

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880008788.3

[51] Int. Cl.

A61K 8/40 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

[43] 公开日 2010年2月24日

[11] 公开号 CN 101657183A

[22] 申请日 2008.3.27

[21] 申请号 200880008788.3

[30] 优先权

[32] 2007.3.28 [33] IB [31] PCT/IB2007/051085

[86] 国际申请 PCT/IB2008/051152 2008.3.27

[87] 国际公布 WO2008/117254 英 2008.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.17

[71] 申请人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦

[72] 发明人 贝亚特·温特

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书2页 说明书13页

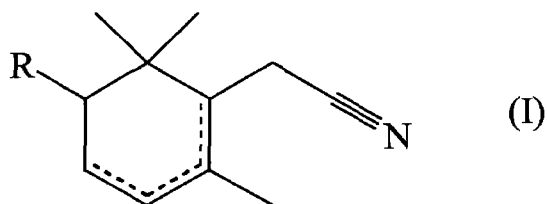
[54] 发明名称

加香腈

[57] 摘要

本发明涉及加香腈，具体涉及2,6,6-三甲基-环己烷-1-乙腈的某些不饱和衍生物作为加香成分的应用。这些化合物是有价值的广藿香添味剂。

1.式(I)化合物作为加香成分的应用，



其中 R 是氢原子或甲基，一条虚线表示碳-碳双键，其他虚线表示碳-碳单键；所述化合物以任何一种其旋光异构体或它们的混合物的形式存在。

2.根据权利要求 1 的应用，特征在于所述化合物是 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙腈。

3.一种加香组合物，包含：

i)至少一种如权利要求 1 或 2 中所定义的式(I)的化合物作为加香成分；

ii)选自由香料载体和香料基料组成的物质组中的至少一种成分；和

iii)非强制选择的至少一种香料佐剂。

4.根据权利要求 4 的加香组合物，特征在于其包含 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙腈和广藿香，或 2,6,10,10-四甲基-1-氧杂螺[4.5]癸烷-6-醇和 4-叔丁基-1-环己醇。

5.一种香味制品，包含：

i)至少一种如权利要求 1 或 2 中所定义的式(I)的化合物作为加香成分；和

ii)消费品基料。

6.根据权利要求 5 的香味制品,特征在于所述消费品基料是固体或液体洗涤剂,织物软化剂,香水,古龙水或须后水,香皂,淋浴用或盆浴用盐、摩丝、油或凝胶,卫生用品,护发产品,洗发香波,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,抹布或漂白剂。

## 加香腈

## 技术领域

本发明涉及香料领域。更具体地，涉及环己烷-1-乙腈的不饱和衍生物作为加香成分的应用。本发明还涉及包含所述化合物的组合物或制品。

## 背景技术

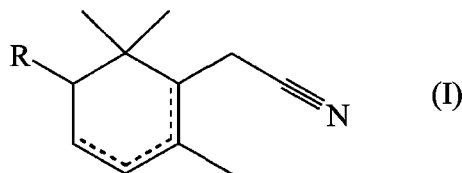
在式(I)的化合物中，2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙腈是现有技术已知的。该化合物已为 A. Murai 等在 *Chem.Lett.*, **1981**, 1125 中或为 T. Kato 等在 *Biorganic Chemistry*, **1975**, 188 中所报道。化合物 2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-乙腈也在文献中被报道(参见 T. Kato 等以及 A.F. Mateos 等的 *J. Org. Chem.*, **1995**, 3580 或 *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 621)。

然而，这些现有技术文献仅报道了它们的制备和/或用作中间体用于其他化合物的制备。这些文献没有报道或暗示式(I)化合物的任何感官特性，或所述化合物在香料领域的任何应用。

被描述可能用于香料中的最接近结构类似物是 2,2-二甲基-3-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-丙腈(参见 W.S. Brud 等在 *Int. Congr. Essent. Oils*, 6<sup>th</sup> (1974), 73, pg 61 中以及 S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, USA, N° 1064)。然而，不但该化合物的结构不同，而且该化合物的感官特性与本发明化合物也截然不同。因此，该现有技术化合物无法预期本发明。

## 发明内容

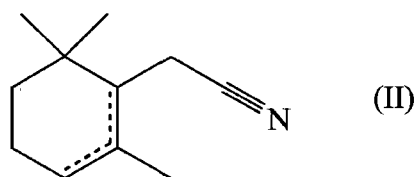
我们现已令人惊讶地发现下式(I)的 2-环己烷-1-乙腈的不饱和衍生物可用作加香成分, 例如给予广藿香型气味香韵;



其中 R 是氢原子或甲基, 一条虚线表示碳-碳双键, 其他虚线表示碳-碳单键。

根据本发明的一个具体实施方案, 可使用 R 是氢原子的化合物。

根据本发明的另一个具体实施方案, 可使用下式(II)的化合物



其中一条虚线表示碳-碳双键, 另一条虚线表示碳-碳单键。

特别地, 还可使用 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙腈。

式(I)或(II)的化合物可以任何一种其旋光异构体(如(+)-2-环己烯-1-乙腈或(-)-2-环己烯-1-乙腈)或它们的混合物的形式使用。

此外, 还可能使用式(I)和/或(II)的不同化合物的混合物(如 2-环己烯-1-乙腈和 1-环己烯-1-乙腈的混合物)。

作为本发明化合物的具体以及非限制性的实例, 可列举 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙腈, 其呈现以特性在于非常令人愉快的木质-广藿香为特征并带有某种泥土香韵的气味。该气味在尾调阶段挥发出同样非常宜人的突厥酮和烟草香味(aspect)。

对于腈而言, 呈现使人立刻想起广藿香香味的浓郁木质-烟草

香韵是相当罕见的。此外，突厥酮型香味的存在，使得香料商对该化合物更感兴趣。

该化合物广藿香特性的品质和强度使之在某些应用中成为令人感兴趣的天然广藿香(其面临着有效供货的问题)代用品。

另一个实例是 2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-乙腈。

当将本发明的化合物的气味与上述现有技术化合物相比时，由于本发明的化合物具有广藿香香韵和突厥酮-烟草香味，从而使其自身与与此不同的现有技术化合物得以区分。此外，本发明的化合物缺乏现有技术化合物所特有的芳香的、刺激性的香韵。

如上所述，本发明涉及式(I)的化合物作为加香成分的应用。换句话说，其涉及一种赋予、提高、改善或改变加香组合物或香味制品的气味性能的方法，该方法包括向所述组合物或制品添加有效量的至少一种式(I)的化合物。特别是，本发明的化合物可用于给予广藿香型气味香韵。

“式(I)的化合物的应用”在此必须被理解为任何含有化合物(I)的组合物的同样应用并且该化合物可被有利地作为活性成分用于香料工业中。

实际上能有利地用作加香成分的所述组合物也是本发明的一个目的。

因此，本发明的另一个目的是一种加香组合物，包含：

- i)至少一种如上所定义的本发明的化合物作为加香成分；
- ii)选自由香料载体和香料基料构成的物质组中的至少一种成分；和
- iii)非强制选择的至少一种香料佐剂。

“香料载体”我们在此指从香料观点看实际上是中性的材料，即不会明显地改变加香成分的感官特性的材料。所述载体可以是

液体或固体。

作为液体载体，可以列举作为非限制性实例的乳化系统，即溶剂和表面活性剂系统，或通常用于香料的溶剂。香料常用的溶剂的特性和类型的详细描述是非穷举的。然而，可以列举作为非限制性实例的溶剂，最常用的例如二丙二醇、邻苯二甲酸二乙酯、豆蔻酸异丙酯、苯甲酸苄酯、2-(2-乙氧乙氧基)-1-乙醇或柠檬酸乙酯。

作为固体载体，可以列举作为非限制性实例的吸收性树脂或聚合物，或甚至包封材料。这类材料的实例可包括成壁和塑化材料，例如单糖、二糖或三糖类，天然或改性的淀粉，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，或者甚至在参考文献例如 H. Scherz, *Hydrokolloids : Stabilisatoren, Dickungs- und Gehermittel in Lebensmittel*, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996 中所列举的材料。包封是一种本领域技术人员众所周知的方法，并且例如可以使用诸如喷雾干燥、附聚或甚至挤出的技术来进行；或者由包括凝聚和复合凝聚技术的涂覆封装组成。

“香料基料”我们在此指包含至少一种加香助成分(co-ingredient)的组合物。

所述加香助成分不是式(I)化合物。此外，“加香助成分”其在此指这样一种用于加香制品或组合物以给予一种快感的化合物。换句话说，被认为是加香成分的助成分，必须是被本领域技术人员公认为能够以积极的或合意的方式给予或改变组合物的气味，而不仅是具有气味。

基料中存在的加香助成分的性质和类型在此不保证作更详细说明，其在任何情况下都并非穷举，本领域技术人员能够在常识

的基础上并根据预期的用途或应用以及所希望的影响感官的效果来对它们进行选择。概括地说，这些加香助成分属于化学类，其可以是醇类、醛类、酮类、酯类、醚类、醋酸酯类、腈类、萜烯类、含氮或含硫杂环化合物和精油，并且所述加香助成分可以是天然或者合成来源的。总之，许多这类助成分被列于参考文献例如 S. Arctander 的书，*Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, USA, 或其更新的版本中，或者在其它相似性质的著作中，以及在香料领域中的大量专利文献中。还应当理解，所述助成分还可以是已知的以可控制方式释放各种类型的加香化合物的化合物。

对于同时含有香料载体和香料基料的组合物，除之前指出的以外，其它合适的香料载体还可以是乙醇、水/乙醇混合物、柠檬烯或其它萜烯、异链烷烃例如以商标 Isopar<sup>®</sup>(来源: Exxon Chemical) 已知的那些、或二醇醚和二醇醚酯例如以商标 Dowanol<sup>®</sup>(来源: Dow Chemical Company) 已知的那些。

“香料佐剂”我们在此指能给予额外附加的益处例如颜色、特定的耐光性、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并非穷举，但必须提到的是所述成分是本领域技术人员众所周知的。

由至少一种式(I)的化合物和至少一种香料载体组成的本发明的组合物代表了本发明的一个具体实施方案，以及包含至少一种式(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也代表了本发明的一个具体实施方案。

根据本发明的一个具体实施方案，特别感兴趣的加香组合物



是包含 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙腈和天然广藿香(如以相似量存在的)的组合物或包含 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙腈、2,6,10,10-四甲基-1-氧杂螺[4.5]癸烷-6-醇和 4-叔丁基-1-环己醇的组合物。

实际上,本发明的化合物,特别是 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙腈可用于完全或部分替代加香组合物中的广藿香。

在上述的组合物中具有多于一种的式(I)化合物的可能性是重要的,在此提及这个是非常有益的,因为其使香料商能制备具有本发明各种化合物的气味香调的调和料、香水,从而创造了用于其工作的新手段。

优选地,其中本发明的化合物涉及起始物、中间体或最终产品的,直接由化学合成所得到的任何混合物,如没有适当纯化的混合物,都不能被认为是根据本发明的加香组合物。

此外,本发明的化合物还可有利地用于现代香料的所有领域中,以确实地给予或改变其中加入了所述化合物(I)的消费品的气味。因此,包含下述成分的香味制品也是本发明的一个目的:

i)至少一种如上所定义的式(I)的化合物,或本发明的加香组合物作为加香成分;和

ii)消费品基料。

为了清楚起见,必须提到的是,“消费品基料”我们在此指与加香成分相容的消费品。换句话说,根据本发明的香味制品包含功能配方,以及相应于消费品如洗涤剂或空气清新剂的非强制选择的额外有益试剂,以及嗅觉有效量的至少一种本发明的化合物。

消费品成分的性质和类型在此没有理由作更详细的说明,在任何情况下并非穷举,本领域技术人员可在常识的基础上并根据所述制品的性质和期望效果来选择它们。

合适的消费品的实例包括固体或液体洗涤剂 and 织物软化剂，以及所有香料业中的其它常规制品，即香水，古龙水或须后水，香皂，淋浴用或盆浴用盐、摩丝、油或凝胶，卫生用品或护发产品如洗发香波，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，无论它们是为家庭还是为工业应用而设计的，预定的应用有例如，用于清洗或清洁各种表面，例如为织物、盘子或硬表面处理而设计的洗涤剂组合物或清洁产品。其它的香味制品是织物清新剂、熨烫水、纸张、抹布或漂白剂。

某些上述消费品基料可能是对本发明的化合物具腐蚀性的介质，从而有必要例如通过包封保护后者免于过早分解。

根据本发明的化合物可掺入各种前述制品或组合物中的比例在较宽范围值内变化。这些值取决于要被加香的制品的性质和所期望的影响器官的效果，以及当本发明的化合物与本领域常用的加香助成分、溶剂或添加剂混合时，给定基料中助成分的性质。

例如，在加香组合物的情况下，基于本发明的化合物所掺入的组合物的重量，它们的典型浓度为 0.1 重量%~40 重量%，或甚至更多。当这些化合物掺入香味制品中时，可以使用低于此的浓度，例如约 1 重量%~25 重量%，百分数是相对于制品重量的。

### 具体实施方式

本发明现将通过下列实施例作进一步详细描述，其中的缩写具有本领域通常的含义，温度用摄氏度(°C)表示；NMR 波谱数据是在  $\text{CDCl}_3$  中(如果没有特别指出)用 360 或 400MHz 的机器分别对  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  进行记录的，化学位移  $\delta$  是以 TMS 作为标准，用 ppm 表示的，耦合常数 J 是用 Hz 表示的。IR 数据以  $\text{cm}^{-1}$  给出并用 Perkin-Elmer 1600 FT-IR 光谱仪记录。

## 实施例 1

### 制备加香组合物

通过混合下列成分制备广藿香型加香组合物：

<u>成分</u>	<u>重量份</u>
苦艾	5
葑醇	5
樟脑	40
雪松精油	150
丁子香酚	5
愈创木脂(Gaiac)	80
1%* 白松香精油	20
10%* 全氢-4 $\alpha$ ,8 $\beta$ -二甲基-4a-萘酚	10
古芸香脂(Gurjun Baume)	100
10%* 异丁基喹啉	10
2-叔丁基-1,4-二甲氧苯	80
10%* 辛内酯	25
庚酸乙酯	5
2,6,10,10-四甲基-1-氧杂螺[4.5]癸烷-6-醇	200
4-叔丁基-1-环己醇	110
紫罗兰酮	<u>5</u>
	850

\*处于二丙二醇中

将 150 重量份的 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙腈添加到上述组合物中，在 2,6,10,10-四甲基-1-氧杂螺[4.5]癸烷-6-醇、4-叔丁基-1-环己醇和本发明的化合物之间产生协同效应，得以给予一种非常惊人地接近于天然广藿香所能给予的广藿香特性。

**实施例 2****制备加香组合物**

通过混合下列成分制备男士古龙水：

<u>成分</u>	<u>重量份</u>
香柠檬精油	330
柠檬醛	20
柠檬精油	50
香茅醇	80
50%*灵猫香	30
4-环己基-2-甲基-2-丁醇	50
香叶精油	30
香豆素	80
2-甲基-4-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-4-戊烯-1-醇	50
杂薰衣草	180
Lyrall <sup>®1)</sup>	300
橘子精油	60
橡苔净油(Mousse Chêne absolute)	20
Hedione <sup>®2)</sup>	700
Sclareolate <sup>®3)</sup>	350
香草醛	20
Vertofix <sup>® coeur4)</sup>	<u>450</u>
	2800

\*处于二丙二醇中

1)4/3-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛；来源：International Flavors & Fragrances, USA

2)甲基二氢茉莉酮酸酯；来源：Firmenich SA, Geneva, Switzerland

3)(S)-2-(1,1-二甲基丙氧基)丙酸丙酯; 来源: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

4) 甲基柏木酮; 来源: International Flavors & Fragrances, USA

将 700 重量份的 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙腈添加到上述组合物中, 由于结合了泥土/广藿香香韵和水果/突厥酮香韵, 因此给予了奇妙的独特内涵。

当添加 350 重量份的 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙腈和 350 重量份的广藿香时, 获得了与添加 700 重量份广藿香相类似的嗅觉效果。然而, 与只添加广藿香获得的组合物相比, 通过添加两种加香化合物所获得的组合物具有更强的、更多的广藿香/烟草头韵。

### 实施例 3

#### 制备反-(2,6,6,三甲基-3-环己烯-1-基)乙腈

##### *a) 制备反-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醇*

在室温下, 向搅拌的  $\text{LiAlH}_4$  (1.55g, 41 mmol) 的 THF (50 ml) 悬浮液中逐滴加入反-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-甲酸甲酯 (10.0 g, 纯度 98%, 54 mmol) 的 THF (50 ml) 溶液。在室温下 2 小时后, 用乙醚 (150 ml) 稀释混合物, 逐滴加入丙酮 (3 ml), 然后加入 1 N 含水 NaOH (8 ml), 并在室温下搅拌该混合物 30 分钟。加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 滤出固体并浓缩滤液。球对球减压蒸馏 (炉温  $160^\circ\text{C}/16\text{ mbar}$ ) 获得作为无色液体的反-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醇 (8.40 g, 纯度 >99%, 产率 99%)。

IR (neat): 3351, 1657

$^1\text{H-NMR}$ : 5.57-5.51 (*m*, 1H), 5.46 (*br d*,  $J=10$ , 1H), 3.82 (*dd*,  $J=11$ ,  $J=4$ , 1H), 3.71 (*dd*,  $J=11$ ,  $J=3$ , 1H), 2.14-2.02 (*m*, 1H), 1.95 (*br d*,  $J=17$ , 1H), 1.66 (*dd*,  $J=17$ ,  $J=5$ , 1H), 1.51 (*br s*, 1H), 1.1 (*d*,  $J=7$ , 3H), 1.05 (*s*, 3H), 0.89 (*s*, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ : 132.8 (*d*), 124.3 (*d*), 62.4 (*t*), 52.9 (*d*), 42.1 (*t*), 32.2 (*s*), 31.1 (*d*),

29.7 (q), 21.9 (q), 20.3 (q).

*b) 制备反-(2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)乙腈*

将搅拌的处于  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 ml) 和吡啶 (150 ml) 中的反-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醇 (37.3 g, 纯度 98%, 237 mmol) 的溶液冷却至  $0^\circ\text{C}$ , 并在 15 分钟内逐滴加入甲磺酰氯 (33.2 g, 284 mmol)。搅拌混合物 15 小时至室温, 倾注在冰水上并加入乙醚 (300 ml); 搅拌混合物 15 分钟至室温, 用  $\text{H}_2\text{O}$ 、10% 含水  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、饱和的含水  $\text{NaHCO}_3$ 、盐水洗涤有机相, 用  $(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  干燥并浓缩。

在室温下, 向搅拌的该原料的  $\text{DMSO}$  (500 ml) 溶液中加入  $\text{NaCN}$  (16.9 g, 346 mmol), 并加热混合物 48 小时至  $60^\circ\text{C}$ 。用乙醚和  $\text{H}_2\text{O}$  稀释冷却的混合物, 有机相用  $\text{H}_2\text{O}$  洗涤两次, 再用盐水洗涤, 用  $(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  干燥并浓缩。蒸馏 (10 cm 维德牟分馏柱) 获得作为油状物的反-(2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)乙腈 (28.2 g, 纯度 98%, 产率 72%), bp  $57^\circ\text{C}/0.3\text{ mbar}$ 。

该化合物呈现醛式的、广藿香(似根的、泥土的)气味香韵。

IR (neat): 2243, 1658

$^1\text{H-NMR}$ : 5.60-5.53 (*m*, 1H), 5.44 (*br d*,  $J=10$ , 1H), 2.47 (*dd*,  $J=17$ ,  $J=6$ , 1H), 2.36 (*dd*,  $J=17$ ,  $J=4$ , 1H), 2.20-2.09 (*m*, 1H), 1.98 (*br d*,  $J=17$ , 1H), 1.74 (*dd*,  $J=17$ ,  $J=5$ , 1H), 1.43-1.37 (*m*, 1H), 1.11 (*d*,  $J=10$ , 3H), 1.04 (*s*, 3H), 0.92 (*s*, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ : 131.6 (*d*), 124.6 (*d*), 120.1 (*s*), 47.4 (*d*), 41.4 (*t*), 33.6 (*d*), 32.8 (*s*), 29.4 (*q*), 20.2 (*q*), 19.9 (*q*), 15.9 (*t*).

**实施例 4**

**制备反-(2,6,6,三甲基环己基)乙腈**

向实施例 3b) 中获得的反-(2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)乙腈 (3.0 g, 纯度 98%, 18 mmol) 的  $\text{AcOEt}$  (30 ml) 溶液加入 10%  $\text{Pd-C}$ , 并在室温  $\text{H}_2$  (1 atm) 下, 振荡混合物 3 天。通过硅藻土滤出催化剂

并浓缩滤液。球对球减压蒸馏(炉温 80°C /0.3 mbar)获得反-(2,6,6,三甲基环己基)乙腈(2.88 g, 纯度 99%, 产率 98%)。

该化合物呈现带有木质的、突厥酮、泥土的以及樟脑特有香韵的广藿香气味。

IR (neat): 2924, 2243.

<sup>1</sup>H-NMR: 2.47 (*dd*, J=17, J=7, 1H), 2.30 (*dd*, J=17, J=4, 1H), 1.77-1.68 (*m*, 1H), 1.68-1.57 (*m*, 1H), 1.52-1.43 (*m*, 2H), 1.43-1.38 (*m*, 1H), 1.27-1.17 (*m*, 1H), 1.17-1.09 (*m*, 1H), 1.05-0.91 (*m*, 1H), 1.00 (*d*, J=7, 3H), 0.96 (*s*, 3H), 0.92 (*s*, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR: 120.2 (*s*), 49.9 (*d*), 41.9 (*t*), 35.9 (*t*), 34.3 (*s*), 32.4 (*d*), 30.9 (*q*), 21.8 (*t*), 20.7 (*q*), 20.1 (*q*), 16.1 (*t*).

### 实施例 5

#### 制备反-(2,5,6,6,四甲基-2-环己烯-1-基)乙腈

将搅拌的处于 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(30 ml)和吡啶(30 ml)中的反-2,5,6,6-四甲基-2-环己烯-1-甲醇(9.66 g, 纯度 65%, 37 mmol)的溶液冷却至 0°C, 并在 15 分钟内逐滴加入甲磺酰氯(7.81g, 66.8 mmol)。在 2 小时期间搅拌混合物至室温, 然后倾注在冰水上, 最后加入乙醚(120 ml); 搅拌混合物 30 分钟至室温, 用 H<sub>2</sub>O、10%含水 HCl、H<sub>2</sub>O、饱和的含水 NaHCO<sub>3</sub>、盐水洗涤有机相, 用(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)干燥并浓缩。

将该原料溶解在 DMSO(120 ml)中, 加入 NaCN(5.2 g, 106 mmol)并加热混合物 3 天至 60°C。在室温下, 将混合物倾注在冰水和乙醚(200 ml)上, 用 H<sub>2</sub>O 和盐水洗涤有机相, 用(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)干燥并浓缩。球对球减压蒸馏(炉温 90°C /0.3 mbar)产生腈, 在二氧化硅上对其进行闪蒸塔层析, 用环己烷-乙醚 9:1 作为洗脱剂, 然后进行球对球减压蒸馏以获得作为油状物的反-(2,5,6,6-四甲基-2-环

己烯-1-基)乙腈(2.49 g, 纯度 82%, 产率 31%)。

该化合物呈现广藿香、木质的-雪松和腈型气味。

IR (neat): 2965, 2877, 2243.

$^1\text{H-NMR}$ : 5.46 (*br s*, 1H), 2.50 (*dd*,  $J=17$ ,  $J=7$ , 1H), 2.38 (*dd*,  $J=17$ ,  $J=4$ , 1H), 2.10-2.00 (*m*, 1H), 1.90-1.85 (*m*, 1H), 1.76 (*br s*, 3H), 1.01 (*s*, 3H), 0.85 (*d*,  $J=7$ , 3H), 0.81 (*s*, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ : 132.7 (*s*), 123.9 (*d*), 120.3 (*s*), 48.4 (*d*), 35.0 (*s*), 32.1 (*t*), 31.2 (*d*), 25.8 (*q*), 22.8 (*q*), 21.1 (*q*), 17.5 (*t*), 15.1 (*q*).