

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5877243号  
(P5877243)

(45) 発行日 平成28年3月2日 (2016.3.2)

(24) 登録日 平成28年1月29日 (2016.1.29)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 33/02 (2006.01)

C O 7 C 33/02 C S P

C O 7 C 33/05 (2006.01)

C O 7 C 33/05 A

C 1 1 B 9/00 (2006.01)

C 1 1 B 9/00 C

C 1 1 D 3/50 (2006.01)

C 1 1 B 9/00 D

A 6 1 K 8/34 (2006.01)

C 1 1 D 3/50

請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-511900 (P2014-511900)  
 (86) (22) 出願日 平成24年5月25日 (2012.5.25)  
 (65) 公表番号 特表2014-522395 (P2014-522395A)  
 (43) 公表日 平成26年9月4日 (2014.9.4)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/059815  
 (87) 国際公開番号 W02012/160189  
 (87) 国際公開日 平成24年11月29日 (2012.11.29)  
 審査請求日 平成27年5月22日 (2015.5.22)  
 (31) 優先権主張番号 PCT/CN2011/000894  
 (32) 優先日 平成23年5月25日 (2011.5.25)  
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 501105842  
 ジボダン エス エー  
 スイス国 1 2 1 4 ヴェルニエ、 シュ  
 マン ド ラ パルフュムリー 5 番  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司  
 (74) 代理人 100135943  
 弁理士 三橋 規樹  
 (72) 発明者 ダン、 ハイーシャン  
 中華人民共和国 シャンハイ 2 0 0 1 2  
 O、プーチェン ロード 3 6 6、ビルデ  
 イング 2 O、ユニット 5 0 2  
 (72) 発明者 ゲーケ、 アンドレアス  
 スイス国 ツエーハー 8 4 0 6 ヴィン  
 タートゥール、 アグネスシュトラセ 6  
 最終頁に続く

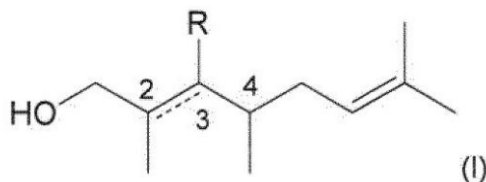
(54) 【発明の名称】 フレグランス組成物および芳香製品における使用のためのテルペンアルコール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【化 1】



式中、

R は水素であり、C - 2 および C - 3 の間の結合は点線と共に二重結合を表すか、あるいは

R は -CH<sub>2</sub>- であり、C - 2 および C - 3 と共にシクロプロパン環を形成し、C - 2 および C - 3 の間の結合は点線と共に単結合を表す、  
で表される化合物。

【請求項 2】

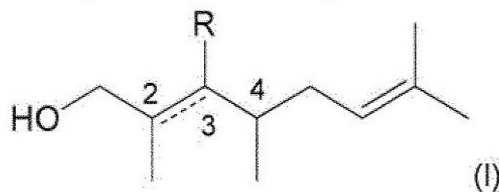
[(1S\*, 2R\*) - 1 - メチル - 2 - [(R\*) - 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル]シクロプロピル]メタノール、[(1S\*, 2R\*) - 1 - メチル - 2 - [(

S<sup>\*</sup>) - 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル]シクロプロピル]メタノール、および (E) - 2, 4, 7 - トリメチルオクタ - 2, 6 - ジエン - 1 - オールから選択される、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

式 (I)

【化 2】



10

式中、

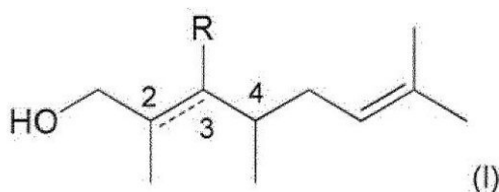
R は水素であり、C - 2 および C - 3 の間の結合は点線と共に二重結合を表すか、あるいは

R は - CH<sub>2</sub> - であり、C - 2 および C - 3 と共にシクロプロパン環を形成し、C - 2 および C - 3 の間の結合は点線と共に単結合を表す、  
で表される化合物のフレグランスとしての使用。

【請求項 4】

式 (I)

【化 3】



20

式中、

R は水素であり、C - 2 および C - 3 の間の結合は点線と共に二重結合を表すか、あるいは

R は - CH<sub>2</sub> - であり、C - 2 および C - 3 と共にシクロプロパン環を形成し、C - 2 および C - 3 の間の結合は点線と共に単結合を表す、  
で表される化合物を含む、フレグランス組成物または芳香製品。

【請求項 5】

消費者製品ベースを改善、増強、または修正するための方法であって、それに、嗅覚が許容し得る量の [(1 S<sup>\*</sup>, 2 R<sup>\*</sup>) - 1 - メチル - 2 - [(R<sup>\*</sup>) - 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル]シクロプロピル]メタノール、[(1 S<sup>\*</sup>, 2 R<sup>\*</sup>) - 1 - メチル - 2 - [(S<sup>\*</sup>) - 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル]シクロプロピル]メタノール、および (E) - 2, 4, 7 - トリメチルオクタ - 2, 6 - ジエン - 1 - オールから選択される少なくとも 1 つの化合物を添加するステップを含む、前記方法。

30

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トリメチルオクタジエノールおよびフローラルローズ調の香りのノートを有するその誘導体に関する。本発明はさらに、フレグランス成分としてのそれらの使用に、およびそれらを含むフレグランス組成物および芳香製品に関する。それはさらに、それらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フローラルローズ調の香りの特徴は、香水類における重要な匂いである。フローラルお

50

よびローズ調の香りのノートを有する広範囲にわたる化合物が知られているにもかかわらず、香りのノートを増強、修正または改善する新しい化合物について常に需要がある。

【 0 0 0 3 】

我々の知る限り、本発明の化合物のいずれも、先行技術文献に記載されたことがない。類似の構造を有する最も近い類似体として、3, 7 - ジメチルオクタ - 6 - エノール (シトロネノール) および 3, 7 - ジメチルオクタ - 2, 6 - ジエノール (ゲラニオール) が挙げられ得る。しかしながら、前記化合物は、香りの強度 (これは、香り閾値濃度により表現され得る) および拡散性 (これは、香りの値、すなわち蒸気圧およびその平均香り閾値濃度の比率によって測定され得る) が完全に異なるという事実を言うまでもなく、実質的に異なる置換パターンを有する。

10

【発明の概要】

【 0 0 0 4 】

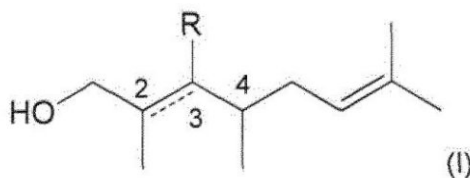
2, 4, 7 - トリメチルオクタ - 2, 6 - ジエン - 1 - オールおよびその誘導体が、類似の構造を有する化合物と比較して驚くほど低い香り閾値濃度を有し、所望のフローラルローズ調の香り特徴を示す、新しい、明確に定義されたクラスのおい物質を構成し、それらがフレグランス成分としての使用に特に好適であることが、今や見出された。それらの低い香り閾値濃度のため、嗅覚効果を達成するために、3, 7 - ジメチルオクタ - 6 - エノールまたは 3, 7 - ジメチルオクタ - 2, 6 - ジエノールと比較してはるかに低い濃度の本発明の化合物を使用することが可能である。

20

【 0 0 0 5 】

したがって、第 1 の面において、式 (I)

【化 1】



式中、

30

R は水素であり、C - 2 および C - 3 の間の結合は点線と共に二重結合を表すか、あるいは

R は - CH<sub>2</sub> - であり、C - 2 および C - 3 と共にシクロプロパン環を形成し、C - 2 および C - 3 の間の結合は点線と共に単結合を表す、

で表される化合物のフレグランスとしての使用を提供する。

典型的な例として、ローズ調ではあるがよりゲラニウムシトラス様のノートを有する (E / Z) - 2, 4, 7 - トリメチルオクタ - 2, 6 - ジエン - 1 - オールを挙げてもよい。

【 0 0 0 6 】

さらなる例として、フローラルローズ調の、ゲラニウム様の、拡散性の香りのノートを有する [ 1 - メチル - 2 ( 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル ) シクロプロピル ] メタノールを挙げてもよい。前記化合物は、3 個の立体中心を含み、したがって 8 個までの立体異性体の混合物として、またはそのジアステレオマー的に純粋なもしくはさらにはエナンチオマー的に純粋な形態で存在してもよい。個々の異性体のいくつかは、性能ならびに嗅覚特性の両方の観点から、異なる香りの質を有する。

40

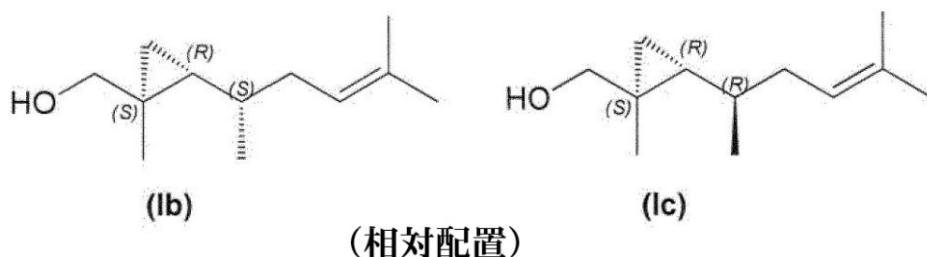
【 0 0 0 7 】

例えば、その全体的なフローラルローズ調の香りのノートに加えてシトラスおよびフェノキサノール様のノートを有する [ ( 1 S<sup>\*</sup>, 2 R<sup>\*</sup> ) - 1 - メチル - 2 - [ ( R<sup>\*</sup> ) - 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル ] シクロプロピル ] メタノール ( Ic ) を挙げてもよい。 [ ( 1 S<sup>\*</sup>, 2 R<sup>\*</sup> ) - 1 - メチル - 2 - [ ( R<sup>\*</sup> ) - 5 - メチルヘキサ - 4 -

50

エン - 2 - イル ] シクロプロピル ] メタノールは、非常に低い、例えば [ ( 1 S <sup>\*</sup> , 2 R <sup>\*</sup> ) - 1 - メチル - 2 - [ ( S <sup>\*</sup> ) - 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル ] シクロプロピル ] メタノール ( I b ) よりも 1 0 0 倍低い、香り閾値濃度を有し、したがって、特に興味がある。

【化 2】



10

【0008】

式 ( I ) で表される化合物は、単独で、その混合物として、および / またはベース材料と組み合わせて使用してもよい。本明細書において、「ベース材料」は、精油、アルコール、アルデヒドおよびケトン、エーテルおよびアセタール、エステルおよびラク톤、大員環および複素環などの、広範囲にわたる現在入手可能な天然製品および合成分子から選択される全ての既知のにおい分子を、ならびに / あるいはフレグランス組成物においてにおい物質と併せて従来使用される 1 または 2 以上の成分または賦形剤、例えば、担体材料、および当該技術分野において一般的に使用される他の助剤との混和物を、含む。

20

【0009】

一態様において、式 ( I ) で表される化合物は、2, 4, 7 - トリメチルオクタ - 2, 6 - ジエン - 1 - オール ( I a )、[ ( 1 S <sup>\*</sup> , 2 R <sup>\*</sup> ) - 1 - メチル - 2 - [ ( S <sup>\*</sup> ) - 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル ] シクロプロピル ] メタノール ( I b ) および [ ( 1 S <sup>\*</sup> , 2 R <sup>\*</sup> ) - 1 - メチル - 2 - [ ( R <sup>\*</sup> ) - 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル ] シクロプロピル ] メタノール ( I c ) の混合物として使用され、ここで、混合物は、20 重量%までの ( I a )、例えば、1 ~ 15 重量% ( 5、7、10、12 重量%を含む ) を含む。

30

【0010】

他の態様において、式 ( I ) で表される化合物は、2, 4, 7 - トリメチルオクタ - 2, 6 - ジエン - 1 - オール ( I a )、[ ( 1 S <sup>\*</sup> , 2 R <sup>\*</sup> ) - 1 - メチル - 2 - [ ( S <sup>\*</sup> ) - 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル ] シクロプロピル ] メタノール ( I b ) および [ ( 1 S <sup>\*</sup> , 2 R <sup>\*</sup> ) - 1 - メチル - 2 - [ ( R <sup>\*</sup> ) - 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル ] シクロプロピル ] メタノール ( I c ) の混合物として使用され、ここで、混合物は、20 重量%までの ( I a )、例えば、約 1 ~ 約 15 重量% ( 5、7、10、12 重量%を含む )、および少なくとも 10 重量%の ( I c )、例えば約 10 ~ 80 重量% ( 15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75 重量%を含む ) を含む。

40

【0011】

本明細書において、「フレグランス組成物」とは、少なくとも 1 つの式 ( I ) で表される化合物およびベース材料、例えば、ジプロピレングリコール ( D P G )、ミリスチン酸イソプロピル ( I P M )、クエン酸トリエチル ( T E C ) およびアルコール ( 例えばエタノール ) などのにおい物質と併せて従来使用される希釈剤ならびに既知のにおい物質を含むあらゆる組成物を意味する。

【0012】

以下のリストは、本発明の化合物と組み合わせもよい既知のにおい分子の例を含む。

- 精油および抽出物、例えばツリーモスアブソリュート、バジル油、フルーツ油、例えばベルガモット油およびマンダリン油、ミルテ油、パルマローズ油、パチョリ油、プチゲ

50

レン油、ジャスミン油、ローズ油、サンダルウッド油、ワームウッド油、ラベンダー油またはイランイラン油；

- アルコール、例えばシンナミルアルコール、cis-3-ヘキセノール、シトロネロール、Ebanol（商標）、オイゲノール、ファルネソール、ゲラニオール、Super Muguet（商標）、リナロール、メントール、ネロール、フェニルエチルアルコール、ロジノール、Sandalore（商標）、テルピネオールまたはTimberol（商標）；

- アルデヒドおよびケトン、例えばアニスアルデヒド、- アミルシンナムアルデヒド、Georgywood（商標）、ヒドロキシシトロネラル、Iso E（登録商標）Super、Isoraldeine（登録商標）、Hedione（登録商標）、Lilial（登録商標）、マルトール、メチルセドリルケトン、メチルイオノン、ベルベノンまたはバニリン；

- エーテルおよびアセタール、例えばAmbrox（商標）、ゲラニルメチルエーテル、ローズオキサイドまたはSpirambrene（商標）；

- エステルおよびラクトン、例えば酢酸ベンジル、酢酸セドリル、- デカラクトン、Helvetolide（登録商標）、- ウンデカラクトンまたは酢酸ベチベニル；

- 大員環、例えばアンブレットリド、エチレンブラシレートまたはExaltolide（登録商標）；

- 複素環、例えばイソブチルキノリン。

#### 【0013】

式（I）で表される化合物は、広範な芳香製品において、例えば、香水、エアケア製品、家庭製品、ランドリー製品、ボディケア製品および化粧品などのあらゆる分野の良質および機能的な香水類において使用してもよい。当該化合物は、広範囲のさまざまな量で用いてもよく、特定の利用品ならびに他のにおい成分の性質および量に依存する。比率は典型的に、利用品の0.0001～30重量パーセントである。一態様において、本発明の化合物は、布用柔軟剤において0.001～50重量パーセントの量で用いてもよい。他の態様において、本発明の化合物は、上質の香水類において0.01～30重量パーセント、より好ましくは0.5～20重量パーセントの量で使用してもよい。しかしながら、経験豊かな香料製造者は、より低いもしくはより高い濃度、例えば芳香製品に基づき約50重量パーセントまでにより、効果をまた達成し得、または新規な調和を創作し得るため、これらの値は、例により示すに過ぎない。

#### 【0014】

上述の化合物を、消費者製品ベースにおいて、単に少なくとも1つの式（I）で表される化合物と直接混合することにより、またはフレグランス組成物を消費者製品ベースと共に用いてもよく、あるいは、それらを、より早い段階で、封入材料、例えばポリマー、カプセル、マイクロカプセルおよびナノカプセル、リポソーム、被膜形成剤、吸収剤、例えば炭素またはゼオライト、環状オリゴ糖ならびにそれらの混合物内に封入してもよく、あるいは、それらを、基質に化学的に結合させ、それを外部の刺激、例えば光、酵素などを適用することによりフレグランス分子を放出するように適合させ、そして消費者製品ベースと混合してもよい。

#### 【0015】

したがって、本発明はさらに、従来の手法および方法を使用して、化合物を消費者製品ベースに直接混和することにより、または式（I）で表される化合物を含むフレグランス組成物を混和し、次に消費者製品ベースと混合することにより、式（I）で表される化合物をフレグランス成分としてを取り込むことを含む、芳香製品の製造方法を提供する。嗅覚が許容し得る量の少なくとも1つの上述の本発明の化合物の添加を通じて、消費者製品ベースの香りのノートは、改善、増強、または修正されるであろう。

#### 【0016】

したがって、本発明はさらに、消費者製品ベースを改善、増強、または修正するための方法であって、それに、嗅覚が許容し得る量の少なくとも1つの式（I）で表される化合物を添加する前記方法を提供する。

#### 【0017】

本発明はまた、

a) におい物質として少なくとも1つの式(I)で表される化合物、および

b) 消費者製品ベース

を含む芳香製品を提供する。

【0018】

本明細書において、「消費者製品ベース」は、清浄、軟化、およびケアなどの具体的な作用を果たすための消費者製品として使用される組成物を意味する。かかる製品の例は、上質の香水類、例えば香水およびオードトワレ；衣類のケア用品(fabric care)、ランドリーケア洗剤、リンスコンディショナー、パーソナル清浄組成物、食洗機用洗剤、表面洗浄剤などの家庭製品およびパーソナルケア製品；ランドリー製品、例えば柔軟剤、漂白剤、洗剤；ボディケア製品、例えばシャンプー、シャワー用ジェル；エアケア製品および化粧品、例えば消臭剤、バニシングクリームを含む。この製品のリストは、例として与えられたものであって、決して限定されるものとみなされるべきではない。

10

【0019】

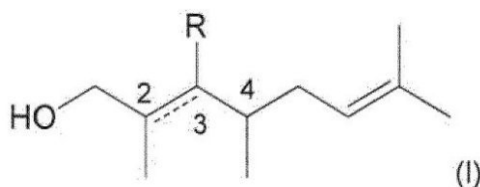
我々の知る限り、式(I)の定義の範囲内の化合物のいずれも、文献に記載されておらず、したがってそれら自体が新規である。

【0020】

したがって、本発明は、更なる面において、式(I)

【化3】

20



式中、

Rは水素であり、C - 2およびC - 3の間の結合は点線と共に二重結合を表すか、あるいは

Rは - CH<sub>2</sub> - であり、C - 2およびC - 3と共にシクロプロパン環を形成し、C - 2およびC - 3の間の結合は点線と共に単結合を表す、

30

で表される化合物に言及する。

【0021】

特に好ましいのは、C - 2およびC - 3の置換基が互いにトランス位である化合物である。

【0022】

式(I)で表される化合物は、当該技術分野において広く認められている方法によって、当業者に既知の条件下で調製してもよい。反応条件に関するさらなる詳細は、例において提供する。

【0023】

ここで、本発明を以下の非限定的例を参照してさらに記載する。これらの例は例示のみの目的のためであり、変化および修正が当業者によりなされ得ることが理解される。

40

【0024】

例1： 2, 4, 7 - トリメチルオクタ - 2, 6 - ジエン - 1 - オール

A) オルトリン酸(85%)をトリエタノールアミンと(1:1当量で)混合することにより調製したアミン - H<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>触媒(2.0g、1w/w%)を、酢酸(4ml、2ml/w%)に溶解し、1, 1 - ジメトキシ - 2 - メチルペンタ - 2 - エン(200g、1.52mol)および3 - メチル - ブタ - 2 - エン - 1 - オール(131g、1.52mol)の混合物に添加した。混合物を、110℃に2時間、そして160℃でさらに4時間加熱した。この間、揮発性材料を、10cmのビグリュウカラムを通して回収した。残存油を、真空で蒸留し、2, 4, 7 - トリメチルオクタ - 2, 6 - ジエナール(66%)

50

を得た。

【 0 0 2 5 】

B) THF ( 1 0 0 m l ) 中 L i A l H <sub>4</sub> ( 4 . 8 g 、 1 2 6 m m o l ) の懸濁液に、THF ( 6 0 m l ) 中 2 , 4 , 7 - トリメチルオクタ - 2 , 6 - ジエナール ( 2 0 g 、 1 1 4 m m o l ) 溶液を、5 で 1 時間にわたり滴加した。混合物を、室温で 1 時間攪拌した。5 m l の水、5 m l の 1 5 % N a O H 水溶液および 1 5 m l の水を、続いて注意深く添加した。混合物を、1 時間攪拌した。沈殿物を、ろ過し、ろ液を、真空で濃縮した。残渣を、クーゲルロール蒸留し、2 , 4 , 7 - トリメチルオクタ - 2 , 6 - ジエン - 1 - オール ( 9 8 % ) を得た。沸点 : 8 2 ~ 8 3 / 1 m b a r 。

【 0 0 2 6 】

【 化 4 】

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.22 (d, 1H, J = 9.4, Hz, H-3), 5.09 (t, 1H, J = 7.2 Hz, H-6), 3.99 (brs, 2H, H-1), 2.48-2.33 (m, 1H, H-4), 2.05-1.90 (m, 2H, H-5), 1.69 (s, 3H, 2-Me), 1.66 (s, 3H, 7-Me), 1.59 (s, 3H, 7-Me'), 0.95 (d, 3H, J = 6.3 Hz, 4-Me) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 133.2 (s, C-2), 132.5 (d, C-3), 132.2 (s, C-7), 122.8 (d, C-6), 69.1 (t, CH<sub>2</sub>OH), 35.6 (t, C-5), 32.7 (d, C-4), 25.8 (q, 7-Me), 20.4 (q, 4-CH<sub>3</sub>), 17.8 (q, 7-Me'), 13.8 (q, 2-Me) ppm. GC/MS (EI), 17:1 の比率の 2 種類の異性体、主要な E-異性体: 168 (M<sup>+</sup>, 1), 150 (1), 137 (2), 99 (20), 82 (7), 69 (24), 55 (9), 43 (100).

香りの記載 : フローラル、ローズおよびゲラニウム様でシトラスノートを伴う。

【 0 0 2 7 】

例 2 : [ 1 - メチル - 2 ( 5 - メチルヘキサ - 4 エン - 2 - イル ) シクロプロピル ] メタノール

THF ( 5 0 m l ) 中 2 , 4 , 7 - トリメチルオクタ - 2 , 6 - ジエン - 1 - オール ( 2 0 g 、 1 1 9 m m o l ) およびリチウム顆粒 ( 1 . 7 g 、 2 4 0 m m o l ) の混合物に、THF ( 4 0 m l ) 中 s e c - クロロプロタン ( 1 1 g 、 1 2 0 m m o l ) を、1 0 ~ 1 5 で 0 . 5 時間にわたり滴加した。得られる深灰色の溶液を、さらに 0 . 5 時間 1 5 で攪拌した。ジブロモメタン ( 5 9 g 、 3 4 0 m m o l ) および t e r t - ブチルマグネシウム ( 3 4 0 m m o l 、 THF 中 1 . 7 M ) を、同時に別個に 2 時間にわたり 1 0 で添加した。得られる混合物を、さらに 1 時間攪拌し、そして冷却した 3 N H C l 水溶液 ( 2 0 0 m l ) に注ぎ入れた。有機相を、分離した。水相を、MTBE ( 3 x 2 0 m l ) で抽出した。合わせた有機相を、2 0 m l の飽和 N a H C O <sub>3</sub> で洗浄し、乾燥させた。溶媒を、除去した。残渣を、短いビグリュウカラムを通して蒸留し、( E ) - 2 , 4 , 7 - トリメチルオクタ - 2 , 6 - ジエン - 1 - オール ( 1 つの主な異性体 ) および ( 1 - メチル - 2 ( 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 イル ) シクロプロピル ) メタノール ( 1 ) ( 2 つの主な異性体 ) の混合物を、1 ( I a ) : 4 . 6 ( I b ) : 2 . 6 ( I c ) の比率で、9 2 % の収率で得た。沸点 : 8 0 ~ 8 5 / 0 . 1 5 m b a r 。

【 0 0 2 8 】

## 【化5】

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.18-5.01 (m, 1H,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ ), 3.32-3.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.14-1.82 (m, 2H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 1.65, 1.63 (2s, 3H,  $\text{MeCH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 1.55, 1.53 (2s, 3H,  $\text{MeCH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 1.09 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.06-0.95 (m, 1H,  $\text{CHMe}$ ), 0.92, 0.88 (2d, 3H,  $J = 6.1$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ), 0.51-0.29 (m, 2H,  $\text{CHCH}$  およびシクロプロパン-メチレン  $\text{H}^{\text{A}}$ ), 0.02--0.11 (m, 1H, シクロプロパン-メチレン  $\text{H}^{\text{B}}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 2つの主要な異性体: 132.4, 131.9, (2s,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 123.3, 123.0, (2d,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 72.5, 68.9 (2t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 36.0, 35.5 (2t,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ ), 34.6, 33.7 (2d,  $\text{CHMe}$ ), 29.2, 29.0 (2d, シクロプロパン化-CH), 25.8, 25.7 (2q,  $\text{MeCH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 23.2, 22.2 (2s, シクロプロパン化-C), 20.3, 20.2 (2q,  $\text{CHCH}_3$ ), 17.7(3), 17.7(1) (2q,  $\text{MeCH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 16.3, 15.5 (2t, シクロプロパン化- $\text{CH}_2$ ), 15.8, 15.3 (2q, 1- $\text{CH}_3$ ) ppm.

10

香りの記載 (異性体混合物) : フローラルローズ調、ゲラニウム様、拡散性。

## 【0029】

異性体混合物を、勾配溶媒 (ヘキサン - 酢酸エチル) 溶離液と共に  $5.2 \text{ cm} \times 8.5 \text{ cm}$  カラムを使用した、シリカゲルフラッシュクロマトグラフィーの対象とした。

## 【0030】

a) 以下のデータを有する [ (1S<sup>\*</sup>, 2R<sup>\*</sup>) - 1 - メチル - 2 - [ (R<sup>\*</sup>) - 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル ] シクロプロピル ] メタノール (Ic) が、92.7% (GCMS) の純度で単離された。

20

## 【化6】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO): 5.18-5.12 (m, 1H,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ ), 4.36 (t, 1H,  $J = 5.7$  Hz, OH), 3.10 (d, 2H,  $J = 5.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.09-2.02 (m, 1H,  $\text{CH}_2^{\text{A}}$ ), 1.93-1.85 (m, 1H,  $\text{CH}_2^{\text{B}}$ ), 1.65 (s, 3H,  $\text{MeCH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 1.56 (s, 3H,  $\text{MeCH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 1.03 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.02-0.97 (m, 1H,  $\text{CHMe}$ ), 0.86 (d, 3H,  $J = 6.7$  Hz, 2-Me), 0.42 (dd, 1H,  $J = 8.6, 4.0$  Hz, シクロプロパン-メチレン  $\text{H}^{\text{A}}$ ), 0.40-0.34 (m, 1H, シクロプロパン化-CH), -0.10 (dd, 1H,  $J = 5.1, 4.0$  Hz, シクロプロパン-メチレン  $\text{H}^{\text{B}}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, DMSO): 131.1 (s,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 123.1 (d,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 69.7 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 35.3 (t,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ ), 34.2 (d,  $\text{CHMe}$ ), 27.8 (d, シクロプロパン化-CH), 25.7 (q,  $\text{MeCH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 21.7 (s, シクロプロパン化-C), 20.1 (q,  $\text{CHCH}_3$ ), 17.7 (q,  $\text{MeCH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 15.9 (t, シクロプロパン化- $\text{CH}_2$ ), 15.5 (q, 1- $\text{CH}_3$ ) ppm.

30

GC/MS (EI), 182 ( $\text{M}^+$ , < 1), 164 (7), 149 (7), 139 (12), 121 (28), 109 (10), 95 (60), 81 (18), 69 (57), 55 (100), 43 (55).

香りの記載 : フローラル、ローズ調、フェノキサノール様、シトラス。

## 【0031】

b) 以下のデータを有する [ (1S<sup>\*</sup>, 2R<sup>\*</sup>) - 1 - メチル - 2 - [ (S<sup>\*</sup>) - 5 - メチルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル ] シクロプロピル ] メタノール (Ib) が、88.7% (GCMS) の純度で単離された。

40



## 【化 7】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO): 5.17-5.12 (m, 1 H,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ ), 4.37 (t, 1H,  $J = 5.5$  Hz, OH), 3.14 (dd, 1H,  $J = 10.8, 5.5$  Hz,  $\text{CH}_2^{\text{A}}\text{OH}$ ), 3.05 (dd, 1 H,  $J = 10.8, 5.5$  Hz,  $\text{CH}_2^{\text{B}}\text{OH}$ ), 2.02-1.95 (m, 1 H,  $\text{CH}_2^{\text{A}}$ ), 1.94-1.82 (m, 1H,  $\text{CH}_2^{\text{B}}$ ), 1.65 (s, 3 H,  $\text{MeCH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 1.55 (s, 3 H,  $\text{MeCH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 1.06-0.98 (m, 1H,  $\text{CHMe}$ ), 1.02 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 0.90 (d, 3H,  $J = 6.6$  Hz, 2-Me), 0.42 (dd, 1 H,  $J = 9.0, 3.6$  Hz, シクロプロパン-メチレン  $\text{H}^{\text{A}}$ ), 0.37 (m, 1 H, シクロプロパン- $\text{CH}$ ), -0.17 (dd, 1 H,  $J = 5.0, 3.6$  Hz, シクロプロパン-メチレン  $\text{H}^{\text{B}}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, DMSO): 130.9 (s,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 123.1 (d,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 69.5 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 35.5 (t,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ ), 33.8 (d,  $\text{CHMe}$ ), 28.0 (d, シクロプロパン化- $\text{CH}$ ), 25.7 (q,  $\text{MeCH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 21.5 (s, シクロプロパン化- $\text{C}$ ), 20.2 (q,  $\text{CHCH}_3$ ), 17.6 (q,  $\text{MeCH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 16.0 (q,  $\text{CCH}_3$ ), 15.2 (t, シクロプロパン化- $\text{CH}_2$ ) ppm. GC/MS (EI), 182 ( $\text{M}^+$ , <1), 164 (7), 149 (5), 139 (7), 121 (19), 109 (13), 95 (87), 81 (18), 69 (65), 55 (100), 41 (53).

10

香りの記載：フローラル、ローズ調、グラニオール様。

## 【 0 0 3 2 】

例 3：GC - 香り閾値濃度

定義：香り閾値濃度は、においにより検出することができ、当該技術分野において既知の標準の方法により測定することができる、空気中のにおい材料の蒸気の最低濃度として定義される。

20

## 【 0 0 3 3 】

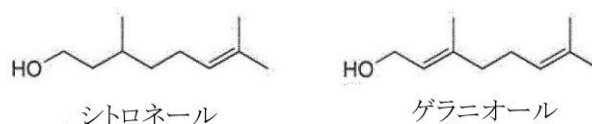
当業者に既知の標準の手法に従い、揮発性香水類化合物についての閾値濃度を、訓練された評価者のパネリストによって、スニッフポートを備えたガスクロマトグラフで決定する。各パネリストが嗅いだ最低濃度を、ngで表された個々の閾値濃度（スニッフポートで送達された化合物の絶対量）として記録する。

## 【 0 0 3 4 】

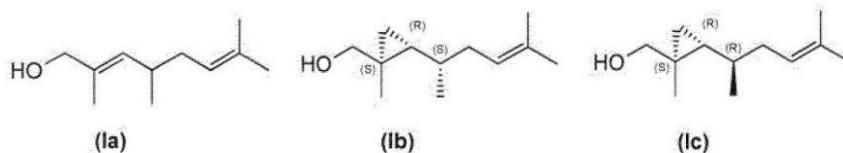
同一の条件下での、以下のものについての香り閾値濃度。

## 【化 8】

30



-比較例-



-示された相対配置-

40

## 【 0 0 3 5 】

【表 1】

化合物	香り閾値濃度 (相対的)
シトロネロール	185
ゲラニオール (cis/trans 混合物)	780
化合物 I a (cis / trans 1:17)	70
化合物 I b	100
化合物 I c	1

10

## 【0036】

上記結果にみられるように、例えば、化合物 I a の香り閾値濃度は、ゲラニオールの香り閾値濃度よりも 11 倍を超えて低く、シトロネロールよりも 2 倍を超えて低い。

## 【0037】

例 4：消費者製品用途のためのフレッシュローズ調の香水

【表 2】

化合物	重量部 1/940	
酢酸ベンジル	125	
酢酸(ジメチルベンジルカルビニル)	12	
酢酸 cis ヘキサ-3-エン-1-イル@DPG 中 10%	10	
AGRUMEX (酢酸 2-(1,1-ジメチルエチル)-シクロヘキサノール)	10	
2-フェニルエタノール	200	
ノナノール@TEC 中 50%	3	10
グアヤクウッドオイル	4	
(1-メチル-2(5-メチルヘキサ-4-エン-2-イル)シクロプロピル)メタノール(例 2)	10	
アルファダマスコン@DPG 中 10%	20	
デルタダマスコン	2	
ジフェニルオキシド	120	
DPG (ジプロピレングリコール)	100	
オイゲノール	4	
GALAXOLIDE (4,6,6,7,8,8-ヘキサメチル-1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロシクロペンタ[g]イソクロメン)	60	20
ゲラニオール	20	
ベータイオノン	10	
JSMACYCLEN (酢酸 3a,4,5,6,7,7a-ヘキサヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン-6-オール)	125	
マロン酸ジエチル	2	
MYRALDENE (4-(4-メチルペンタ-3-エン-1-イル)シクロヘキサ-3-エンカルバルデヒド)@DPG 中 10%	20	
PEONILE (2-シクロヘキシリデン-2-フェニルアセトニリル)	10	30
フェニル酢酸 2-フェニルエチル	5	
ROSACETOL (酢酸 2,2,2-トリクロロ-1-フェニルエチル)	10	
ローズオキサイド@DPG 中 10%	20	
テルピネオールピュア	10	
3,7-ジメチル 3-オクタノール	25	
TRICYCLAL (2,4-ジメチルシクロヘキサ-3-エンカルバルデヒド)	3	
合計 : 940		

## 【 0 0 3 8 】

40

このアコードにおいて、(1-メチル-2(5-メチルヘキサ-4-エン-2-イル)シクロプロピル)メタノール(例 2)の添加は、特に洗浄過程の濡れた、すすぎたての段階において、粉末洗剤の香水のフローラル、ローズ調の特徴を増加させる。それは、消費者製品用途においてより高く評価される非常にナチュラルなバラの花びらのような印象をもたらす。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
A 6 1 Q	13/00	(2006.01)	A 6 1 K	8/34	
A 6 1 L	9/01	(2006.01)	A 6 1 Q	13/00	1 0 1
			A 6 1 L	9/01	Q

(72)発明者 ツォウ, ユエ  
 中華人民共和国 シャンハイ 2 0 0 4 3 3、イン コウ ロード、アレイ 6 0 0、ナンバー  
 4 0、アパートメント 1 4 0 2

審査官 井上 典之

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 1 5 9 2 2 3 ( W O , A 1 )  
 特開昭 5 9 - 1 1 6 2 4 2 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 7 / 1 3 0 2 1 8 ( W O , A 1 )  
 特表 2 0 1 0 - 5 0 8 3 1 0 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 8 - 5 2 5 4 7 4 ( J P , A )  
 特公昭 4 9 - 0 3 8 2 5 2 ( J P , B 1 )  
 特開昭 4 8 - 0 3 2 8 1 1 ( J P , A )  
 特表 2 0 1 0 - 5 3 6 8 0 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 2 5 2 8 1 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 7 - 1 0 6 7 2 1 ( J P , A )  
 JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 2 0 0 8 年, VOL.73, NO.19, PP.7543-7554  
 油化学, 1 9 7 1 年, VOL.20, NO.2, PP.82-88

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)  
 C 0 7  
 A 6 1 K  
 A 6 1 L  
 C 1 1 B 9 /  
 C 1 1 D 3 /  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )