56(q), 48. 52(t), 39. 10(t), 21. 63(q)。

[0089]  $^1\text{H-NMR}$ : 7. 30-7. 15(m, 5H), 4. 91(broad s, 1H), 4. 88(broad s, 1H), 3. 80(t,  $J = 7. 5, 1\text{H}$ ), 3. 58(s, 3H), 2. 87(dd,  $J_1 = 9, J_2 = 15, 1\text{H}$ ), 2. 70(dd,  $J_1 = 9, J_2 = 15, 1\text{H}$ ), 1. 61(s, 3H)。

[0090] 4- 甲基 -3- 苯基 -4- 戊烯 -1- 醇

[0091] 在氮气氛围中, 在 0°C 下将 4- 甲基 -3- 苯基 -4- 戊烯酸甲酯 (258. 3g, 1. 251mol) 逐滴添加到氢化锂铝 (25g, 0. 625mol) 的干燥 THF (1 升) 溶液中。30 分钟后, 除去冷却浴, 使反应物到达室温。24 小时后, 添加更多的 THF (1 升), 并将反应物冷却到 0°C, 依次用水 (25ml)、5% 氢氧化钠水溶液 (75ml) 和水 (25ml) 进行处理。将反应物在室温下搅拌 30 分钟。添加无水硫酸钠 (100g) 并持续搅拌 5 分钟。将固体滤出, 用二乙醚清洗, 在真空下将滤液蒸发。将产物通过 20cm Widmer 分馏柱的蒸馏进行纯化。得到 214g 期望的产物 (收率 = 97%)。

[0092]  $^{13}\text{C-NMR}$ : 147. 77(s), 142. 99(s), 128. 35(d), 127. 81(d), 126. 38(d), 110. 50(t), 61. 16(t), 48. 96(d), 35. 71(t), 20. 99(q)。

[0093]  $^1\text{H-NMR}$ : 7. 35-7. 15(m, 5H), 4. 93(broad s, 1H), 4. 84(broad s, 1H), 3. 62-3. 50(m, 2H), 3. 38(t,  $J = 7. 5, 1\text{H}$ ), 2. 15-2. 07(m, 1H), 1. 98-1. 90(m, 1H), 1. 78(broad t, 1H),

1. 55(s, 3H)。

[0094] 4-甲基-3-苯基-4-戊烯醛

[0095] 在氮气氛围中将固体氯铬酸吡啶鎓盐 (110.24g, 0.5mol) 分批添加到预冷却 (-10°C) 的 4-甲基-3-苯基-4-戊烯-1-醇 (70g, 0.418mol) 和无水乙酸钠 (41.5g, 0.5mol) 于干燥二氯甲烷 (400ml) 的混合物中, 将反应物加热到室温。4 小时后, 将二乙醚 (1 升) 添加到反应物中。在搅拌 30 分钟后, 将反应物通过硅胶过滤, 并用二乙醚清洗。在真空下除去溶剂, 并将剩余物通过硅胶柱层析 (洗脱液: 庚烷 / 乙酸乙酯 25 : 1 ~ 5 : 1) 和随后的 20cm Widmer 分馏柱蒸馏进行纯化。得到 24g (收率 = 33%) 期望的产物。B. P. = 50°C / 0.001mbar。

[0096] <sup>13</sup>C-NMR : 201.44(d), 146.28(s), 141.71(s), 128.62(d), 127.67(d), 126.84(d), 111.22(t), 47.55(t), 46.63(d), 21.53(q)。

[0097] <sup>1</sup>H-NMR : 9.68(t, J = 2.5, 1H), 7.32-7.25(m, 2H), 7.24-7.17(m, 3H), 4.93(broad s, 1H), 4.89(broad s, 1H), 3.85(t, J = 7.5, 1H), 2.93(m, 1H), 2.80(m, 1H), 1.61(s, 3H)。

[0098] (1E)-[3-(烯丙氧基)-2-甲基-1-丙烯基]苯

[0099] 在氮气氛围中, 在室温下将固体叔丁酸钾 (110g, 0.960mol) 分批 (1 小时) 添加到反式-2-甲基-3-苯基-2-丙烯-1-醇 (100g, 0.950mol) 的干燥 THF (1 升) 溶液中。室温下 1 小时后, 将反应物冷却到 5°C, 并逐滴添加四丁基碘化铵 (12.1g, 0.032mol), 随后是烯丙基氯 (100g, 1.280mol)。将反应物加热到室温过夜, 并将其倒入水 (2 升) 中。用乙酸乙酯提取反应物两次。每个有机相用水和盐水洗涤。合并的提取物在固体无水硫酸钠上干燥。滤出固体, 用二乙醚清洗, 并在真空下除去溶剂。将产物通过 20cm Widmer 分馏柱蒸馏进行纯化。得到 120.5g 期望的化合物 (97% 纯, 0.620mol, 97%)。B. P. = 70°C / 0.067mbar

[0100] <sup>13</sup>C-NMR : 137.56(s), 135.14(s), 134.86(d), 128.90(d), 128.09(d), 126.84(d), 126.42(d), 116.93(t), 76.21(t), 70.84(t), 15.47(q)。

[0101] <sup>1</sup>H-NMR : 7.32-7.15(m, 5H), 6.52(s, 1H), 6.02-5.90(m, 1H), 5.30(m, 1H), 5.20(m, 1H), 4.02-3.98(m, 4H), 1.89(s, 3H)。

[0102] 2,4-二甲基-3-苯基-4-戊烯醛

[0103] 在 190°C 的油浴中的高压釜中将 (1E)-[3-(烯丙氧基)-2-甲基-1-丙烯基]苯 (107.79g, 0.571mol)、[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (3.13g)、BHT (1g) 和苯 (500ml) 一起加热 4 小时。在冷却到室温后, 将溶剂蒸发, 并且剩余物通过 20cm Widmer 分馏柱蒸馏得到 85.9g 作为非对映异构体的 3 : 1 混合物的期望化合物 (0.457mol, 80%)。B. P. = 95°C / 0.032mbar

[0104] <sup>13</sup>C-NMR (主非对映异构体) : 204.30(d), 146.20(s), 140.09(s), 128.52(d), 128.17(d), 126.90(d), 111.88(t), 54.34(d), 48.42(d), 22.06(q), 13.39(q)。

[0105] <sup>1</sup>H-NMR : 9.62(d, J = 2.5, 0.75H), 9.42(d, J = 2.5, 0.25H), 7.32-7.15(m, 5H), 4.98-4.87(m, 2H), 3.48(d, J = 11.5, 0.25H), 3.37(d, J = 11.5, 0.75H), 3.08-2.90(m, 1H), 1.62(s, 2.25H), 1.57(s, 0.75H), 1.12(d, J = 7, 0.75H), 0.87(d, J = 7, 2.25H)。

[0106] (1E)-3-(2'-丁烯氧基)-1-苯基-1-丙烯

[0107] 在氮气氛围中, 在 5°C 下将氢化钠 (60%, 于矿物油中, 40g, 1mol) 分批添加到肉桂醇 (103g, 0.75mol) 的干燥 THF (1 升) 溶液中。将反应物加热到室温然后回流。30 分钟后, 在 1 小时期间添加四丁基碘化铵 (10g, 0.027mol), 随后为巴豆基氯 (100g, 1.10mol)。使反

应物到达室温过夜,随后将其倒入水中。将有机相用水(3次)和盐水洗涤。每个含水相用庚烷再提取。合并的提取物在固体无水硫酸钠上干燥。将固体滤出,用庚烷洗涤并且在真空中除去溶剂。将产物通过 20cm Widmer 分馏柱的蒸馏进行纯化。得到 129.9g 作为 E/Z 异构体的 4 : 1 混合物的(巴豆基双取代的双键)混合物的期望化合物(0.69mol,92%)。B. P. = 87°C /0.001mbar。

[0108]  $^{13}\text{C}$ -NMR(E, E- 异构体):136.80(s),132.27(d),129.67(d),128.51(d),127.59(d),127.53(d),126.46(d),126.24(d),70.89(t),70.48(t),17.79(q)。

[0109]  $^1\text{H}$ -NMR:7.37(m,2H),7.30(m,2H),7.22(m,1H),6.60(m,1H),6.32-6.24(m,1H),5.28-5.07(m,2H),4.12(m,2H),3.93(m,2H),1.75-1.65(m,3H)。

[0110] 2-乙基-3-苯基-4-戊烯醛

[0111] 在氩气氛围中,在假枯烯(100ml)中将(1E)-3-(2'-丁烯氧基)-1-苯基-1-丙烯(95g,0.505mol)、 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0.5g)和 BHT(0.5g)回流 1 小时。冷却到室温后,将溶剂在真空下(40°C /5mbar)蒸馏,并将化合物通过硅胶柱层析(洗脱液:庚烷/乙酸乙酯 50 : 1 ~ 10 : 1)和随后的球对球蒸馏(98°C /1mbar)进行纯化。得到 11.4g 作为非对映异构体的 1 : 1 混合物的期望产物(0.060mol,12%)。

[0112]  $^{13}\text{C}$ -NMR:204.69(d),204.27(d),141.26(s),141.07(s),139.12(d),138.70(d),128.78(d),128.01(d),127.89(d),126.85(d),116.56(t),116.24(t),57.63(d),57.43(d),50.63(d),50.38(d),20.80(t),20.60(t),11.48(q),11.39(q)。

[0113]  $^1\text{H}$ -NMR:9.59(d, J = 2.5,0.5H),9.44(d, J = 2.5,0.5H),7.35-7.10(m,5H),6.00-5.88(m,1H),5.15-5.05(m,2H),3.55(q, J = 7,1H),2.68-2.55(m,1H),1.75-1.30(m,2H),0.90(t, J = 7,1.5H),0.80(t, J = 7,1.5H)。

[0114] (E)-3-烯丙氧基-1-苯基-1-丙烯

[0115] 在氮气氛围中,在 5°C 下将氢化钠(60%,于矿物油中,26g,0.60mol)分批添加到肉桂醇(40g,0.29mol)的干燥 THF(600ml)溶液中。将反应物加热到室温然后回流。30 分钟后,在 1 小时期间添加四丁基碘化铵(4g,0.011mol),随后是烯丙基氯(45.6g,0.60mol)。使反应物到达室温过夜,随后将其倒入水中。将有机相用水(3次)和盐水洗涤,每个含水相用庚烷再提取。合并的提取物在固体无水硫酸钠上干燥,将固体滤出,用庚烷清洗,并在真空下除去溶剂,将产物通过球对球蒸馏(80°C /0.062mbar)进行纯化。得到 50g 期望的化合物(0.287mol,99%)。

[0116]  $^{13}\text{C}$ -NMR:136.84(s),134.86(d),132.42(d),128.57(d),127.67(d),126.53(d),126.14(d),116.97(t),71.14(t),70.74(t)。

[0117]  $^1\text{H}$ -NMR:7.36(m,2H),7.28(m,2H),7.20(m,1H),6.60(d, J = 16,1H),6.28(td, Jt = 7, Jd = 16,1H),5.98-5.88(m,1H),5.28(m,1H),5.18(m,1H),4.12(d, J = 7,2H),4.00(m,2H)。

[0118] 2-甲基-3-苯基-4-戊烯醛

[0119] 在氩气氛围中,在假枯烯(100ml)中将(E)-3-烯丙氧基-1-苯基-1-丙烯(48.9g,0.28mol)和  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0.036g)一起回流 1 小时。冷却到室温后,在真空下将溶剂蒸馏(40°C /5mbar)出去,将化合物通过球对球蒸馏(80°C /0.012mbar)进行纯化。得到 40g 的作为非对映异构体的 2 : 3 混合物的期望产物(0.23mol,82%)。

[0120]  $^{13}\text{C}$ -NMR :204.41(d), 204.07(d), 141.41(s), 140.86(s), 139.07(d), 138.11(d), 128.78(d), 128.72(d), 128.35(d), 128.08(d), 127.82(d), 126.82(d), 116.85(t), 116.30(t), 51.45(d), 51.42(d), 50.47(d), 50.37(d), 12.51(q), 11.91(q)。

[0121]  $^1\text{H}$ -NMR :9.68(d,  $J = 2.5, 0.4\text{H}$ ), 9.53(d,  $J = 2.5, 0.6\text{H}$ ), 7.32-7.15(m, 5H), 6.06-5.91(m, 1H), 5.15-5.06(m, 2H), 3.58(t,  $J = 7, 0.6\text{H}$ ), 3.52(t,  $J = 7, 0.4\text{H}$ ), 2.83-2.73(m, 1H), 1.10(d,  $J = 7, 1.2\text{H}$ ), 0.90(d,  $J = 7, 0.8\text{H}$ )。

[0122] (1E)-1-[3-(烯丙氧基)-1-丙烯基]-2-甲氧基苯

[0123] 使用下述试剂,如(1E)-3-(2'-丁烯氧基)-1-苯基-1-丙烯所述进行制备:

[0124] 邻甲氧基肉桂醇(39g;0.23mol)

[0125] 氢氧化钠(55%,于矿物油中;20g;0.48mol),

[0126] 获得35.35g期望的化合物(35.35g;0.173mol;74%)。

[0127] B. p. = 121°C /0.058mbar

[0128]  $^{13}\text{C}$ -NMR :156.75(s);134.89(d);128.71(d);127.54(d);127.00(d);126.66(d);125.74(s);120.62(d);116.99(t);110.81(d);71.28(t);70.98(t);55.39(q)

[0129]  $^1\text{H}$ -NMR :7.43(m, 1H);7.20(m, 1H);6.95-6.82(m, 3H);6.30(m, 1H);5.94(m, 1H);5.30(m, 1H);5.18(m, 1H);4.15(m, 2H);4.02(m, 2H);3.82(s, 3H)

[0130] 3-(2-甲氧基苯基)-2-甲基-4-戊烯醛

[0131] 使用下述试剂,如化合物2,4-二甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛所述进行制备:

[0132] (1E)-1-[3-(烯丙氧基)-1-丙烯基]-2-甲氧基苯(35.35g;0.173mol)

[0133]  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.02g)

[0134] 假枯烯(72ml)

[0135] 得到32.1g的作为非对映异构体的1:1混合物的期望化合物(0.157mol;收率=91%)。

[0136] B. p. = 88°C /0.7mbar

[0137]  $^{13}\text{C}$ -NMR :204.97(s);204.59(s);156.98(s);156.50(s);138.58(d);137.51(d);129.68(s);129.02(s);128.99(d);128.74(d);127.86(d);127.84(d);120.77(d);120.72(d);116.83(t);116.26(t);110.82(d);55.27(q);49.43(d);49.40(d);45.13(d);44.87(d);12.01(q);11.80(q)

[0138]  $^1\text{H}$ -NMR :9.68(d,  $J = 3.5\text{Hz}, 0.5\text{H}$ );9.50(d,  $J = 7\text{Hz}, 0.5\text{H}$ );7.23-7.10(m, 2H);6.93-6.82(m, 2H);6.13-6.00(m, 1H);5.15-5.08(m, 2H);4.02-3.94(m, 1H);3.84(s, 1.5H);3.82(s, 1.5H);2.92-2.80(m, 1H);1.08(d,  $J = 7\text{Hz}, 1.5\text{H}$ );0.88(d,  $J = 7\text{Hz}, 1.5\text{H}$ )

[0139] 4-甲基-3-苯基-4-戊烯腈

[0140] 在氮气氛围中将4-甲基-3-苯基-4-戊烯醛(15.27g;0.077mol)和盐酸羟胺(8.1g;0.116mol)在95%乙醇(125ml)中一起加热回流3小时。在旋转蒸发器中除去乙醇,并将剩余物用正庚烷和水(每种100ml)分开。含水相用正庚烷(100ml)再提取。每个有机相用5% HCl水溶液、水、饱和 $\text{NaHCO}_3$ 水溶液和盐水(各100ml)洗涤。合并的提取物在无水硫酸钠上干燥。将产物通过硅胶柱层析(洗脱液:庚烷/乙酸乙酯10:1~5:1)和随后的球对球蒸馏进行纯化。得到4.9g期望的产物(0.0285mol;收率=37%)。

[0141] B. p. = 71°C /0.001mbar

[0142]  $^{13}\text{C}$ -NMR :144.41(s) ;139.81(s) ;128.83(d) ;127.57(d) ;127.47(d) ;118.57(s) ;111.92(t) ;48.60(d) ;22.63(t) ;21.49(q)

[0143]  $^1\text{H}$ -NMR :7.36-7.18(m,5H) ;5.03(b. s, 1H) ;4.96(b. s, 1H) ;3.58(t, J = 7Hz, 1H) ;2.75(m, 2H) ;1.62(s, 3H)

[0144] 4-甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯腈

[0145] 使用下述试剂,与4-甲基-3-苯基-4-戊烯腈步骤相同:

[0146] 4-甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛 (8.3g ;0.044mol)

[0147] 盐酸羟胺 (4.6g ;0.066mol)

[0148] 得到 5.05g 期望的产物 (0.027mol ;收率 = 62%)。

[0149] B. p. = 80°C /0.001mbar

[0150]  $^{13}\text{C}$ -NMR :144.62(s) ;137.19(s) ;136.82(s) ;129.50(d) ;127.33(d) ;118.66(s) ;111.70(t) ;48.25(d) ;22.71(t) ;21.48(q) ;21.03(q)

[0151]  $^1\text{H}$ -NMR :7.16-7.08(m,4H) ;5.02(b. s, 1H) ;4.95(b. s, 1H) ;3.55(t, J = 7Hz, 1H) ;2.73(m, 2H) ;2.32(s, 3H) ;1.62(s, 3H)

[0152] 实施例 2

[0153] 加香组合物的制备

[0154] 通过混合下述成分制备麝香-草本类型的男士用古龙水:

[0155]

<u>成分</u>	<u>重量份</u>
乙酸甲酯	50
10%* 乙酸顺-3-己烯酯	20
乙酸香茅酯	20
乙酸里哪酯	350
10%* 乙酸异丁香酚酯	40
16-十六内酯	10
10%* 氨基酸甲酯	40
Cetalox <sup>® 1)</sup>	10
10%* 顺-3-己烯醇	20
10%* 柠檬醛	30
香豆素	10
10%* $\alpha$ 突厥酮	20
二氢月桂烯醇	400
10%* $\beta$ 突厥酮	20
海风醛 <sup>2)</sup>	25
70%** Galaxolide <sup>® 3)</sup>	600
天竺葵精油	5
Hedione <sup>® 4)</sup> HC	160
Helvetolide <sup>® 5)</sup>	80
Iso E Super <sup>® 6)</sup>	200
薰衣草精油	50
Lilial <sup>® 7)</sup>	200
10%* 甲基萘酮	20

[0156]



菟麻苔藓(Mousse Cristal)	40
Romandolide <sup>® 8)</sup>	500
水杨酸戊酯	60
水杨酸苜酯	100
水杨酸顺-3-己烯酯	200
Tonalide <sup>® 9)</sup>	200
10%* 2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛	<u>20</u>
	3500

[0157] \* 于一缩二丙二醇中

[0158] \*\* 于肉豆蔻酸异丙酯中

[0159] 1) 8,12-环氧-13,14,15,16-去四甲基赖百当;来源:Firmenich SA,瑞士,日内瓦

[0160] 2) 3-(4/2-乙基苯基)-2,2-二甲基丙醛;来源:International Flavors & Fragrances,美国

[0161] 3) 1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,6,7,8,8-六甲基-环戊并-g-2-苯并吡喃;来源:International Flavors & Fragrances,美国

[0162] 4) 顺-二氢茉莉酮酸甲酯;来源:Firmenich SA,瑞士,日内瓦

[0163] 5) 丙酸(1S,1' R)-2-[1-(3',3'-二甲基-1'-环己基)乙氧基]-2-甲基丙酯;来源:Firmenich SA,瑞士,日内瓦

[0164] 6) 1-(八氢-2,3,8,8-四甲基-2-萘基)-1-乙酮;来源:International Flavors & Fragrances,美国

[0165] 7) 3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛;来源:Givaudan SA,瑞士,日内瓦

[0166] 8) 丙酸(1S,1' R)-[1-(3',3'-二甲基-1'-环己基)乙氧羰基]甲酯;来源:Firmenich SA,瑞士,日内瓦

[0167] 9) (5,6,7,8-四氢-3,5,5,6,8,8-六甲基-2-萘基)-1-乙酮;来源:Givaudan SA,瑞士,日内瓦

[0168] 将 200 重量份的 2,4-二甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛添加到上述古龙水中,通过提供罗勒感而赋予该古龙水以茴香内涵和增强的草本特征。

[0169] 实施例 3

[0170] 加香组合物的制备

[0171] 通过混合下述成分来制备花香-水型古龙水:

[0172]

<u>成分</u>	<u>重量份</u>
10%* 苯乙醛	20
16-十六内酯	40
二氢 $\beta$ 紫罗兰酮	350
7-甲基-2H,4H-1,5-苯并二氧杂环庚-3-酮	80
香茅醇	300
(环己氧基)乙酸烯丙酯	20
癸醛	20
Dimetol <sup>® 1)</sup>	20
10%* 乙基香兰素	100
丁子香酚	80
Exaltolide <sup>® 2)</sup>	360
70%** Galaxolide <sup>® 3)</sup>	2200
Hedione <sup>® 4)</sup>	1000
10%* 吡啶	150
$\beta$ 紫罗兰酮	20
Iso E Super <sup>® 5)</sup>	1300
Lilial <sup>® 6)</sup>	1150
里哪醇	270
Lyrall <sup>® 7)</sup>	250
10%* 2,6-二甲基-5-庚醛	50
Paradisone <sup>® 8)</sup>	100
苯乙醇	70
10%* 2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛	<u>50</u>
	8000

[0173]

[0174] \* 于一缩二丙二醇中

[0175] \*\* 于肉豆蔻酸异丙酯中

[0176] 1) 2,6-二甲基-2-庚醇;来源:Givaudan SA,瑞士,日内瓦

[0177] 2) 环十五内酯;来源:Firmenich SA,瑞士,日内瓦

[0178] 3) 1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,6,7,8,8-六甲基-环戊并-g-2-苯并吡喃;来源:International Flavors & Fragrances,美国

[0179] 4) 二氢茉莉酮酸甲酯;来源:Firmenich SA,瑞士,日内瓦

[0180] 5) 1-(八氢-2,3,8,8-四甲基-2-萘基)-1-乙酮;来源:International Flavors & Fragrances,美国

[0181] 6) 3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛;来源:Givaudan SA,瑞士,日内瓦

[0182] 7) 4/3-(4-羟基-4-甲基苯基)-3-环己烯-1-甲醛;来源:International Flavors & Fragrances,美国

[0183] 8) (1R)-顺-3-氧-2-戊基-1-环戊烷乙酸(+)-甲酯;来源:Givaudan SA,瑞士,日内瓦

[0184] 将 300 重量份的 2,4-二甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛添加到上述古龙水中,赋予该古龙水以含果香-苹果香调的美好的粉质-茴香特征。

[0185] 实施例 4

[0186] 加香组合物的制备

[0187] 通过混合下述成分制备用于织物柔顺剂的加香组合物:

[0188]

<u>成分</u>	<u>重量份</u>
乙酸苜酯	150
乙酸甲酯	50
茴香醛	80
10%* C 12 醛	40
10%* C 8 醛	20
己基肉桂醛	150
10%* MNA 醛	30
氨基酸甲酯	40
10%* 2-甲基戊酸乙酯	40
$\gamma$ 十一烷酸内酯	50
二苯甲酮	10
Cetalox <sup>® 1)</sup>	40
柠檬精油	50
香茅醇	150
4-环己基-2-甲基-2-丁醇	220
丙酸三环癸烯酯	100
香豆素	150
3-(4-异丙基苯基)-2-甲基丙醛	20
$\alpha$ 突厥酮	10
(1'R,E)-2-乙基-4-(2',2',3'-三甲基-3'- 环戊烯-1'-基)-2-丁烯-1-醇 <sup>2)</sup>	50
二氢月桂烯醇	120
乙基香兰素	20
Habanolide <sup>® 3)</sup>	100
天芥菜精	50

[0189]

Iralia <sup>® 4)</sup> Total	120
Lilial <sup>® 5)</sup>	200
甲基丁酸异丙酯	10
甲基萘酮	30
10%* 蓖麻苔藓	60
$\delta$ 麝香烯酮 6 <sup>5)</sup>	20
Hedione <sup>® 7)</sup>	250
10%* $\alpha$ Neobutenone <sup>® 8)</sup>	10
Nirvanol <sup>® 9)</sup>	30
广藿香精油	20
Peonile <sup>® 10)</sup>	200
苯乙醇	250
苯己醇	450
橘子精油	50
水杨酸己酯	50
水杨酸苄酯	200
松油醇	50
四氢萘酚	200
4-甲基癸-3-烯-5-醇	20
$\beta$ 萘基甲基醚	20
2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛	<u>20</u>
	4000

[0190] \* 于一缩二丙二醇中

[0191] 1) 8,12-环氧-13,14,15,16-去四甲基赖百当;来源:Firmenich SA,瑞士,日内瓦

[0192] 2) 来源:Firmenich SA,瑞士,日内瓦

[0193] 3) 环十五内酯;来源:Firmenich SA,瑞士,日内瓦

[0194] 4) 甲基紫罗兰酮的混合物;来源:Firmenich SA,瑞士

[0195] 5) 3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛;来源:Givaudan-Roure SA, Vernier, 瑞士

[0196] 6) 3-甲基-(4)-环十五烯酮;来源:Firmenich SA,瑞士

[0197] 7) 二氢茉莉酮酸甲酯;来源:Firmenich SA,瑞士

[0198] 8) 1-(5,5-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯-1-酮;来源:Firmenich SA,瑞士

[0199] 9) 3,3-二甲基-5-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-4-戊烯-2-醇;来源:Firmenich SA,瑞士

[0200] 10) 亚环己基(苯基)乙腈;来源:Givaudan-Roure SA, Vernier, 瑞士

[0201] 当将 100 重量份 2,4-二甲基-3-(4-甲基苯基)-4-戊烯醛添加到上述香料中时,获得了粉质-茴香甜香的新香味,并该香味不同于取代本发明化合物而使用相同量的茴香醛、3-(4-甲氧基苯基)-2-甲基丙醛或 3-(1,3-苯并二氧杂环戊-5-基)-2-甲基丙醛(已知赋予类似气味香调的化合物)获得的香味。实际上,本发明化合物在干燥或潮湿的织物上提供更具醛香和花香的香调。