

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-508335

(P2010-508335A)

(43) 公表日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 47/11 (2006.01)	C07C 47/11 CSP	4C083
C11B 9/00 (2006.01)	C11B 9/00 K	4H003
C11D 3/50 (2006.01)	C11D 3/50	4H006
A61K 8/35 (2006.01)	A61K 8/35	4H059
A61Q 13/00 (2006.01)	A61Q 13/00 I O 1	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-535109 (P2009-535109)
 (86) (22) 出願日 平成19年10月18日 (2007.10.18)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年7月1日 (2009.7.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2007/003961
 (87) 国際公開番号 W02008/053148
 (87) 国際公開日 平成20年5月8日 (2008.5.8)
 (31) 優先権主張番号 0622037.0
 (32) 優先日 平成18年11月4日 (2006.11.4)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 509115292
 ジボダン ネーデルランド サービスズ
 ビー. ヴィ.
 G I V A U D A N N E D E R L A N D
 S E R V I C E S B . V .
 オランダ王国 エヌエル-1411 ジー
 ビー ナールデン、ヒュイツァーシュトラ
 ートヴェーク 28
 Huizerstraatweg 28,
 NL-1411 GP Naarden
 Netherlands

(74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

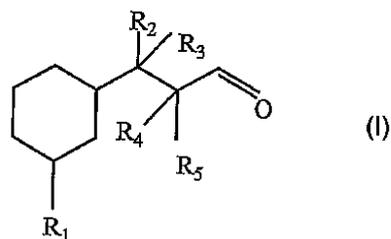
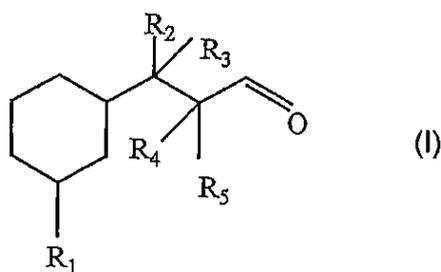
(74) 代理人 100135943
 弁理士 三橋 規樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なフレグランス化合物

(57) 【要約】

構造 (A)



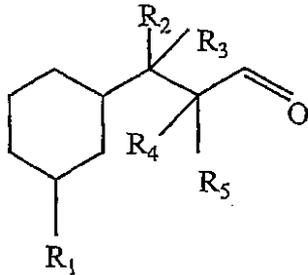
式中、 R_1 は、 $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、 $R_2 \sim R_5$ は、独立してHおよびメチルから選択される、
 を有し、強力な臭気を有し、香料成分として、特にミュ
 ゲアコード/フレグランスにおいて用いるための化合物
 を、提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造

【化 1】



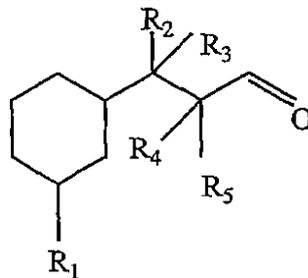
10

式中、 R_1 は、 $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、 $R_2 \sim R_5$ は、独立して H およびメチルから選択され、ただし $R_2 \sim R_5$ が各々 H である場合には、 R_1 はメチルではない、を有する化合物。

【請求項 2】

構造

【化 2】



20

式中、 R_1 は、 $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、 $R_2 \sim R_5$ は、独立して H およびメチルから選択される、を有する化合物を含む、香料組成物。

30

【請求項 3】

化合物が少なくとも 0.01 重量% の量で存在する、請求項 2 に記載の香料組成物。

【請求項 4】

化合物が 0.1 ~ 80 重量% の範囲内の量で存在する、請求項 3 に記載の香料組成物。

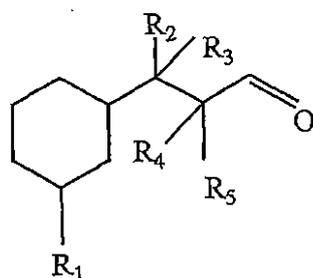
【請求項 5】

請求項 1 に記載の化合物または請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の香料組成物を含む、香料製品。

【請求項 6】

構造

【化 3】



40

式中、 R_1 は、 $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、 $R_2 \sim R_5$ は、独立して H およびメチルから選択される、

50

を有する化合物の、香料成分としての使用。

【請求項 7】

R₁ がイソプロピル、tert-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、2,2-ジメチルプロピルから選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の発明。

【請求項 8】

R₂ および R₃ の少なくとも 1 つが H であり、R₄ および R₅ の少なくとも 1 つが H である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の発明。

【請求項 9】

R₁ が tert-ブチルであり、R₂ ~ R₅ が各々 H である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の発明。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、新規なフレグランス化合物、当該新規な化合物を含む香料および芳香が付与された製品の開発に関する。

【背景技術】

【0002】

背景

フレグランス産業における関心の主要な領域は、費用の削減および一層低い環境的效果をもたらす、一層低い濃度で優れた性能を付与することができる、高い臭気効果を有するフレグランス材料を見出すことにある。

20

【0003】

ミュゲ (Muguet) (スズラン) は、香料における重要な領域であり (M Boelens and H W obben, Perfumer & Flavorist, 1980, 5 (6), 1-8)、臭気は、フレグランス成分の組み合わせにより作成され、この中で、3 - (3 / 4 - アルキルフェニル) プロパナル類、例えば Bourgeonal (登録商標) (3 - (4 - tert-ブチルフェニル) プロパナル、US 2,976,321)、Florhydral (登録商標) (3 - (3 - イソプロピルフェニル) プロパナル、EP 368156)、Lily aldehyde (登録商標) (3 - 4 - tert-ブチルフェニル) - 2 - メチルプロパナル、US 2,875,131) および Cyclamen aldehyde (登録商標) (3 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - メチルプロパナル、US 1,844,013) は、フローラル、グリーンおよび特に水様の印象を付与する。これらの材料はすべて、ミュゲアコード (accords) において大量に用いられて、良好な効果をもたらす。

30

【0004】

分子構造と臭気との間の関係は、デモクリトス以来 2,500 年にわたり科学者の興味をそそり、科学者を困らせ、エピクロスはアテネの哲学的集団の間で最初に原因となる関係を仮定した。推定の分子の臭気をこれらの分子構造から正確に、かつ一貫して予測する能力は、引き続き捕らえどころがない。分子生物学における最近の成果 (これは、ノーベル賞に至った) は、現在ではこのことの背後にある理由に対する洞察を与えた。嗅覚受容体タンパク質をコードする遺伝子ファミリーの発見 (L. B. Buck and R. Axel, Cell, 1991, 65, 175-187) により、匂いの感覚が本来連結的であり、一連の数百種の異なるレセプタータイプを用いることを立証する道が開拓された (B. Malnic, J. Hirono, T. Sato and L. B. Buck, Cell, 1999, 96, 713-723)。

40

【0005】

臭気物質設計に関してこれにより発生する問題のいくつかは、ほかならぬ他のノーベル賞受賞者である E. J. Corey 当人により、臭気物質 - レセプター相互作用の理解に関する論文中に記載されている (S. Hong and E. J. Corey, J. Amer. Chem. Soc., 2006, 128, 1346-1352)。この主題に関するレビューは、臭気特性の正確かつ一貫した予測が今後も我々の理解を超え続けることをこの新しい理解が示唆し、合理的な臭気物質設計をより簡単にするにはほど遠いことを示す (C. S. Sell, Angew. Chem. Int. Edn., 2006, 45, 6254-

50

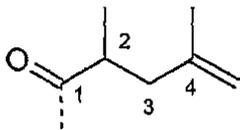
6261)。さらに、分子構造からの特性の予測に関する小論(M. Jansen and J. C. Schoen, Angew. Chem. Int. Edn., 2006, 45, 3406-3412)は、より深いレベルにおいても、提案された構造のすべての化学的性質が正確に、かつ一貫して予想可能ではないことを示唆する。

【 0 0 0 6 】

R Pelzer et al によりなされた研究(R Pelzer, U Harder, A Krempel, H Sommer, S Urburg and P Hoever in Recent Developments in Flavour & Fragrance Chemistry - Proceedings of the 3rd International Haarmann & Reimer Symposium, Ed R Hopp and K Mori, VCH, 1993 29 ~ 67 頁)において、スズランフレグランスの異なる印象を有する 181 種の物質が、コンピューターモデルを用いて調査された。合計 41 種のアルデヒド系物質について、一般的な断片構造

10

【化 1】



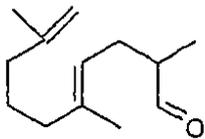
が開発され、他の必要条件の中で、「C - 4 の二重結合は、特に有利であり、また芳香系の一部であり得る」と、述べられた。

【 0 0 0 7 】

20

非芳香族であり、ミュゲ様臭気を有するより少数のアルデヒド系物質があるが、これらは、トリメナル(Trimenal)のような脂環式のテルピノイド(terpinoid)状の構造を有する傾向がある。

【化 2】



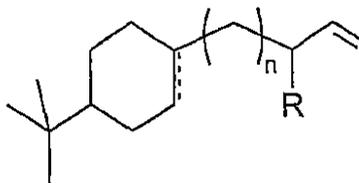
Trimenal

30

【 0 0 0 8 】

EP 1054053 Aには、以下の一般的構造：

【化 3】



40

式中、R = HまたはMeであり、点線は、二重結合または単結合のいずれかを表し、n = 0 (点線が単結合を表す場合)および1 (点線が二重結合を表す場合)である、を有する非芳香族アルデヒド類が開示されている。後者の場合において、当該物質は、アルデヒド様、スズランの花様の、Lily aldehyde (登録商標) / Bourgeonal (登録商標) が暗示する脂肪質タイプの臭気を有すると記載されたが、Lily aldehyde (登録商標) のものより明らかに高度にフローラルな、より白い花様であると記載されている。この分子もまた、不飽和がC - 4位において存在する点で、ペルツァーモデルに適合する。

【 0 0 0 9 】

3 - (3 - メチルシクロヘキシル) プロパナルは、“ Sur l' addition radicalaire d' acide bromhydrique, sur quelques composés allyliques cycloniques en presence

50

de peroxyde de diterbutyle. Reactions de substitution sur les bromures”, J-M PabiotおよびR Pallaud, C. R. Acad. Sc. (1971), 273(6), 475-7中に開示されている。しかし、臭気の特徴は、開示されていない。

【発明の概要】

【0010】

発明の概要

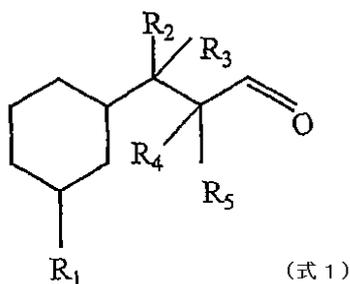
驚異的なことに、本発明者らは、3-(3-アルキルシクロヘキシル)プロパナル類が商業的に入手できる置換3-(3/4-アルキルフェニル)プロパナル類と比較して高い臭気影響を提供することを見出した。アルデヒド官能性に基づくミュゲ(スズラン)臭気物質が、規定された構造的要件、特に6員環において不飽和を有することが、一般的に知られているため、この結果は予期されないものである。

10

【0011】

したがって、第1の観点において、本発明は、構造

【化4】



20

式中、R₁は、C₁~C₅アルキルであり、R₂~R₅は、独立してHおよびメチルから選択され、ただしR₂~R₅が各々Hである場合には、R₁はメチルではない、を有する化合物を提供する。

【0012】

第2の観点において、本発明は、式1で表され、式中、R₁がC₁~C₅アルキルであり、R₂~R₅が独立してHおよびメチルから選択される化合物を含む香料を提供する。

第3の観点において、本発明は、式1で表され、式中、R₁がC₁~C₅アルキルであり、R₂~R₅が独立してHおよびメチルから選択される化合物の、香料成分として用いるための使用を提供する。

30

【0013】

このような新規なアルデヒド化合物は、驚異的なことに、強力であり、快適な臭気を有し、特にミュゲアコード/フレグランスにおいて香料成分として用いるのに適することが、見出された。

【0014】

好ましくは、R₁は、イソプロピル、tert-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、2,2-ジメチルプロピルから選択される。

好ましい物質は、R₂およびR₃の少なくとも1つがHであり、R₄およびR₅の少なくとも1つがHであるものである。特に好ましい化合物は、R₁がtert-ブチルであり、R₂~R₅が各々Hであるものである。

40

【0015】

本発明のアルデヒド類の臭気特性は、アルデヒド(対応するアセタールもしくはシッフ塩基を含む)または本発明のアルデヒド類の混合物をそれ自体で用いて、多種多様な製品の臭気を付与、強化もしくは改善することができるか、または香料(もしくはフレグランス組成物)の成分として用いて、この臭気特性をかかるとする香料の全体的な臭気に寄与させることができることを意味する。

【0016】

本発明の目的のために、香料は、所望により好適な溶媒と混合したか、もしくはこれに溶解したか、または固体基質と混合された、フレグランスマテリアルの混合物を意味する

50

。

【0017】

本発明の1種または2種以上のアルデヒド類を香料において用いることができる量は、広範囲の制限内で変化し得、とりわけ、アルデヒドが用いられる香料の他の成分の性質および量、ならびに所望される嗅覚的効果に依存し得る。したがって広範囲の制限を特定することが可能であるに過ぎないが、しかしそれは、当該分野における専門家が、本発明のアルデヒドを当該専門家の特定の目的のために用いることができるために十分な情報を提供する。典型的に、香料は、本発明の1種または2種以上のアルデヒド類を嗅覚的に(olfactively)有効な量で含む。香料において、0.01重量%以上の量の本発明のアルデヒドは、一般的に明らかに知覚可能な嗅覚効果を有する。好ましくは、当該量は、0.1~80重量%、より好ましくは少なくとも1重量%である。

10

【0018】

他の観点において、本発明は、本明細書中に開示する新規な化合物または香料を含む、芳香を付与された製品を提供する。

【0019】

このような製品の例は、以下のものである：織物粉末洗剤、洗浄用液体、織物柔軟剤および他の織物ケア製品；洗剤ならびに家庭掃除用、研磨用および殺菌用製品；消臭スプレー、室内スプレーおよび匂い玉；石鹸、浴室およびシャワー用ジェル、シャンプー、ヘアコンディショナーおよび他のヒト用クレンジング製品；化粧品、例えばクリーム、軟膏、化粧水、プレシェーブ用、アフターシェーブ用、皮膚用および他のローション、タルカムパウダー、身体消臭剤および制汗剤など。

20

【0020】

本発明のアルデヒドの製品中に存在する量は、一般的に、少なくとも10重量ppm、好ましくは少なくとも100ppm、一層好ましくは少なくとも1000ppmである。しかし、芳香が付与されるべき製品に依存して、約20重量%までのレベルを、特定の場
合において用いてもよい。

【0021】

また、驚異的なことに、本発明の特定のアルデヒド類は、毛髪および衣類（湿潤したものと乾燥したものと両方）に対する良好な持続性を示し、それゆえに織物処理製品およびヘアケア製品において用いるための良好な可能性を有することが、見出された。

30

【0022】

驚異的なことに、本発明のアルデヒド類は、抗菌性および抗微生物特性を有し、上記のようにこれらを製品中に包含させるのに特に好適にしたこともまた、見出された。特に、3-(3-tert-ブチルシクロヘキシル)プロパナールは、黄色ブドウ球菌に対して優れた活性を有することが、見出された。そのうえ、この物質の異性体（例えば3-(3-イソプロピルシクロヘキシル)ブタナール）もまた、黄色ブドウ球菌に対して優れた活性を有し、いくつかのアプリケーションにおける抗菌性フレグランス技術においてある用途を有し得ることが、見出された。

【0023】

本発明の特定のアルデヒド類のさらなる驚異的な特性は、昆虫忌避(repellency)特性を有する能力である。特に、3-(3-tert-ブチルシクロヘキシル)プロパナールは、カおよびアリに対して優れた忌避特性を有することが、見出された。

40

【0024】

本発明の特定のアルデヒド類のさらなる驚異的な特性は、悪臭中和物(counteractant)として作用する能力である。特に、2-メチル-3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパナール、3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパナールおよび3-(3-tert-ブチルシクロヘキシル)プロパナールは、とりわけ浴室の悪臭に対して、特に良好な悪臭中和物であることが、見出された。

【0025】

調製

50

本発明の化合物を、当該分野において知られている手順により調製することができる。3 - (3 - アルキルシクロヘキシル)プロパナール類を、対応する3 - (3 - アルキルフェニル)プロパナール類から、2段階で調製することができる。先ず、フェニル環を、置換ベンゼンの水素添加のために典型的に用いられる触媒手法を用いて、水素添加することができる(RL Augustine in *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, 1996, Marcel Dekker Inc., New York, ISBN 0-8247-9021-9, 403 ~ 437頁)。この水素添加手法により、また、典型的に3 - (3 - アルキルフェニル)プロパナール類のアルデヒド官能が水素添加され、したがって製造される生成物は、3 - (3 - アルキルシクロヘキシル)プロパン - 1 - オール類である。したがって、第2に、得られたアルコール類を、典型的には、1, 1, 1 - トリス(アセチルオキシ) - 1, 1 - ジヒドロ - 1, 2 - ベンズヨードキソール - 2 - (1H) - オン(Dess-Martinパーヨージナン(periodinane))のような化学量論的オキシダント、または200 ~ 250にて30 mBarの下で、銅クロマイトのような触媒を用いた触媒蒸気相脱水素化を用いて、アルデヒドに酸化して戻す。

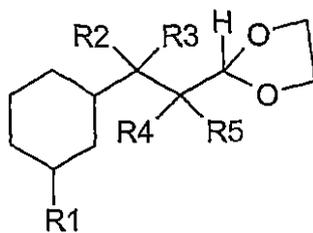
10

【0026】

あるいはまた、3 - (3 - アルキルシクロヘキシル)プロパナール類を、アセタール化により、対応する3 - (3 - アルキルフェニル)プロパナール類から3段階で調製することができる。先ず、アルデヒド官能を、当該分野において知られている手順に従って、アルコールまたは好適なジオールとの反応によってアセタールに変換する。エチレングリコールから得られるアセタールの一般的な例は、

20

【化5】



である。第2に、フェニル環を、置換ベンゼンを水素添加して3 - (3 - アルキルシクロヘキシル)プロパナールのアセタールを得るために典型的に用いられる触媒手法を用いて、水素添加することができる。第3に、アセタールを、当該分野において知られている手順を用いて加水分解して(S Sen et al *J. Org. Chem.* 1997, 62, 6684-86)、目的の3 - (3 - アルキルシクロヘキシル)プロパナールを得る。

30

【0027】

本発明の3 - (3 - アルキルシクロヘキシル)プロパナール類は、一般的にシス異性体とトランス異性体との混合物として得られる(R₁およびプロパナール側鎖は、それぞれシクロヘキシル環の同一の側または反対側にある)。このシス/トランス比は、用いられる合成手順に依存し、より詳細には水素添加手順に依存する。一般的に、両方の異性体の臭気は異なっており、異性体を、当該分野において知られている手順、例えばカラムクロマトグラフィー、分別蒸留およびガスクロマトグラフィーにより分離することができる。いずれの特定の臭気特性または臭気特性の混合が特定の用途のために好ましいかに依存して、異性体を、フレグランス材料として別個に用いてもよいが、または合成手順から得られる異性体混合物をこれ自体で用いてもよい。

40

【0028】

また、本発明の3 - (3 - アルキルシクロヘキシル)プロパナール類は、種々の立体異性体形態において存在する。これらは、上記の合成手順によってラセミ混合物として得られ、これを当該分野において知られている手順、特にキラルなカラムを用いるガスクロマトグラフィー、により、種々の立体異性体に分離することができる。したがって、本発明は、シス/トランス混合物および立体異性体混合物、ならびに個別の種々のシスとトランス異性体および立体異性体としての3 - (3 - アルキルシクロヘキシル)プロパナール類

50

を提供し、フレグランスマテリアルとしてこれらの別個の異性体を用いることを含む。

【0029】

他のフレグランスマテリアル

香料中に本発明の1種または2種以上のアルデヒド類と有利に混ぜ合わせることができ
る他のフレグランスマテリアルは、例えば、天然の産物、例えば抽出物、エッセンシャル
オイル、アブソルート (absolutes)、樹脂状物質、樹脂、コンクリートなど、しかしま
た合成物質、例えば炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、エーテル類、
酸類、エステル類、アセタール類、ケタール類、ニトリル類などであり、これには、飽和
の、および不飽和の化合物、脂肪族、炭素環式および複素環式化合物が含まれる。

【0030】

このようなフレグランスマテリアルは、例えば、S. Arctander, Perfume and Flavor C
hemicals (Montclair, N.J., 1969)中に、S. Arctander, Perfume and Flavor Materials
of Natural Origin (Elizabeth, N.J., 1960), "Flavor and Fragrance Materials - 1
991" ¥ Allured Publishing Co. Wheaton, Ill. USA中に、およびH Surburg and J Pante
n, "Common Fragrance and Flavor Materials", Wiley-VCH, Weinheim, 2006 ISBN-13:
978-3-527-31315-0, ISBN-10: 3-527-31315-X中に述べられている。

【0031】

本発明の1種または2種以上のアルデヒド類と組み合わせて用いることができるフレグ
ランスマテリアルの例は、以下のものである：ゲラニオール、酢酸ゲラニル、リナロール
、酢酸リナリル、テトラヒドロリナロール、シトロネロール、酢酸シトロネリル、ジヒド
ロミルセノール(dihydromyrcenol)、酢酸ジヒドロミルセニル、テトラヒドロミルセノー
ル、テルピネオール、酢酸テルピニル、ノポール(nopol)、酢酸ノピル(nopyl acetate)、
2 - フェニルエタノール、酢酸2 - フェニルエチル、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル
、サリチル酸ベンジル、酢酸スチルアリル、安息香酸ベンジル、サリチル酸アミル、酢酸
ジメチルベンジル - カルビニル、酢酸トリクロロメチルフェニル - カルビニル、酢酸 p -
t e r t - ブチルシクロヘキシル、酢酸イソノニル、酢酸ベチベリル、ベチペロール、
- ヘキシルシンナムアルデヒド、2 - メチル - 3 - (p - t e r t - ブチルフェニル) プ
ロパナール、2 - メチル - 3 - (p - イソプロピルフェニル) プロパナール、2 - (p -
t e r t - ブチルフェニル) - プロパナール、2 , 4 - ジメチル - シクロヘキサ - 3 - エ
ニルカルボキサルデヒド、酢酸トリシクロデセニル、プロピオン酸トリシクロデセニル、

【0032】

4 - (4 - ヒドロキシ - 4 - メチルペンチル) - 3 - シクロヘキセンカルボキシア
ルデヒド、4 - (4 - メチル - 3 - ペンテニル) - 3 - シクロヘキセンカルボキサル
デヒド、4 - アセトキシ - 3 - ペンチルテトラヒドロピラン、3 - カルボキシメチル - 2 - ペンチル
シクロペンタノン、2 - n - ヘプチルシクロペンタノン、3 - メチル - 2 - ペンチル - 2
- シクロペンテノン、n - デカナール、n - ドデカナール、9 - デセノール - 1、イソ酪
酸フェノキシエチル、フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール、フェニルアセトア
ルデヒドジエチルアセタール、ゲラニルニトリル、シトロネリルニトリル、酢酸セドリル
、3 - イソカンフィルシクロヘキサノール、セドリルメチルエーテル、イソロンギフォラ
ノン(isolongifolanone)、オーベピンニトリル(aubepine nitrile)、アニスアルデヒド、
ヘリオトロピン、クマリン、オイゲノール、バニリン、酸化ジフェニル、ヒドロキシシト
ロネラール、イオノン類、メチルイオノン類、イソメチルイオノン類、イロン類、シス -
3 - ヘキセノールおよびこのエステル類、多環ムスク類 (Indane musks)、テトラリンム
スク類、イソクロマンムスク類、大環状ケトン類、大環状ラクトンムスク類、エチレンブ
ラシレート。

【0033】

本発明のアルデヒドを含む香料のために用いることができる溶媒は、例えば以下のもの
である：エタノール、イソプロパノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジ
プロピレングリコール、フタル酸ジエチル、クエン酸トリエチル、ミリスチン酸イソプロ
ピルなど。

10

20

30

40

50

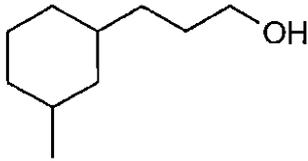
本発明を、以下の例において例示によりさらに記載する。

【0034】

例 1 - 3 - (3 - メチルシクロヘキシル) プロパナールの調製

i) 3 - (3 - メチルシクロヘキシル) プロパン - 1 - オール

【化 6】



10

5%のRu/Al₂O₃ (3g、5重量%)、(2E)-3-(3-メチルフェニル)アクリル酸(60g、0.37mol)および酢酸(300mL)を、500mLのオートクレーブ容器中に投入した。混合物を、水素雰囲気(40bar)下で150℃にて3日間激しく撹拌した。触媒を濾過し、生成物を酢酸エチル(500mL)に溶解し、水(500mL)およびブライン(500mL)で洗浄した。有機相を、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させて、粗製の3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパン酸(60g、0.35mol、収率95%)を無色油として得た。

【0035】

LiAlH₄ (16g、0.42mol、1.2当量)およびジエチルエーテル(450mL)を、機械的撹拌機および還流冷却器を備えた2Lの3つ首丸底フラスコ中に投入し、0℃にて冷却した。粗製の3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパン酸(60g、0.35mol)を、ジエチルエーテル(400mL)に溶解し、反応フラスコに滴加した。次に、反応混合物を、常温で3時間撹拌した。過剰の水素化リチウムアルミニウムを、飽和硫酸ナトリウム水溶液で加水分解し、混合物を濾過した。THF(1L)を残留物に加え、懸濁液を1時間にわたり35℃に加熱した。懸濁液を濾過し、合わせた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、蒸発させて、粗生成物を油として得た。ヘキサン中の8%のEtOAcを溶出剤としてシリカゲルカラム上でクロマトグラフィーを行い、続いてバルブ-バルブ蒸留(bulb-to-bulb distillation)(0.1mBar、140℃)を行うことにより、純粋な3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパン-1-オール(35g、g.c.純度>98%; 収率=61%)が得られた。

20

30

【0036】

臭気：アルデヒド様、水様、脂肪様、柑橘類様、ニトリル。

分析データ(主に1種の異性体)：

【数 1】

¹H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δppm: 0.46-1.72 (m, 15H); 0.85 (d, 3H); 3.57-3.64 (m, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δppm: 22.93 (q, 1C); 26.29 (t, 1C); 30.12 (t, 1C); 32.67 (d, 1C); 32.92 (t, 1C); 33.49 (t, 1C); 35.31 (t, 1C); 37.49 (d, 1C); 42.28 (t, 1C); 63.38 (t, 1C).

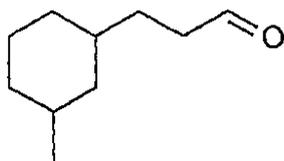
40

MS: m/z (相対的強度): 156 (M⁺, <1), 138 (5), 123 (5), 110 (44), 97 (46), 96 (27), 95 (100), 82 (52), 81 (42), 69 (15), 67 (23), 55 (84), 41 (23).

【0037】

ii) 3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパナール

【化7】



機械的攪拌機および還流冷却器を備えた2Lの3つ首丸底フラスコ中に、3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパン-1-オール(23.3g、0.15mol)をジクロロメタン(140mL)に溶解した溶液、臭化カリウム(1.77g、15mmol、0.1当量)を水(25mL)に溶解した溶液および2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO、300mg、1.92mmol、0.01当量)を導入した。この混合物に、0.35Mの次亜塩素酸ナトリウム水溶液(594mL)を加えた。混合物を、35℃にて3日間攪拌し、次にジクロロメタン(500mL)で抽出した。有機層を、水(300mL)、1NのHCl(300mL)およびブライン(300mL)で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した。粗生成物を、ヘキサン中の8%のEtOAcを溶出剤としたシリカゲル上でクロマトグラフィー分離し、続いてバルブ-バルブ蒸留(0.01mBar、79℃)を行って、純粋な3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパナル(11.8g、g.c純度>98%;収率=51%)を得た。

10

20

30

40

50

【0038】

臭気：アルデヒド様、脂肪様、ニトリル。

分析データ(主に1種の異性体)：

【数2】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.45-1.75 (m, 12H); 0.84 (d, 3H); 2.38-2.44 (m, 2H); 9.73 (t, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 22.81 (q, 1C); 26.08 (t, 1C); 29.40 (t, 1C); 32.53 (d, 1C); 32.57 (t, 1C); 35.08 (t, 1C); 37.16 (d, 1C); 41.48 (t, 1C); 41.86 (t, 1C); 203.03 (d, 1C).

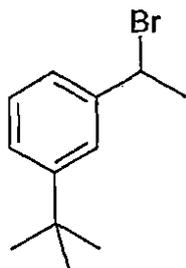
MS: m/z (相対的強度): 154 (M^+ , <1), 136 (12), 121 (15), 110 (28), 108 (39), 97 (27), 95 (100), 82 (72), 81 (39), 69 (19), 68 (20), 67 (27), 55 (86), 41 (33).

【0039】

例2-3-(3-tert-ブチルシクロヘキシル)プロパナルの調製

i) 1-(1-ブロモエチル)-3-tert-ブチルベンゼン

【化8】



1-tert-ブチル-3-エチルベンゼン(90g、0.54mol)を四塩化炭素(600mL)に溶解した溶液を、機械的攪拌機および還流冷却器を備えた2Lの3つ首丸底フラスコ中に投入した。反応物を、激しく攪拌し、この間N-プロモスクシンイミド(97.6g、0.54mol、1当量)を加え、続いて過酸化ベンゾイル(0.8g、

2.23 mmol、0.004 当量) を加えた。次に、反応混合物を、1 時間にわたり加熱して穏やかに還流させた。冷却した後、混合物を濾過し、有機相を水 (2 × 300 mL)、10% Na₂SO₃ 水溶液 (150 mL)、水 (2 × 300 mL) および飽和 NaHCO₃ 水溶液 (100 mL) で連続的に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。未反応の 1-tert-ブチル-3-エチルベンゼンを、分別蒸留 (8.2 mBar、79~80) により除去して、1-(1-プロモエチル)-3-tert-ブチルベンゼン (132 g、gc 純度 > 90% ; 収率 = 95%) を残留させ、これ自体を次の段階に用いた。

【0040】

分析データ：

10

【数3】

¹H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δppm: 1.38 (s, 9H); 2.10 (d, 3H); 5.27 (q, 1H); 7.32-7.48 (m, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δppm: 26.97 (q, 1C); 31.29 (q, 3C); 34.70 (s, 1C); 50.25 (d, 1C); 123.79 (d, 1C); 123.81 (d, 1C); 125.41 (d, 1C); 128.35 (d, 1C); 142.81 (s, 1C); 151.47 (s, 1C).

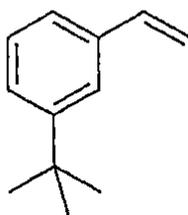
MS: m/z (相対的強度): (M⁺なし), 227 (2), 225 (2), 161 (100), 145 (14), 131 (10), 117 (19), 105 (12), 91 (18), 77 (10), 57 (65), 41 (20), 39 (14).

20

【0041】

i i) 1-tert-ブチル-3-ビニルベンゼン

【化9】



30

水酸化カリウム (140.9 g、2.51 mol、1.9 当量)、1-(1-プロモエチル)-3-tert-ブチルベンゼン (347.12 g、90.9% の gc 純度、1.31 mol、1 当量) および 2-プロパノール (2.6 kg) を、機械的攪拌機および還流冷却器を備えた 5 L の 3 首丸底フラスコ中に投入した。60 にて 2 時間攪拌した後、反応混合物を常温に冷却し、氷 (1.7 kg) 中に注入し、生成物をペンタン (1.5 L) で抽出した。このようにして得られた有機相を、水 (1 回分の量 750 mL) および飽和 NaHCO₃ 水溶液 (300 mL) で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。粗生成物を、ヘキサンを溶出剤としたシリカゲルカラム上でクロマトグラフィー分離して、生成物を無色油 (119.6 g、gc 純度は 93%) として得、これを、0.3 g の BHT で安定化した。Vigreux カラムを用いたフラッシュ蒸留 (3.4 mBar、60~64) により、1-tert-ブチル-3-ビニルベンゼン (105.3 g、gc 純度 > 97%、収率 = 50%) が得られた。

40

【0042】

分析データ：

【数4】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 1.37 (q, 9H); 5.27 (d, 1H); 5.78 (d, 1H); 6.77 (dd, 1H); 7.28 - 7.35 (m, 3H); 7.45 (s, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 31.31 (q, 3C); 34.62 (s, 1C); 113.42 (t, 1C); 123.17 (d, 1C); 123.42 (d, 1C); 124.92 (d, 1C); 128.23 (d, 1C); 137.22 (s, 1C); 137.35 (d, 1C); 151.30 (s, 1C).

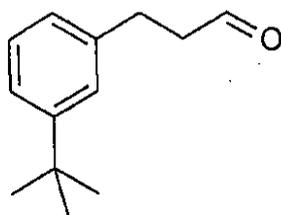
MS: m/z (相対的強度): 160 (M^+ , 19), 145 (100), 128 (12), 117 (56), 115 (19), 105 (17), 91 (16), 77 (10), 63 (6), 57 (7), 51 (8), 41 (8), 39 (13).

10

【0043】

iii) 3 - (3 - tert - ブチルフェニル) プロパナル

【化10】



20

1 - tert - ブチル - 3 - ビニルベンゼン (29 g、0.16 mol)、アセチルアセトナトジカルボニルロジウム (I) (41 mg、0.1 mol%) および亜硫酸トリフェニル (261 mg、0.99 mmol) を 88 g のトルエンに溶解した溶液を、250 mL のオートクレーブ容器に加えた。激しく攪拌した反応混合物を、合成ガス (水素と一酸化炭素との比率 1 : 1 での混合物 - 1 Bar) の圧力の下で 6 時間にわたり 80 °C に加熱した。粗製の反応混合物を、真空において濃縮し、ヘキサン中の 3% の MTBE を溶出剤としたシリカゲルカラム上でクロマトグラフィー分離して、3 - (3 - tert - ブチルフェニル) プロパナル (24.5 g、gc 純度 > 82%; 収率 = 63%) を得た。

【0044】

臭気: アルデヒド様、フローラル、ゴム。

30

分析データ:

【数5】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 1.35 (s, 9H); 2.81 (t, 2H); 2.96 (t, 2H); 7.01-7.30 (m, 4H); 9.85 (d, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 28.32 (t, 1C); 31.29 (q, 3C); 34.54 (s, 1C); 45.35 (t, 1C); 123.21 (d, 1C); 125.22 (d, 1C); 125.27 (d, 1C); 128.22 (d, 1C); 139.87 (s, 1C); 151.41 (s, 1C); 201.57 (d, 1C).

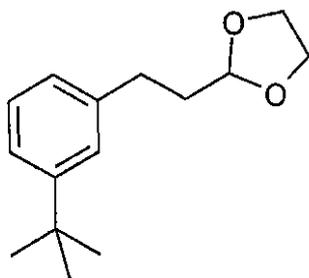
MS: m/z (相対的強度): 190 (M^+ , 32), 175 (82), 172 (0.5), 157 (4), 147 (12), 133 (21), 131 (100), 119 (11), 117 (12), 116 (11), 115 (17), 105 (16), 91 (26), 77 (10), 65 (5), 57 (17), 41 (9).

40

【0045】

iv) 2 - [2 - (3 - tert - ブチルフェニル) エチル] - 1, 3 - ジオキソラン

【化 1 1】



エチレングリコール (15 mL、0.27 mol、1.2 当量)、パラトルエンスルホン酸 (430 mg、1% w/w) およびシクロヘキサン (50 mL) を、ディーン・スターク、還流冷却器および機械的攪拌機を備えた 1 L の 3 つ首丸底フラスコ中に投入した。3 - (3 - tert - ブチルフェニル) プロパナール (50.6 g、gc 純度は 85%、0.22 mol) を、常温にて滴加した。還流において 2 時間攪拌した後に、反応混合物を常温に冷却し、水 (50 mL)、飽和 NaHCO₃ 水溶液で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮して、2 - [2 - (3 - tert - ブチルフェニル) エチル] - 1, 3 - ジオキソランを淡い黄色の着色油 (60 g、gc 純度 > 84% ; 収率 > 95%) の形態で得た。この物質を、これ自体で次の段階に用いた。

10

【0046】

臭気：フローラル、アルデヒド様、ミュゲ、リナロール。

20

分析データ：

【数 6】

¹H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 1.33 (s, 9H); 2.03 (m, 2H); 2.75 (m, 2H); 3.87-5.05 (m, 4H); 4.93 (t, 1H); 7.05 (m, 1H); 7.25 (m, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 30.37 (t, 1C); 31.35 (q, 3C); 34.56 (s, 1C); 35.64 (t, 1C); 64.91 (t, 2C); 103.91 (d, 1C); 122.79 (d, 1C); 125.41 (d, 2C); 128.02 (d, 1C); 141.13 (s, 1C); 151.16 (s, 1C).

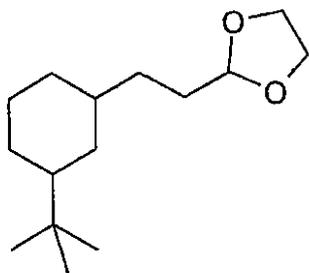
MS: m/z (相対的強度): 234 (M⁺, 7), 219 (1), 191 (3), 172 (17), 157 (12), 148 (11), 147 (13), 133 (32), 131 (24), 117 (16), 115 (16), 105 (13), 100 (40), 92 (43), 91 (22), 87 (41), 77 (6), 73 (100), 57 (48), 45 (20).

30

【0047】

v) 2 - [2 - (3 - tert - ブチルシクロヘキシル) エチル] - 1, 3 - ジオキソラン

【化 1 2】



40

5% の Ru / Al₂O₃ (3 g、5% w/w) を、2 - [2 - (3 - tert - ブチルフェニル) エチル] - 1, 3 - ジオキソラン (60 g、gc 純度は 84%、0.21 mol) と共に、100 mL のオートクレーブ容器中に投入した。混合物を、水素雰囲気 (60 Bar) 下で 130 °C にて 4 時間激しく攪拌した。反応混合物を濾過し、シクロヘキ

50

サンでリンスし、濃縮して、2 - [2 - (3 - tert - ブチルシクロヘキシル) エチル] - 1 , 3 - ジオキソランを淡い黄色の着色油 (62 . 1 g、gc 純度 > 87 % ; 収率 > 99 %) の形態で得た。この物質を、これ自体で次の段階に用いた。

【 0048 】

臭気：フローラル、ミュゲ、柑橘類様、サリチル酸塩、ミント様。

分析データ (主に 1 種の異性体) :

【 数 7 】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.50-1.80 (m, 14H); 0.79 (s, 9H); 3.76-3.93 (m, 4H); 4.79 (t, 1H).

10

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 26.63 (t, 1C); 27.30 (t, 1C); 27.49 (q, 3C); 31.35 (t, 1C); 31.87 (t, 1C); 32.41 (s, 1C); 33.08 (t, 1C); 34.27 (t, 1C); 38.03 (d, 1C); 47.91 (d, 1C); 64.76 (t, 2C); 104.91 (d, 1C).

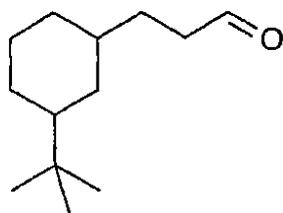
MS: m/z (相対的強度) 240 (M^+ , <1), 239 (1), 183 (1), 163 (3), 121 (7), 95 (4), 81 (4), 79 (4), 73 (100), 67 (5), 57 (10), 45 (7), 41 (8).

【 0049 】

v i) 3 - (3 - tert - ブチルシクロヘキシル) プロパナール

【 化 13 】

20



2 - [2 - (3 - tert - ブチルシクロヘキシル) エチル] - 1 , 3 - ジオキソラン (62 g、0 . 22 mol、gc 純度は 87 %) および 4 : 1 の比率でのジクロロメタン / アセトン (3 . 7 L) を、還流冷却器および機械的攪拌機を備えた 5 L の 3 つ首丸底フラスコ中に投入した。塩化鉄 (III) 六水和物 (212 . 3 g、0 . 78 mol、3 . 5 当量) を、反応物に常温にて加えた。次に、反応混合物を常温にて 4 時間攪拌し、その後 5 ~ 10 にて飽和 NaHCO_3 水溶液 (500 mL) を加えて反応停止した。次に、有機相を、ブライン (500 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。得られた粗生成物を、Vigreuxカラム (0 . 5 mBar、82 ~ 85) により蒸留して、無色油 (34 . 7 g、gc 純度 79 %) を得た。油を、ヘキサン中の 2 % の EtOAc を溶出剤としたシリカゲルカラム上でクロマトグラフィー分離し、3 - (3 - tert - ブチルシクロヘキシル) プロパナール (17 . 8 g、gc 純度 > 98 %、シス : トランス比 75 : 25 ; 収率 40 %) を得た。

30

【 0050 】

臭気：アルデヒド様、フローラル、ミュゲ、グリーン。

40

分析データ (2 種の異性体) :

【数 8】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.52-0.86 (m, 3H), 0.80 (s, 9H), 0.82 (s, 9H), 0.84-1.79 (m, 21H), 2.34-2.42 (m, 2H), 2.43 (td, 2H, $J=7.63, 1.83$ Hz), 9.75 (t, 1H, $J=1.95$ Hz), 9.77 (t, 1H, $J=1.83$ Hz).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 21.36 (t, 1C), 23.70 (t, 1C), 26.51 (t, 1C), 27.19 (q, 3C), 27.32 (q, 3C), 27.50 (t, 1C), 27.57 (t, 1C), 29.62 (t, 1C), 29.72 (t, 1C), 30.84 (t, 1C), 32.25 (s, 1C), 32.44 (s, 1C), 32.83 (t, 1C), 33.16 (d, 1C), 34.18 (t, 1C), 37.69 (d, 1C), 41.37 (d, 1C), 41.58 (t, 1C), 42.61 (t, 1C), 47.84 (d, 1C), 203.00 (d, 1C), 203.10 (d, 1C).

10

【0051】

純粋なシス異性体：

臭気：アルデヒド様、フローラル、ミュゲ、水様。

【数 9】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.52-0.67 (m, H); 0.76-0.86 (m, 2H); 0.82 (s, 9H); 0.94-1.02 (m, 1H); 1.12-1.25 (m, 2H); 1.47-1.57 (m, 2H); 1.65-1.79 (m, 4H); 2.43 (td, 2H, $J=7.63, 1.83$ Hz); 9.75 (t, 1H, $J=1.95$ Hz).

20

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 26.51 (t, 1C); 27.19 (q, 3C); 27.50 (t, 1C); 29.72 (t, 1C); 32.44 (s, 1C); 32.83 (t, 1C); 34.18 (t, 1C); 37.69 (d, 1C); 41.58 (t, 1C); 47.84 (d, 1C); 203.10 (d, 1C).

MS: m/z (相対的強度) (M^+ なし), 163 (7), 152 (3), 139 (29), 121 (28), 109 (3), 107 (5), 95 (26), 81 (25), 79 (20), 69 (12), 67 (23), 57 (100), 41 (41).

【0052】

純粋なトランス異性体：

臭気：アルデヒド様、フローラル、金属様。

30

【数 10】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.80 (s, 9H); 0.84-0.96 (m, 1H); 1.05-1.21 m, (2H); 1.30-1.43 (m, 2H); 1.43-1.55 (m, 2H); 1.55-1.63 (m, 1H); 1.64-1.79 (m, 4H); 2.34-2.42 (m, 2H); 9.77 (t, 1H, $J=1.83$ Hz).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 21.36 (t, 1C); 23.70 (t, 1C); 27.32 (q, 3C); 27.57 (t, 1C); 29.62 (t, 1C); 30.84 (t, 1C); 32.25 (s, 1C); 33.16 (d, 1C); 41.37 (d, 1C); 42.61 (t, 1C); 203.00 (d, 1C).

MS: m/z (相対的強度) (M^+ なし), 163 (4), 152 (6), 139 (34), 121 (28), 109 (5), 107 (5), 95 (30), 81 (27), 79 (22), 69 (12), 67 (24), 57 (100), 41 (45).

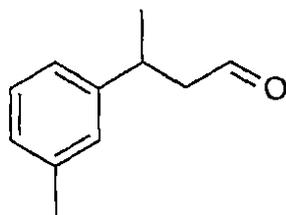
40

【0053】

例 3 - 3 - (3 - メチルシクロヘキシル) ブタナールの調製

i) 3 - (3 - メチルフェニル) ブタナール

【化14】



機械的攪拌機および還流冷却器を備えた1Lの3つ首丸底フラスコ中に、DMF(300 mL)、3-プロモトルエン(66.3 g、0.39 mol)、クロチルアルコール(99 mL、1.16 mol、3当量)、炭酸ナトリウム(102.5 g、0.97 mol、2.5当量)、臭化テトラブチルアンモニウム(107.6 g、0.39 mol、1当量)、酢酸パラジウム(7.8 g、11.6 mmol、3 mol%)およびトリ-*o*-トリルホスフィン(11.8 g、38.7 mmol、0.1当量)を導入した。100~105にて1時間攪拌した後、反応混合物を、常温に冷却した。反応混合物を、セライトで濾過した。このようにして得られた有機相を、MTBE(800 mL)で希釈し、水(1回分の量500 mL)で3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。得られた粗生成物を、Vigreuxカラム(1 m Bar、70~81)で分別蒸留して、無色油(39.6 g、g c 純度90%)を得た。油を、ヘキサン中の7%のEtOAcを溶出剤としたシリカゲルカラム上でクロマトグラフィー分離し、3-(3-メチルフェニル)ブタナール(12.5 g、g c 純度>99%; 収率36%)を得た。

10

20

【0054】

臭気：グリーン、水様/海洋様、アルデヒド様、マレニル(marenil)。

分析データ：

【数11】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm: 1.31 (d, 3H); 2.34 (s, 3H); 2.70 (m, 2H); 3.32 (m, 1H); 7.00-7.23 (m, 4H); 9.70 (t, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm: 21.42 (q, 1C); 22.15 (q, 1C); 34.21 (d, 1C); 51.68 (t, 1C); 123.69 (d, 1C); 127.24 (d, 1C); 127.52 (d, 1C); 128.53 (d, 1C); 138.21 (s, 1C); 145.38 (s, 1C); 201.96 (d, 1C).

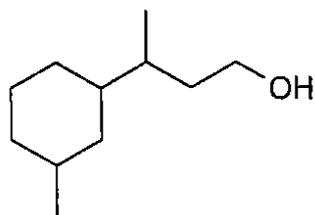
30

MS: m/z (相対的強度) 162 (M^+ , 71), 147 (33), 144 (13), 133 (8), 129 (14), 119 (100), 117 (37), 105 (76), 91 (61), 77 (21), 65 (16), 51 (9), 41 (13), 39 (13).

【0055】

ii) 3-(3-メチルシクロヘキシル)ブタン-1-オール

【化15】



40

5%のRu/Al₂O₃(500 mg、5% w/w)を、3-(3-メチルフェニル)ブタナール(10 g、61.6 mmol)と共に25 mLのオートクレーブ容器中に投入した。混合物を、水素雰囲気(65 Bar)下で130にて5.5時間激しく攪拌した。反応混合物を濾過し、シクロヘキサンでリンスし、濃縮した。得られた粗生成物を、

50

バルブ - バルブ蒸留 (4 . 5 m B a r 、 1 2 5 ~ 1 3 0) により蒸留して、3 - (3 - メチルシクロヘキシル) ブタン - 1 - オール (8 g 、 g c 純度 > 9 0 % ; 収率 7 6 %) を得た。

【 0 0 5 6 】

臭気：フローラル、ミュゲ、グリーン、ライラック、テルピネオール。

分析データ (2 種の異性体) :

【 数 1 2 】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.60-1.95 (m, 28H); 0.80-0.86 (m, 12H); 0.82 3.56-3.70 (m, 4H).

10

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 16.06 (q, 2C); 22.99 (q, 1C); 23.02 (q, 1C); 26.43 (t, 1C); 26.53 (t, 1C); 28.03 (t, 1C); 29.86 (t, 1C); 32.91 (d, 1C); 33.00 (d, 1C); 34.38 (d, 1C); 34.43 (d, 1C); 35.43 (t, 2C); 37.01 (t, 1C); 37.05 (t, 1C); 37.43 (t, 1C); 39.30 (t, 1C); 42.65 (d, 2C); 61.52 (t, 2C).

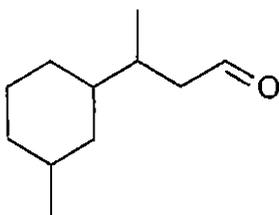
MS: m/z (相対的強度) (M⁺なし), 152 (3), 137 (2), 124 (57), 110 (8), 97 (77), 96 (36), 95 (51), 81 (37), 69 (21), 67 (17), 55 (100), 41 (28).

【 0 0 5 7 】

20

i i i) 3 - (3 - メチル) シクロヘキシルブタナール

【 化 1 6 】



Dess Martinペルヨージナン (1 7 . 4 g 、 4 1 m m o l 、 1 . 1 当量) をジクロロメタン (2 5 0 m L) に溶解した溶液を、機械的攪拌機および還流冷却器を備えた 2 L の 3 つ首丸底フラスコ中に投入した。3 - (3 - メチルシクロヘキシル) ブタン - 1 - オール (6 . 4 g 、 3 8 m m o l) を滴加し、続いて水 (7 4 0 μ L) のジクロロメタン (7 4 0 m L) 中の混合物を、常温にて 1 . 5 時間にわたり滴加した。常温にて 2 時間攪拌した後、混合物を、ジエチルエーテル (2 0 0 m L) で希釈し、飽和 N a H C O ₃ 水溶液と 1 0 % の N a ₂ S ₂ O ₃ との 1 : 1 混合物 (2 \times 1 0 0 m L) およびブライン (1 0 0 m L) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。油を、ヘキサン中の 7 % の E t O A c を溶出剤としたシリカゲルカラム上でクロマトグラフィー分離し、3 - (3 - メチル) シクロヘキシルブタナール (1 . 8 g 、 g c 純度 > 8 0 % ; 収率 2 8 %) を得た。

30

【 0 0 5 8 】

40

臭気：アルデヒド様、グリーン、ミュゲ。

分析データ (2 種の異性体) :

【数 1 3】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.54-0.83 (m, 4H); 0.83-0.91 (m, 12H); 1.12-1.47 (m, 8H); 1.53-1.67 (m, 6H); 1.68-1.77 (m, 2H); 1.89-1.99 (m, 2H); 2.13-2.22 (m, 2H); 2.40-2.48 (m, 2H); 9.73 (dd, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 16.87 (q, 2C); 22.92 (q, 1C); 22.93 (q, 1C); 26.25 (t, 1C); 26.32 (t, 1C); 28.57 (t, 1C); 29.68 (t, 1C); 32.78 (d, 1C); 32.87 (d, 1C); 33.00 (d, 1C); 33.02 (d, 1C); 35.21 (t, 2C); 37.91 (t, 1C); 39.01 (t, 1C); 42.55 (d, 1C); 42.56 (d, 1C); 48.50 (t, 1C); 48.51 (t, 1C); 203.46 (d, 2C).

10

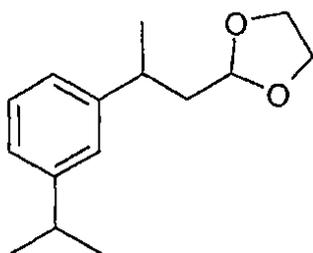
MS: m/z (相対的強度) 168 (M^+ , <1), 150 (2), 135 (11), 124 (75), 109 (10), 97 (49), 95 (88), 81 (21), 71 (14), 69 (18), 68 (16), 67 (17), 55 (100), 41 (33).

【0059】

例 4 - 3 - (3 - イソプロピルシクロヘキシル) ブタナールの調製

i) 2 - [2 - (3 - イソプロピルフェニル) プロピル] - 1 , 3 - ジオキソラン
【化 1 7】

20



エチレングリコール (1 8 m L 、 0 . 3 2 m o l 、 1 . 2 当量) 、 パラトルエンスルホン酸 (4 0 0 m g 、 1 % w / w) およびシクロヘキサン (5 0 m L) を、ディーン・スターク、還流冷却器および機械的攪拌機を備えた 1 L の 3 つ首丸底フラスコ中に投入した。Florhydral (登録商標) (3 - (3 - イソプロピルフェニル) ブタナール、4 9 . 3 g 、 0 . 2 6 m o l) を、常温にて滴加した。次に、攪拌した混合物を、還流において 3 時間加熱した。反応混合物を常温にて冷却し、水 (2 x 1 0 0 m L) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。得られた粗生成物を、Vigreuxカラム (7 . 2 m B a r 、 1 4 6) で蒸留して、2 - [2 - (3 - イソプロピルフェニル) プロピル] - 1 , 3 - ジオキソラン (2 3 9 g 、 g c 純度 > 9 8 % ; 収率 9 7 %) を得た。

30

【0060】

臭気：フローラル。

分析データ：

40

【数 1 4】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 1.25 (d, 6H, $J=7.08$ Hz); 1.30 (d, 3H, $J=7.08$ Hz); 1.83-1.90 (m, 1H); 1.98 - 2.04 (m, 1H); 2.85-2.99 (m, 2H); 3.76-3.84 (m, 2H); 3.92-3.99 (m, 2H); 4.70 (dd, 1H, $J=6.35, 4.15$ Hz); 7.02-7.08 (m, 3H); 7.20-7.25 (m, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 22.63 (q, 1C); 24.03 (q, 2C); 34.11 (d, 1C); 36.02 (d, 1C); 42.10 (t, 1C); 64.62 (t, 1C); 64.75 (t, 1C); 103.35 (d, 1C); 124.02 (d, 1C); 124.21 (d, 1C); 125.25 (d, 1C); 128.29 (d, 1C); 146.64 (s, 1C); 148.93 (s, 1C).

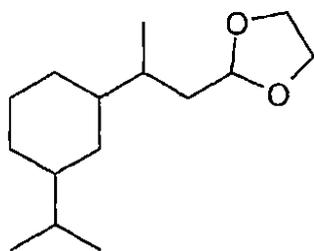
10

MS: m/z (相対的強度) 234 (M^+ , 1), 190 (1), 172 (7), 157 (7), 148 (43), 133 (13), 131 (13), 117 (10), 115 (12), 105 (100), 100 (1), 99 (20), 91 (22), 87 (46), 77 (8), 73 (93), 45 (22).

【0061】

i i) 2 - [2 - (3 - イソプロピルシクロヘキシル) プロピル] - 1 , 3 - ジオキソラン

【化 1 8】



20

5%のRu/Al₂O₃ (2 g、5% w/w)を、2-[2-(3-イソプロピルフェニル)プロピル]-1,3-ジオキソラン(40 g、0.17 mol)と共に100 mLのオートクレーブ容器中に投入した。混合物を、水素雰囲気(60~65 Bar)下で130にて4時間激しく攪拌した。反応混合物を濾過し、シクロヘキサンでリンスし、濃縮して、2-[2-(3-イソプロピルシクロヘキシル)プロピル]-1,3-ジオキソラン(126.5 g、 g_c 純度>98%; 収率>99%)を無色油の形態で得た。この物質を、これ自体で次の段階に用いた。

30

【0062】

臭気：グリーン、ピラジン、ダスト様、ベチベルソウ。

分析データ(2種の異性体)：

【数 1 5】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.72 (dd, 2H, $J=16.24, 12.08$ Hz); 0.83 (d, 6H, $J=6.84$ Hz); 0.82 (d, 6H, $J=6.84$ Hz); 0.89 (d, 3H, $J=6.84$ Hz); 0.88 (d, 3H, $J=6.84$ Hz); 0.92-1.82 (m, 26H); 3.78-3.85 (m, 4H); 3.91-3.98 (m, 4H); 4.87 (dd, 2H, $J=5.62, 4.64$ Hz).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 16.21 (q, 1C); 16.42 (q, 1C); 19.64 (q, 1C); 19.68 (q, 1C); 19.81 (q, 1C); 19.84 (q, 1C); 26.56 (t, 1C); 26.65 (t, 1C); 28.24 (t, 1C); 29.72 (t, 1C); 29.76 (t, 1C); 29.99 (t, 1C); 31.89 (t, 1C); 33.09 (d, 1C); 33.11 (d, 1C); 33.67 (t, 1C); 34.35 (d, 1C); 34.41 (d, 1C); 38.12 (t, 1C); 38.43 (t, 1C); 43.06 (d, 1C); 43.20 (d, 1C); 44.19 (d, 1C); 44.27 (d, 1C); 64.57 (t, 1C); 64.58 (t, 1C); 64.74 (t, 1C); 64.74 (t, 1C); 104.20 (d, 1C); 104.24 (d, 1C).

10

MS: 主要な異性体: m/z (相対的強度) (M^+ なし), 152 (2), 135 (1), 109 (3), 95 (2), 82 (4), 73 (100), 69 (4), 67 (5), 55 (5), 45 (7), 41 (6).

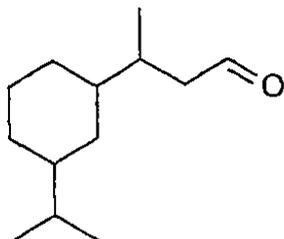
主要でない異性体: m/z (相対的強度) (M^+ なし), 152 (2), 135 (1), 109 (3), 95 (2), 82 (4), 73 (100), 69 (4), 67 (5), 55 (5), 45 (7), 41 (7).

20

【0063】

i i i) 3 - (3 - イソプロピルシクロヘキシル) ブタナール

【化 1 9】



30

2 - [2 - (3 - イソプロピルシクロヘキシル) プロピル] - 1 , 3 - ジオキソラン (5 g 、 20 . 8 mmol) およびジクロロメタン : アセトンの 4 : 1 混合物 (300 mL) を、還流冷却器および機械的攪拌機を備えた 3 L の 3 つ首丸底フラスコ中に投入した。塩化鉄 (III) 六水和物 (19 . 7 g 、 72 . 8 mmol 、 3 . 5 当量) を、常温にて加えた。次に、反応混合物を常温にて 4 時間攪拌し、その後飽和 NaHCO_3 水溶液 (500 mL) を加えて 5 ~ 10 にて反応停止した。次に、有機相をブライン (500 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。得られた粗生成物を、Vigreux カラム (1 . 3 m Bar 、 89) により蒸留して、3 - (3 - イソプロピルシクロヘキシル) ブタナール (23 . 9 g 、 gc 純度 > 91 % ; 収率 62 %) を得た。

40

【0064】

臭気 : グリーン、バイオレット、シロバナイリス、アルデヒド様。

分析データ (2 種の異性体) :

【数 1 6】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.65–0.76 (m, 2H); 0.78–0.94 (m, 4H); 0.80–0.85 (m, 6H); 0.82 (d, 6H, $J=6.84$ Hz); 0.90 (d, 3H, $J=7.08$ Hz); 0.89 (d, 3H, $J=6.84$ Hz); 0.97–1.10 (m, 2H); 1.12–1.28 (m, 4H); 1.51–1.69 (m, 8H); 1.72–1.82 (m, 2H); 1.90–2.02 (m, 2H); 2.13–2.23 (m, 2H); 2.42 (dd, 1H, $J=4.88, 1.71$ Hz); 2.46 (dd, 1H, $J=4.88, 1.95$ Hz); 9.73 (dd, 2H, $J=2.81, 2.08$ Hz).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 16.74 (q, 1C); 17.03 (q, 1C); 19.56 (q, 1C); 19.58 (q, 1C); 19.79 (q, 1C); 19.81 (q, 1C); 26.37 (t, 1C); 26.45 (t, 1C); 28.84 (d, 1C); 29.46 (t, 1C); 29.51 (t, 1C); 29.96 (t, 1C); 32.64 (t, 1C); 33.01 (d, 1C); 33.02 (d, 1C); 33.16 (d, 2C); 33.66 (t, 1C); 42.73 (d, 1C); 42.83 (d, 1C); 44.01 (d, 1C); 44.10 (d, 1C); 48.39 (t, 1C); 48.64 (t, 1C); 203.36 (d, 1C); 203.40 (d, 1C).

10

MS: m/z (相対的強度) (M^+ なし), 178 (2), 163 (2), 152 (49), 135 (24), 125 (9), 123 (13), 109 (74), 95 (13), 93 (12), 82 (100), 69 (77), 67 (41), 55 (39), 41 (49).

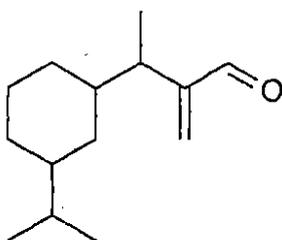
20

【0065】

例 5 - 3 - (3 - イソプロピルシクロヘキシル) - 2 - メチルブタナールの調製

i) 3 - (3 - イソプロピルシクロヘキシル) - 2 - メチレンブタナール

【化 2 0】



30

3 - (3 - イソプロピルシクロヘキシル) ブタナール (6 g、30.5 mmol) をイソプロパノール (3.5 mL) に溶解した溶液、続いてホルムアルデヒド (水中 37 重量%、30.5 mmol、1 当量) を、還流冷却器および機械的攪拌機を備えた 50 mL の三つ首丸底フラスコ中に投入した。プロピオン酸 (228 μL 、3.0 mmol、0.1 当量) およびピロリジン (255 μL 、3.0 mmol、0.1 当量) を、常温にて加えた。次に、反応混合物を、45 にて 3 時間攪拌した。粗製の混合物を常温に冷却し、MTBE (100 mL) に溶解し、飽和 NaHCO_3 水溶液 (100 mL)、ブライン (100 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。粗生成物を、ヘキサン中の 3% の EtOAc を溶出剤としたシリカゲルカラム上でクロマトグラフィー分離し、3 - (3 - イソプロピルシクロヘキシル) - 2 - メチレンブタナール (5 g、 g_c 純度 > 99%; 収率 78%) を得た。

40

【0066】

臭気：木のような、フルーティー、グリーン、アルデヒド様。

分析データ (2 種の異性体) :

【数 1 7】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.48-1.82 (m, 40H), 2.50-2.63 (m, 2H), 5.98-6.03 (m, 2H), 6.17-6.22 (m, 2H), 9.48 - 9.53 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 15.87 (q, 1C), 16.08 (q, 1C), 19.49 (q, 2C), 19.85 (q, 2C), 26.32 (t, 1C), 26.40 (t, 1C), 29.10 (t, 1C), 29.27 (t, 1C), 29.29 (t, 1C), 31.28 (t, 1C), 32.77 (t, 1C), 32.99 (d, 1C), 33.07 (d, 1C), 34.82 (t, 1C), 36.72 (d, 1C), 36.75 (d, 1C), 41.40 (d, 1C), 41.62 (d, 1C), 43.88 (d, 1C), 44.00 (d, 1C), 133.97 (t, 2C), 154.69 (s, 1C), 154.73 (s, 1C), 194.78 (d, 1C), 194.80 (d, 1C).

10

MS: 主要でない異性体: m/z (相対的強度) 208 (M^+ , 1), 193 (1), 165 (3), 147 (7), 125 (62), 109 (5), 105 (4), 95 (5), 91 (6), 83 (47), 69 (100), 55 (35), 41 (33).

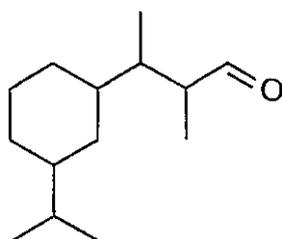
主要でない強度 m/z (相対的強度): 208 (M^+ , 1), 193 (1), 165 (2), 147 (5), 125 (63), 109 (4), 105 (4), 95 (4), 91 (5), 83 (47), 69 (100), 55 (33), 41 (31).

【0067】

20

i i) 3 - (3 - イソプロピルシクロヘキシル) - 2 - メチルブタナール

【化 2 1】



30

5%のPd/C(250mg、5% w/w)を、メタノール(5mL)中の3-(3-イソプロピルシクロヘキシル)-2-メチレンブタナール(4.5g、21.6mmol)と共に、25mLのオートクレーブ容器中に投入した。混合物を、水素雰囲気(10Bar)下で40~45にて40分間激しく攪拌した。触媒をセライトで濾過し、溶液を濃縮した。得られた粗生成物を、パルプ-パルプ蒸留(2.5mBar、117)で蒸留して、3-(3-イソプロピルシクロヘキシル)-2-メチルブタナール(3g、g c純度>90%;収率=67%)を得た。

【0068】

臭気: グリーン、バイオレット、リンゴ、キュウリ。

分析データ(2種の異性体):

40

【数 1 8】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.57–0.79 (m, 2H), 0.79–0.93 (m, 18H), 0.95 (dd, 2H, $J=6.96, 2.81$ Hz), 1.01–1.05 (m, 6H), 1.06–1.31 (m, 4H), 1.31–1.46 (m, 5H), 1.46–1.70 (m, 8H), 1.70–1.86 (m, 3H), 2.27–2.56 (m, 2H), 9.60–9.64 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 11.67 (q, 1C), 11.70 (q, 1C), 13.95 (q, 1C), 14.05 (q, 1C), 19.51 (q, 1C), 19.62 (q, 1C), 19.80 (q, 1C), 19.83 (q, 1C), 26.39 (t, 1C), 26.58 (t, 1C), 28.03 (t, 1C), 29.37 (t, 1C), 29.52 (t, 1C), 31.73 (t, 1C), 31.80 (t, 1C), 33.00 (d, 1C), 33.03 (d, 1C), 35.30 (t, 1C), 39.26 (d, 1C), 39.42 (d, 1C), 39.76 (d, 1C), 39.77 (d, 1C), 44.01 (d, 1C), 44.30 (d, 1C), 49.69 (d, 1C), 49.82 (d, 1C), 206.04 (d, 1C), 206.09 (d, 1C).

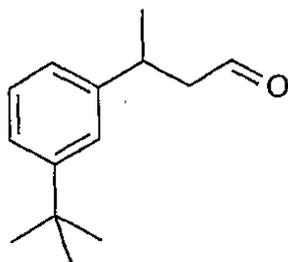
MS: 主要な異性体: m/z (相対的強度) 210 (M^+ , <1), 192 (1), 177 (2), 152 (48), 149 (14), 123 (12), 109 (66), 97 (14), 95 (15), 82 (100), 69 (82), 55 (47), 41 (49).

【0069】

例 6 - 3 - (3 - tert - ブチルシクロヘキシル) ブタナールの調製

i) 3 - (3 - tert - ブチルフェニル) ブタナール

【化 2 2】



機械的攪拌機および還流冷却器を備えた 1 L の 3 つ首丸底フラスコ中に、DMF (2 0 0 mL)、1 - ブロモ - 3 - tert - ブチルベンゼン (5 4 . 3 g、0 . 2 5 mol)、クロチルアルコール (6 5 mL、0 . 7 6 mol、3 当量)、炭酸ナトリウム (6 6 . 2 g、0 . 6 2 mol、2 . 5 当量)、臭化テトラブチルアンモニウム (6 9 . 5 g、0 . 2 5 mol、1 当量)、酢酸パラジウム (5 . 0 5 g、7 . 5 mmol、3 mol %) およびトリ - o - トリルホスフィン (7 . 6 g、2 5 mmol、0 . 1 当量) を導入した。9 0 ~ 1 0 0 にて 1 時間攪拌した後、反応混合物を常温に冷却した。反応混合物をセライトで濾過した。このようにして得られた有機相を、MTBE (5 0 0 mL) で希釈し、水 (1 回分の量 5 0 0 mL) で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。得られた粗生成物を、バルブ - バルブ蒸留 (3 mBar、1 2 1) で蒸留して、無色油 (3 4 . 7 g、gc 純度 7 3 %) を得た。粗生成物を、ヘキサン中の 5 % の EtOAc を溶出剤としたシリカゲルカラム上でクロマトグラフィー分離し、3 - (3 - tert - ブチルフェニル) ブタナール (1 2 . 3 g、gc 純度 9 9 % ; 収率 3 9 %) を得た。

【0070】

臭気：フローラル、アルデヒド様、ミュゲ、海洋様。

分析データ：

【数 1 9】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 1.33 (d, 3H, $J=5.86$ Hz); 1.32 (s, 9H); 2.61–2.80 (m, 2H); 3.36 (qt, 1H, $J=7.16, 6.96$ Hz); 7.01–7.07 (m, 1H); 7.23–7.27 (m, 3H); 9.72 (t, 1H, $J=2.08$ Hz).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 22.15 (q, 1C); 31.35 (q, 3C); 34.53 (d, 1C); 34.66 (s, 1C); 51.83 (t, 1C); 123.49 (d, 1C); 123.55 (d, 1C); 123.91 (d, 1C); 128.30 (d, 1C); 145.06 (s, 1C); 151.48 (s, 1C); 202.04 (d, 1C).

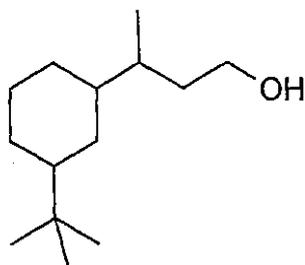
MS: m/z (相対的強度) 204 (M^+ , 12), 189 (31), 171 (4), 161 (30), 147 (100), 145 (81), 130 (17), 119 (24), 117 (23), 115 (21), 105 (25), 91 (36), 77 (14), 65 (8), 57 (52), 41 (31).

10

【0071】

i i) 3 - (3 - t e r t - ブチルシクロヘキシル) ブタン - 1 - オール

【化 2 3】



20

5%のRu/Al₂O₃ (75 mg、5% w/w)を、3-(3-tert-ブチルフェニル)ブタール (1.5 g、52 mmol)と共に、25 mLのオートクレーブ容器中に投入した。混合物を、水素雰囲気 (60~65 Bar) 下で130 °Cにて10時間激しく攪拌した。反応混合物を濾過し、シクロヘキサンでリンスし、濃縮した。得られた粗生成物を、バルブ-バルブ蒸留 (0.5 mBar、125~135 °C) で蒸留して、3-(3-tert-ブチルシクロヘキシル)ブタン-1-オール (1 g、gc純度 > 99% ; 収率 62%) を得た。

30

【0072】

臭気：無臭。

分析データ (2種の異性体) :

【数 2 0】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.63–0.80 (m, 2H); 0.81–0.87 (m, 6H); 0.83 (s, 18H); 0.87–1.88 (m, 26H); 3.54–3.80 (m, 4H).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 15.91 (q, 1C); 16.35 (q, 1C); 26.84 (t, 1C); 26.93 (t, 1C); 27.50 (t, 1C); 27.51 (t, 1C); 27.57 (q, 3C); 27.58 (q, 3C); 28.08 (t, 1C); 29.72 (t, 1C); 29.93 (t, 1C); 31.57 (t, 1C); 32.54 (s, 1C); 32.57 (s, 1C); 34.70 (d, 1C); 34.71 (d, 1C); 36.85 (t, 1C); 37.40 (t, 1C); 43.08 (d, 1C); 43.31 (d, 1C); 48.27 (d, 1C); 48.35 (d, 1C); 61.65 (t, 1C); 61.73 (t, 1C).

10

MS: 主要でない異性体: m/z (相対的強度) (M^+ なし), 197 (1), 194 (2), 179 (1), 166 (23), 155 (30), 137 (30), 123 (11), 110 (43), 109 (41), 95 (62), 83 (35), 81 (94), 69 (44), 67 (48), 57 (100), 41 (56).

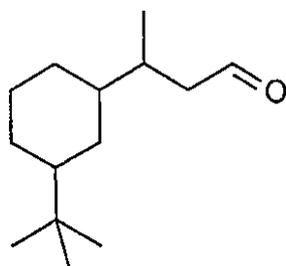
主要な異性体: m/z (相対的強度) (M^+ なし), 197 (1), 194 (2), 179 (1), 166 (26), 155 (35), 137 (34), 123 (13), 110 (46), 109 (44), 95 (64), 83 (36), 81 (97), 69 (45), 67 (49), 57 (100), 41 (56).

【0073】

20

iii) 3 - (3 - tert - ブチルシクロヘキシル) ブタナール

【化 2 4】



30

Dess Martinペルヨージナン (1.8 g、4.2 mmol、1.1当量) をジクロロメタン (30 mL) に溶解した溶液を、機械的攪拌機および還流冷却器を備えた250 mLの3つ首丸底フラスコ中に投入した。3 - (3 - tert - ブチルシクロヘキシル) ブタン - 1 - オール (805 mg、3.79 mmol) を滴加し、続いてジクロロメタン (75 mL) 中の水 (75 mL) の混合物を、常温にて1.5時間にわたり滴加した。常温にて2時間攪拌した後、混合物を、ジエチルエーテル (100 mL) で希釈し、飽和 NaHCO_3 水溶液と10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液との1:1混合物 (50 mL) およびブライン (50 mL) で洗浄した。有機相を、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。粗生成物を、ヘキサン中の5%のEtOAcを溶出剤としたシリカゲルカラム上でクロマトグラフィー分離し、3 - (3 - tert - ブチルシクロヘキシル) ブタナール (100 mg、g

40

【0074】

臭気: アルデヒド様、フローラル、ハーブ様、水様。

分析データ (2種の異性体):

【数 2 1】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.60-1.95 (m, 20H); 0.82 (s, 18H); 0.89-0.92 (t, 6H); 1.93 (m, 2H); 2.15-2.47 (m, 4H); 9.74 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 16.67 (q, 1C); 17.19 (q, 1C); 26.63 (t, 1C); 26.71 (t, 1C); 27.34 (t, 2C); 27.54 (q, 6C); 28.61 (t, 1C); 29.75 (t, 1C); 30.34 (t, 1C); 31.33 (t, 1C); 32.54 (s, 1C); 32.55 (s, 1C); 33.28 (d, 1C); 33.31 (d, 1C); 43.01 (d, 1C); 43.16 (d, 1C); 48.11 (d, 1C); 48.18 (d, 1C); 48.33 (t, 1C); 48.78 (t, 1C); 203.44 (s, 1C); 203.50 (s, 1C).

10

MS: 主要でない異性体: m/z (相対的強度): (M^+ なし), 177 (4), 166 (19), 135 (26), 121 (8), 109 (54), 95 (23), 93 (15), 81 (37), 79 (22), 67 (42), 57 (76), 55 (38), 41 (100), 39 (49).

主要な異性体: m/z (相対的強度): (M^+ なし), 177 (4), 166 (19), 135 (26), 121 (8), 109 (46), 95 (22), 93 (14), 81 (33), 79 (19), 67 (40), 57 (68), 55 (31), 41 (100), 39 (45).

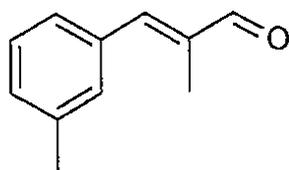
【0075】

例 7 - 2 - メチル - 3 - (3 - メチルシクロヘキシル) プロパナールの調製

20

i) (2 E) - 2 - メチル - 3 - (3 - メチルフェニル) アクリルアルデヒド

【化 2 5】



水酸化カリウム (24 g、0.36 mol、0.6 当量、純度は 85%) をエチレングリコール (120 g) および水 (12 g) に溶解した溶液を、還流冷却器および機械的攪拌機を備えた 500 mL の三首丸底フラスコ中に投入した。3 - メチルベンズアルデヒド (70 g、0.59 mol) を滴加した。攪拌した反応混合物を、38 ~ 42 °C にて加熱し、プロピオンアルデヒド (41 g、0.71 mol、1.2 当量) を、3.25 時間にわたり加えた。40 °C にてさらに 1 時間後、反応混合物を常温に冷却し、2 つの層を分離させた。このようにして得られた有機層を、水 (2 × 100 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。得られた粗生成物を、Vigreux カラム (1.0 m Bar、87 ~ 92 °C) により蒸留して、(2 E) - 2 - メチル - 3 - (3 - メチルフェニル) アクリルアルデヒド (65.9 g、 g_c 純度 > 95% ; 収率 70%) を得た。

30

【0076】

臭気: 香辛料様、シナモン。

40

分析データ:

【数 2 2】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 2.09 (d, 3H); 2.42 (s, 3H); 7.20-7.38 (m, 5H); 9.59 (s, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 10.92 (q, 1C); 21.37 (q, 1C); 127.08 (d, 1C); 128.54 (d, 1C); 130.33 (d, 1C); 130.70 (d, 1C); 135.05 (s, 1C); 138.13 (s, 1C); 138.31 (s, 1C); 150.03 (d, 1C); 195.55 (d, 1C).

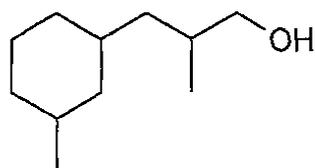
MS: m/z (相対的強度): 160 (M^+ , 25), 159 (22), 145 (100), 131 (12), 128 (14), 117 (60), 115 (60), 105 (5), 91 (42), 77 (13), 65 (13), 63 (14), 51 (14), 39 (25).

10

【0077】

i i) 2 - メチル - 3 - (3 - メチルシクロヘキシル) プロパン - 1 - オール

【化 2 6】



20

5%のRu/Al₂O₃ (630 mg、2.7% w/w)を、(2E)-2-メチル-3-(3-メチルフェニル)アクリルアルデヒド(23.5 g、0.15 mol)と共に、50 mLのオートクレーブ容器中に投入した。混合物を、水素雰囲気(45~50 Bar)下で160にて7時間激しく攪拌した。触媒を濾過し、溶液をシクロヘキサンでリンスし、濃縮した。得られた粗生成物を、Vigreuxカラム(5 m Bar、102~104)により蒸留して、2-メチル-3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパン-1-オール(13.7 g、g c 純度 > 81%; 収率60%)を得た。

【0078】

臭気: フローラル、ミュゲ、柑橘類様。

30

分析データ(2種の異性体):

【数 2 3】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.4-1.8 (m, 28H); 0.83-0.90 (m, 12H); 3.32-3.35 (m, 4H).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 16.84 (q, 1C); 16.845 (q, 1C); 22.92 (q, 1C); 22.94 (q, 1C); 26.26 (t, 1C); 26.34 (t, 1C); 32.58 (d, 1C); 32.60 (d, 1C); 32.62 (d, 1C); 32.72 (d, 1C); 33.84 (t, 2C); 34.79 (d, 1C); 34.81 (d, 1C); 35.32 (t, 2C); 41.19 (t, 1C); 41.21 (t, 1C); 41.96 (t, 1C); 43.16 (t, 1C); 68.73 (t, 1C); 68.74 (t, 1C).

40

MS: 主要な異性体: m/z (相対的強度) (M^+ なし), 152 (7), 137 (7), 123 (5), 110 (41), 97 (46), 95 (100), 82 (44), 81 (52), 69 (32), 67 (24), 55 (97), 41 (34).

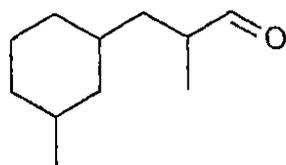
主要でない異性体: m/z (相対的強度) (M^+ なし), 152 (5), 137 (6), 123 (5), 110 (39), 97 (35), 95 (100), 82 (43), 81 (53), 69 (29), 67 (24), 55 (89), 41 (34).

【0079】

50

i i i) 2 - メチル - 3 - (3 - メチルシクロヘキシル) プロパナル

【化 2 7】



Dess Martinペルヨージナン (4 . 1 g、9 . 7 m m o l、1 . 1 当量) をジクロロメタン (4 3 m L) に溶解した溶液を、機械的攪拌機および還流冷却器を備えた 2 5 0 m L の 3 つ首丸底フラスコ中に投入した。2 - メチル - 3 - (3 - メチルシクロヘキシル) プロパン - 1 - オール (1 . 5 g、8 . 8 m m o l) を滴加し、続いてジクロロメタン (1 2 7 m L) 中の水 (1 2 7 μ L) の混合物を、常温にて 1 時間にわたり滴加した。常温にて 1 時間攪拌した後、混合物を、ジエチルエーテル (1 0 0 m L) で希釈し、飽和 N a H C O ₃ 水溶液と 1 0 % N a ₂ S ₂ O ₃ 水溶液との 1 : 1 混合物 (5 0 m L) およびブライン (5 0 m L) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。粗生成物を、ヘキサン中の 5 % の E t O A c を溶出剤としたシリカゲルカラム上でクロマトグラフィー分離し、2 - メチル - 3 - (3 - メチルシクロヘキシル) プロパナル (8 0 0 m g、g c 純度 > 9 0 % ; 収率 5 4 %) を得た。

10

【 0 0 8 0】

20

臭気：フローラル、柑橘類様、クミンック、ニトリル。

分析データ (2 種の異性体) :

【数 2 4】

¹H NMR (4 0 0 M H z、C H L O R O F O R M - d) δ p p m : 0 . 4 - 1 . 8 (m、2 4 H) ; 0 . 8 4 (d、6 H) ; 1 . 0 4 (d、6 H) ; 2 . 3 0 - 2 . 6 0 (m、2 H) ; 9 . 5 6 (d、2 H) .

¹³C NMR (1 0 1 M H z、C H L O R O F O R M - d) δ p p m : 1 3 . 7 4 (q、1 C) ; 1 3 . 7 6 (q、1 C) ; 2 2 . 8 1 (q、1 C) ; 2 2 . 8 3 (q、1 C) ; 2 6 . 0 8 (t、1 C) ; 2 6 . 1 3 (q、1 C) ; 3 2 . 5 2 (d、2 C) ; 3 2 . 5 7 (t、1 C) ; 3 3 . 2 2 (t、1 C) ; 3 4 . 9 9 (d、1 C) ; 3 5 . 0 2 (d、1 C) ; 3 5 . 1 2 (t、1 C) ; 3 5 . 1 7 (t、1 C) ; 3 8 . 3 1 (t、1 C) ; 3 8 . 3 5 (t、1 C) ; 4 1 . 8 5 (t、1 C) ; 4 2 . 4 9 (t、1 C) ; 4 3 . 7 2 (d、1 C) ; 4 3 . 7 4 (d、1 C) ; 2 0 5 . 5 8 (s、2 C) .

30

M S : 主要な異性体: m / z (相対的強度) 1 6 8 (M⁺, 1) , 1 5 0 (5) , 1 3 5 (1 0) , 1 2 5 (6) , 1 1 1 (6 8) , 1 1 0 (5 8) , 9 7 (2 6) , 9 5 (6 3) , 8 3 (1 7) , 8 2 (2 2) , 8 1 (2 7) , 6 9 (5 9) , 6 7 (2 2) , 5 8 (3 6) , 5 5 (1 0 0) , 4 1 (4 1) .

主要でない異性体: m / z (相対的強度) 1 6 8 (M⁺, < 1) , 1 5 0 (3) , 1 3 5 (1 2) , 1 2 5 (5) , 1 1 0 (6 0) , 9 7 (2 2) , 9 5 (7 5) , 8 3 (1 5) , 8 2 (2 6) , 8 1 (3 2) , 6 9 (6 3) , 6 7 (2 6) , 5 8 (4 0) , 5 5 (1 0 0) , 4 1 (4 5) .

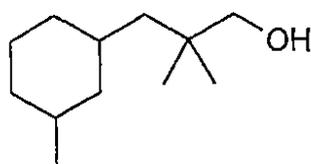
40

【 0 0 8 1】

例 8 - 2 , 2 - ジメチル - 3 - (3 - メチルシクロヘキシル) プロパノールの調製

i) 2 , 2 - ジメチル - 3 - (3 - メチルシクロヘキシル) プロパン - 1 - オール

【化 2 8】



50

5%のRh/C(450mg、15% w/w)を、2,2-ジメチル-3-(3-メチルフェニル)プロパン-1-オール(6g、34mmol)の水(17mL)中の混合物を含む50mLのオートクレーブ容器中に投入した。混合物を、水素雰囲気(10Bar)下で60℃にて6時間激しく攪拌した。反応混合物を濾過し、濾液をMTBE(25mL)で抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。得られた粗生成物を、バルブ-バルブ蒸留(2.5mBar、90℃)で蒸留して、2,2-ジメチル-3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパン-1-オール(5.1g、gc純度>99%;収率82%)を得た。

【0082】

臭気：アルデヒド様、脂肪様/油っぽい、フローラル。

分析データ：

【数25】

¹H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.51-0.88 (m, 2H), 0.79-0.87 (m, 9H), 0.95-1.76 (m, 10H), 1.87 (br. s., 1H), 3.25 (s, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 22.90 (q, 1C), 24.30 (q, 1C), 24.31 (t, 1C), 26.53 (d, 1C), 32.90 (d, 1C), 33.58 (t, 1C), 34.83 (t, 1C), 35.48 (t, 1C), 35.68 (s, 1C), 44.95 (t, 1C), 46.26 (t, 1C), 72.32 (t, 1C).

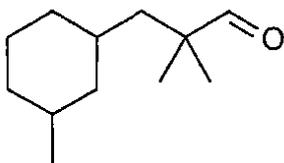
MS: 主要な異性体: m/z (相対的強度) (M⁺なし), 153 (34), 137 (3), 111 (11), 97 (100), 83 (29), 69 (20), 55 (74), 41 (23).

主要でない異性体 m/z (相対的強度): (M⁺なし), 153 (33), 137 (6), 111 (11), 97 (100), 83 (30), 69 (23), 55 (79), 41 (25).

【0083】

ii) 2,2-ジメチル-3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパナール

【化29】



Dess Martinペルヨージナン(9.0g、21.1mmol、1.3当量)をジクロロメタン(165mL)に溶解した溶液を、機械的攪拌機および還流冷却器を備えた250mLの3つ首丸底フラスコ中に投入した。溶液を、氷/塩浴により0℃に冷却した。2,2-ジメチル-3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパン-1-オール(3.0g、16.3mmol)を滴加した。常温にて2時間攪拌した後、混合物を-15℃に冷却し、固体を濾別した。次に、有機溶液を濃縮した。得られた粗生成物を、ヘキサン中の2%のEtOAcを溶出剤としたシリカゲルカラム上でクロマトグラフィー分離し、2,2-ジメチル-3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパナール(1.0g、gc純度>85%;収率33%)を得た。

【0084】

臭気：海洋様、水様。

分析データ：

10

20

30

40

【数 2 6】

^1H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 0.45-0.79 (m, 2H), 0.81 (d, 3H, J=6.59 Hz), 1.02 (s, 6H), 1.10-1.79 (m, 10H), 9.45 (t, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm: 21.98 (q, 1C), 22.09 (q, 1C), 22.81 (q, 1C), 26.22 (t, 1C), 32.66 (d, 1C), 34.13 (t, 1C), 34.20 (d, 1C), 34.77 (t, 1C), 43.47 (t, 1C), 45.78 (t, 1C), 45.94 (s, 1C), 206.80 (d, 1C).

MS: 主要な異性体: m/z (相対的強度) 182 (M^+ , <1), 164 (2), 153 (15), 135 (2), 125 (4), 111 (21), 97 (100), 83 (28), 72 (94), 69 (30), 55 (89), 41 (32).

10

【0085】

例 9 - 臭気の強度

3 - (3 - t e r t - ブチルシクロヘキシル) プロパナール (以下化合物 1 と表す) を、DPG で 10 重量% のレベルに希釈した。比較のために、Florhydral (登録商標) を DPG に溶解した 10 重量% 溶液および純粋な Lily aldehyde (登録商標) 組成物を、調製した。

3 種の組成物を、スメリングストリップ (smelling strip) に加え、臭気の強度を、多数のプロの香料調合者により評価した。すべての香料調合者により、化合物 1 が Lily aldehyde (登録商標) および Florhydral (登録商標) より強力な臭気を有することが示された。

20

【0086】

例 10 - 毛髪に関する性能

Pantene (登録商標) シャンプーを、0.2% にて加えた - 80 mg の成分を、40 g の Pantene (登録商標) シャンプーベースに加えた。0.2% の Lily aldehyde (登録商標) を加えた Pantene (登録商標) シャンプーを、標準として用いた (尺度 0 ~ 10 ; Lily aldehyde (登録商標) = 5)。無香性の Pantene (登録商標) を、対照のために用いた。

【0087】

「コーカサス系ヨーロッパ人」由来の付け毛 (switch) を用いた。付け毛を湿潤させ、10 重量% の乾燥付け毛を製品中に加えた。シャンプーを、付け毛中に 30 秒間マッサージした。次に、ミュゲ臭気強度 (発泡時強度) を評価した。付け毛を、ハンドホット (hand hot) の温水の下でリンスし、タオル乾燥した。次に、ミュゲ臭気強度 (湿潤時強度) を評価した。付け毛を、臭気のない室内で 3 時間自然乾燥した。次に、ミュゲ臭気強度 (乾燥時強度) を評価した。

30

【0088】

【表 1】

成分	乾燥時強度		湿潤時強度		発泡時強度	
	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲
LILY ALDEHYDE	5	----	5	----	5	----
化合物 1 10% DPG	8	7 - 10	8	7 - 10	9	7 - 10
FLORHYDRAL 10% DPG	4	2 - 7	6	4 - 8	5	4 - 6

40

【0089】

化合物 1 は、Pantene (登録商標) シャンプーにおいて Florhydral (登録商標) を上回った。これは、発泡時、湿潤時および乾燥時の毛髪において、極めて直線的な性能を示し、基準のいずれよりも乾燥時毛髪においてはるかに持続的であることが、明らかになった。

50

【 0 0 9 0 】

例 1 1 - Ariel (登録商標) high suds 中の性能 (手洗い粉末)

Ariel (登録商標) high suds に、0.1% で加えた - 20 mg の成分を、20 g の粉末に加えた。0.1% の Lily aldehyde (登録商標) を加えた Ariel (登録商標) high suds を、標準として用いた。無香性の Ariel (登録商標) high suds を、対照として用いた。

【 0 0 9 1 】

プラスチックボウルにおいて、ボウルからの香り (bloom) を、4.5 g の Ariel (登録商標) high suds を 2 リットルのぬるい水に溶解することにより、評価した。2 つのテリータオル地布を、溶液中で 5 分間攪拌した。洗浄溶液を評価し (尺度 0 ~ 10 ; Lily aldehyde (登録商標) = 5)、ボウルからの強度の数字を付与した。1 つの布をぬるい水中で

10

【 0 0 9 2 】

【表 2】

成分	強度		強度	
	ボウルから		リンスした布	
	平均	範囲	平均	範囲
LILY ALDEHYDE	5	----	5	----
化合物 1 10% DPG	5	3 - 7	8	7 - 8
FLORHYDRAL 10% DPG	3	2 - 4	4	2 - 6

20

【 0 0 9 3 】

化合物 1 を含む Ariel (登録商標) high suds は、Florhydral (登録商標) より大きい強度を示した。化合物 1 を含む Ariel (登録商標) high suds でリンスした布は、基準を上回り、これは、布における良好な持続性を示している。

30

【 0 0 9 4 】

例 1 2 - ロウソクワックスにおける性能

ロウソクワックスハウスベース (IGI 硬質パラフィンワックス混合物) に、1.0% で加えた - ロウソクを、評価前に室温にて 24 時間放置して熟成させた。すべての成分を、安息香酸ベンジル中の 10% の希釈液として用いた。1 時間フレグランスブース中に配置したロウソクから、香料製造者のパネルにより、強度を評価した。すべてのロウソクを最初に、燃焼前に冷ワックスにおいて評価した。次に、ロウソクをフレグランスブース中で 1 時間燃焼させ、臭気を、燃焼モードの強度について再び評価した。

【 0 0 9 5 】

40

【表 3】

成分	冷ワックスモード	燃焼モード
LILY ALDEHYDE 10%安息香酸ベンジル	わずかな臭気特徴、化合物 1 の比ではない。	強力でない。化合物 1 の強度に匹敵せず。
化合物 1 10%安息香酸ベンジル	冷ワックスにおいて極めて強力、優れた強さ。	極めて強力、燃焼モードにおける強さについて優れたパフォーマンス。
FLORHYDRAL 10%安息香酸ベンジル	化合物 1 と同程度には強力でない。それでも冷ワックスにおいて良好な水様、フローラルノート。	化合物 1 と同程度には強力でない。
LYRAL 10%安息香酸ベンジル	冷モードにおけるわずかな臭気特徴。	燃焼において極めて弱い。

10

20

【0096】

化合物 1 は、冷ワックスモードと燃焼モードとの両方において、すべての基準よりはるかに強力であった。

【0097】

例 13 - 昆虫忌避性

結果

化合物 1 を、カおよびアリに対する昆虫忌避性について試験した。すべての場合において、忌避性を、0%の忌避性を有する未処置の表面を基準にして計算する。

試験結果により、カ（10分後の100%の忌避性、未処置の表面を基準に）に対する優れた忌避性が示された。

化合物 1 は、アリ（最初の1時間にわたる72%の忌避性、未処置の表面にを基準に）に対する極めて良好な活性を示した。

【0098】

原理：

アリ試験を、単純化された多目的クリーナー配合物を用いて完了する：

Synperonic 91-6 5.0%

香料成分 1.0%

水 94.0%

この生成物を、 $20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ の比率にて床タイル（ビニル）に適用する。

【0099】

アリ (*Lasius niger*)

300 mm 平方のビニルタイルの半分を、0.9 ml の試験材料で処理し、2 時間放置した。

250 mm 平方、高さ75 mm およびフルオン (fluon) コーティングした、開放されている、ガラスのアリーナ。

アリーナを、4つの18 Wの蛍光灯により1.0 m 上方から照射した。

アリーナあたり50匹の黒色アリを、5分おきに計数した。

アリーナを、10分おきに180度回転させた。

負傷したかまたは逃避しているすべてのアリは、取り除いた。

【0100】

30

40

50

カ (*Aedes aegyptii*)

スリーブのついた円形入口を有する約 18 インチ立方の風防ガラス箱を、試験ケージとして用いた。

箱は、5 日齢の、交尾させた蜂蜜を給餌された雌を含んでいた。

試験するべき腕の面積を測定した。

試験材料を、1 平方センチメートルあたり試験材料 0.2 mg の比率で、エタノール溶液から適用した。

他方の腕の同様の領域を、対照として用いた。

一对の使い捨ての手袋を、試験を通して手に着用した。

次に、各々の腕を、30 秒にわたりケージ中に挿入した。これを 3 回繰り返した。

腕に付着しているカの数、5 秒おきに記録した。

皮膚への侵入が 5 秒以内に発生した時は、腕をこの頻度で叩いて、カ (flies) を追い払った。

【0101】

例 14 - 抗菌剤

最小阻害濃度 (MIC)

細菌の成長を妨げる化合物または組成物の有効性を特徴づける 1 つの特性は、化合物または組成物の最小阻害濃度、即ち MIC である。MIC は、細菌増殖がほとんどまたは全く観察されない化合物または組成物の最小量 (例えば単位 ppm) として定義される。一般的に、細菌についての化合物または組成物の MIC が低くなればなるほど、化合物は、細菌増殖を妨げるにあたりより有効になる。

【0102】

化合物の最小阻害濃度を、以下の方法により決定した。

細菌黄色ブドウ球菌 ATCC 6538 (American Type Culture Collection, P.O. Box 1549, Manassas, VA20108, USA) の試験菌株の培養物を、振盪フラスコ中で 37 °C にて 16 ~ 24 時間インキュベートした。次に、培養物を、無菌の 0.1% TSB (Oxoid, Basingstoke, UK) で希釈して、1 ml あたり約 10^6 コロニー形成単位 (cfu) の細菌の濃度を得た。

【0103】

フレグランス化合物を、無菌の TSB 中に調製して、40,000 ppm の最終濃度を有する貯蔵液を生成した。540 nm における吸光度 (以下簡潔および単純のために「 A_{540} 」と表す) を、細菌増殖から生じる濁度の基準として用いた。インキュベーション期間の間の吸光度の平均変化が $< 0.2 A_{540}$ となるような増殖を妨げるのに必要な成分の濃度を、MIC として採用した。

【0104】

結果を以下に示す。

10

20

30

【表 4】

物質	以下として知られている	MIC (ppm)
3-(3-tert-ブチルシクロヘキシル)プロパナール	化合物1	312 (156)
3-(3-イソプロピルシクロヘキシル)ブタナール	化合物2	312 (156)
2-メチル-3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパナール	化合物3	5000
3-(3-メチルシクロヘキシル)プロパナール	化合物4	>5000

10

20

【0105】

例15 - 悪臭中和

フレグランスマテリアルを、小規模卓上法 (small-scale tabletop method) を用いて試験した (15 mL ジャー中の 3 mL の悪臭物質 + 15 mL ジャー中の 1 mL のマテリアルオイルを共に 500 mL ジャー中に配置した (フレグランスまたは悪臭のいずれかを単独で試験する場合、DEP を他方の 15 mL ジャー中に配置しなければならない))。浴室の悪臭物質を、0.5% にて用いる。

各々のジャー中の悪臭およびフレグランスの知覚された強度を、両端を固定した (0 ~ 100) 線目盛を用いて、訓練された官能パネルにより評価する。悪臭の対照を、すべての他の知覚された強度を計測する標準 (知覚された強度は 75) として用いる。

30

【0106】

他のジャーを、また悪臭のみを含む「隠れた対照」として調製したが、パネリストは、これが芳香を付与されたかまたは活性な生成物を含まないことを知らない。

化合物3および4を、DPG中1% w/wにおける場合の悪臭中和性能について試験した。これらは、悪臭の知覚された強度を顕著に低減し、十分知られている悪臭中和物であるCyprisate (登録商標) およびCamonal (登録商標) と同様の性能を有する。

【0107】

例16 - 芳香が付与された製品

水ベースのジェル消臭スプレー用の芳香付与組成物を、以下の成分を混合することにより調製した：

40

【0108】

【表 5】

成分	%	
ADOXAL	0.2	
サリチル酸アミル	3	
アニスアルデヒド	0.5	
ANTHER ¹	2	
酢酸ベンジル	10	
サリチル酸ベンジル	4	10
シクラメンアルデヒド	4	
ジヒドロミルセノール	13.2	
EFETAAL ²	2	
ELINTAAL ³	2	
FLOROCYCLENE ⁴	5	
FLOROSA ⁵	5	
HERBANATE ⁶	1	
サリチル酸ヘキシル	4	20
インドール	0.1	
JSMACYCYLENE ⁷	5	
JASMATONE ⁸	5	
LAVANDIN	5	
LIGUSTRAL ⁹	1	
リツェアクベバ	1	
ジヒドロジャスモン酸メチル ¹⁰	2	
ORTHOLATE ¹¹	5	30
PELARGENE ¹²	0.5	
フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール	3	
フェニル酢酸アルデヒド 50% PEA	0.5	
酢酸フェニルエチル	3.5	
フェニルエチルアルコール	5	
SAGE DALMATIAN	0.5	
SILVANONE ¹³	1	
テルピネオール	5	40
TOP ROSE AB ¹⁴	1	
合計量	100	

【 0 1 0 9 】

¹ 1 - (2 - ((3 - メチルブチル) オキシ) エチル) ベンゼン ; 供給源 : Quest International, UK.

² 1 - (2 - ((1 - (エチルオキシ) エチル) オキシ) エチル) ベンゼン ; 供給源 : Quest International, UK.

³ 3 - ((1 - エチルオキシ) エチル) オキシ) - 3 , 7 - ジメチル - 1 , 6 - オクタジ 50

エン；供給源：Quest International, UK.

⁴ 3 a, 4, 5, 6, 7, 7 a - ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノ - 1 H - インデン - 6 - イル プロパノエート；供給源：Quest International, UK.

⁵ 4 - メチル - 2 - (2 - メチルプロピル) テトラヒドロ - 2 H - 4 - ピラノール；Quest International, UK.

⁶ 3 - イソプロピルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - カルボン酸エチル；供給源：Quest International, UK.

⁷ トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカ - 4 - エン - 8 - イル エタノエート；供給源：Quest International, UK.

⁸ 2 - ヘキシルシクロペンタン - 1 - オン；供給源：Quest International, UK. 10

⁹ シスおよびトランス 2, 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - カルバルデヒド；供給源：Quest International, UK.

¹⁰ 2 - (3 - オキソ - 2 - ペンチルシクロペンチル) エタン酸メチル；供給源：Quest International, UK.

¹¹ 2 - (1, 1 - ジメチルエチル) シクロヘキシル エタノエート；供給源：Quest International, UK.

¹² 3, 6 - ジヒドロ - 4, 6 - ジメチル - 2 - フェニル - 2 H - ピラン；供給源：Quest International, UK.

¹³ オキサシクロヘプタデカン - 2 - オンとシクロペンタデカノンとの混合物；供給源：Quest International, UK. 20

¹⁴ 構成された香料ベース；供給源：Quest International, UK.

【 0 1 1 0 】

0.25%の化合物1を、等量のジヒドロミルセノールの代わりに上記の芳香付与組成物に加えると、フレグランスの知覚された臭気強度が増強され、新鮮さ、白さ/フローラルさ(floralcy)が組成物に付与された。

【 0 1 1 1 】

多目的クリーナー用の芳香付与組成物を、以下の成分を混合することにより調製した：

【 0 1 1 2 】

【表6】

成分	%
10%*グリコール酸アシルアミル	0.2
酢酸ベンジル	1
シス3ヘキセノール	1
酢酸シス3ヘキセニル	1
シクラメンアルデヒド	2
ジヒドロミルセノール	5
DUPICAL ¹	0.3
EFETAAL ²	2
ELINTAAL ³	3
FLOROSA ⁴	10
酢酸ゲラニル	5
インドール	0.2
JASMATONE ⁵	3
リナロール	26.3
MEFROSOL ⁶	20
ジヒドロジャスモン酸メチル ⁷	2
フェニルエチルアルコール	10
フェニルプロピルアルコール	3
テトラヒドログラニオール	5
合計量	100

30

40

50

【 0 1 1 3 】

*ジプロピレングリコール中

¹ 4 - トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . ⁶] デカ - 8 - イリデンブタナール ; 供給源 : Quest International, UK.

² 1 - (2 - ((1 - (エチルオキシ) エチル) オキシ) エチル) ベンゼン ; 供給源 : Quest International, UK.

³ 3 - ((1 - エチルオキシ) エチル) オキシ) - 3 , 7 - ジメチル - 1 , 6 - オクタジエン ; 供給源 : Quest International, UK.

⁴ 4 - メチル - 2 - (2 - メチルプロピル) テトラヒドロ - 2 H - 4 - ピラノール : Quest International, UK.

⁵ 2 - ヘキシルシクロペンタン - 1 - オン ; 供給源 : Quest International, UK.

⁶ 3 - メチル - 5 - フェニルペンタノール ; 供給源 : Quest International, UK.

⁷ 2 - (3 - オキソ - 2 - ペンチルシクロペンチル) エタン酸メチル ; 供給源 : Quest International, UK.

【 0 1 1 4 】

0 . 5 0 % の化合物 1 を、等量のリナロールの代わりに上記の芳香付与組成物に加えると、フレグランスの知覚された臭気強度が増強され、新鮮さ、白さ/フローラルさが組成物に付与された。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/GB2007/003961
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C47/11 C11B9/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C C11B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PABIOT, JEAN M. ET AL: "Radical addition of hydrobromic acid to cyclanic allylic compounds in the presence of di-tert-butyl peroxide. Substitution reactions on bromide" COMPTES RENDUS DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES, SERIE C: SCIENCES CHIMIQUES, 273(6), 475-7 CODEN: CHDCAQ; ISSN: 0567-6541, 1971, XP002465308 cited in the application page 476, table of aldehydes	1,2,6
A	EP 1 054 053 A (FIRMENICH & CIE [CH]) 22 November 2000 (2000-11-22) cited in the application the whole document ----- -/--	1,2,6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 21 January 2008		Date of mailing of the international search report 31/01/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Delanghe, Patrick

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/GB2007/003961

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	OHLOFF G ET AL: "Conformationally Controlled Odor Perception in Steroid-type Scent Molecules" HELVETICA CHIMICA ACTA, VERLAG HELVETICA CHIMICA ACTA. BASEL, CH, vol. 66, no. 5, 1983, pages 1343-1354, XP002221708 ISSN: 0018-019X Summary -----	1,2,6
A	US 4 604 232 A (WIEGERS WILHELMUS J [US] ET AL) 5 August 1986 (1986-08-05) abstract -----	1,2,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2007/003961

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1054053	A	22-11-2000	AT 275186 T 15-09-2004
			DE 60013353 D1 07-10-2004
			DE 60013353 T2 08-09-2005
			ES 2226644 T3 01-04-2005
			JP 2001011485 A 16-01-2001
			US 6376458 B1 23-04-2002
US 4604232	A	05-08-1986	NONE

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
A 6 1 Q 5/02 (2006.01) A 6 1 Q 5/02

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 フォルティノー, アンヌ - ドミニク
 イギリス国 ティーエヌ 2 5 4 エイチジー、ケント、アシュフォード、パウトン アルフ、ワイ
 ロード、エルム コテージ 3

F ターム(参考) 4C083 AC211 AC212 CC38 KK02
 4H003 BA09 DA01 DA02
 4H006 AA01 AA03 AB14
 4H059 BA20 BB13 BB45 DA09 EA35