

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4316380号
(P4316380)

(45) 発行日 平成21年8月19日 (2009. 8. 19)

(24) 登録日 平成21年5月29日 (2009. 5. 29)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 1 B 9/00 (2006. 01)

C O 7 D 213/06 (2006. 01)

C 1 1 B 9/00 L

C 1 1 B 9/00 U

C 1 1 B 9/00 G

C 1 1 B 9/00 V

C 1 1 B 9/00 W

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-549465 (P2003-549465)
 (86) (22) 出願日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)
 (65) 公表番号 特表2005-511819 (P2005-511819A)
 (43) 公表日 平成17年4月28日 (2005. 4. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/CH2002/000657
 (87) 国際公開番号 W02003/048285
 (87) 国際公開日 平成15年6月12日 (2003. 6. 12)
 審査請求日 平成17年12月2日 (2005. 12. 2)
 (31) 優先権主張番号 01129093. 9
 (32) 優先日 平成13年12月7日 (2001. 12. 7)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(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
 (72) 発明者 ゲーケ、 アンドレアス
 スイス国 シーエイチー 8 6 0 0 デュー
 ベンドルフ、 グルツェンシュトラッセ 2
 1

審査官 森 健一

最終頁に続く

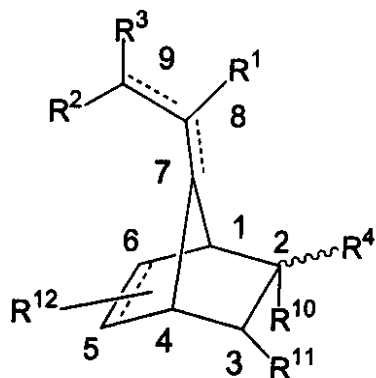
(54) 【発明の名称】 有機化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式：

【化 1】



式中、

R¹ は、水素もしくは C₁ - 6 アルキルであり；R² は、水素もしくは C₁ - 6 アルキルもしくは C₂ - 6 アルケニルであり；R³ は、水素もしくは C₁ - 4 アルキルであるか；または

R^1 および R^3 は、これらが結合している炭素原子と共に、5員環もしくは6員環の炭素環を形成し；

R^4 は、2 - 、3 - もしくは4 - ピリジニル、ピラジニルまたはカルボニル基 $CO R^5$ 、基 $C(R^7)_2 - OR^8$ 、またはオキシムもしくはオキシムエーテル基 $C = NOR^{13}$ であり；

R^5 は、水素、 C_{1-5} アルキル、 C_{2-5} アルケニルまたは OR^6 であり；

R^6 は、 C_{1-5} アルキルまたは C_{2-5} アルケニルであり；

R^7 は、独立して、水素または C_{1-4} アルキルであり；

R^8 は、 C_{1-5} アルキル、 C_{2-5} アルケニルまたはカルボニル基 $CO R^9$ であり；

R^9 は、 C_{1-4} アルキル、 C_{2-5} アルケニルまたは OR^6 であり；

R^{10} は、水素または C_{1-4} アルキルであり；

R^{11} は、水素または C_{1-4} アルキルであり；

R^{12} は、水素または C_{1-4} アルキルであり；

R^{13} は、水素または C_{1-4} アルキルであり；

C7とC8との間の結合およびC8とC9との間の結合は、共に単結合であるか、または点線は、C7とC8との間の結合もしくはC8とC9との間の結合と共に、二重結合を示すことができ；C5とC6との間の結合は、単結合であるか、または、 R^4 が基 $C(R^7)_2 - OR^8$ のときは、点線と共に二重結合を示すことができる、
で表される化合物を含有する香料組成物。

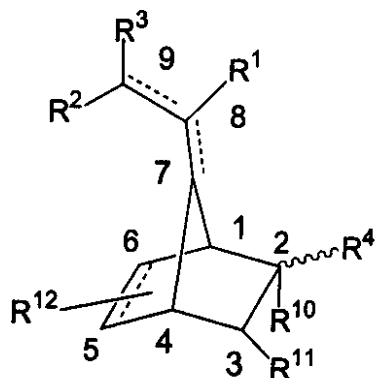
【請求項2】

7 - イソプロピリデン - ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2 - カルボン酸メチルエステルおよび1 - (7 - イソブチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - イル) - エタノンは除外される、請求項1に記載の香料組成物。

【請求項3】

下記一般式：

【化2】



式中、

R^1 は、水素もしくは C_{1-6} アルキルであり；

R^2 は、水素もしくは C_{1-6} アルキルもしくは C_{2-6} アルケニルであり；

R^3 は、水素もしくは C_{1-4} アルキルであるか；または

R^1 および R^3 は、これらが結合している炭素原子と共に、5員環もしくは6員環の炭素環を形成し；

R^4 は、2 - 、3 - もしくは4 - ピリジニル、ピラジニル、またはオキシムもしくはオキシムエーテル基 $C = NOR^{13}$ であり；

R^{10} は、水素または C_{1-4} アルキルであり；

R^{11} は、水素または C_{1-4} アルキルであり；

R^{12} は、水素または C_{1-4} アルキルであり；

R^{13} は、水素または C_{1-4} アルキルであり；

C 7 と C 8 との間の結合および C 8 と C 9 との間の結合は、共に単結合であるか、または点線は、C 7 と C 8 との間の結合もしくは C 8 と C 9 との間の結合と共に、二重結合を示すことができ；C 5 と C 6 との間の結合は、単結合である、
で表される化合物。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の化合物の製造方法であって、置換フルベンを、
、
- 不飽和ケトンもしくはエステル、またはビニル - ピリジンと、ディールス - アルダー条件下で反応させる段階を含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

本発明は、芳香性化合物である、ある種の 7 - 置換ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン類およびヘプテン類に関し、特にウッド様、花様、ヘスペリジン様およびグリーン様ノート (note) を示す、化合物に関する。

【0002】

本発明は、第一の観点において、7 位において、直鎖状または分枝状 C₂ - C₁₀ アルキルまたはアルケニル、およびアルキリデニル、例えば直鎖状または分枝状 C₁ - C₁₀ アルキリデニルからなる群から選択された置換基で単置換されたビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン類またはヘプテン類を含む、香料組成物を提供する。これらの化合物の香料用途における使用は、現在までは、文献において報告されていなかった。化合物の置換パターンに依存して、化合物の臭気は、ウッド様、花様、ヘスペリジン様およびグリーン様ノートを包含する、広い嗅覚範囲を通して変化し得、これらはすべて、調香師のパレットに追加される興味深い分子である。

20

【0003】

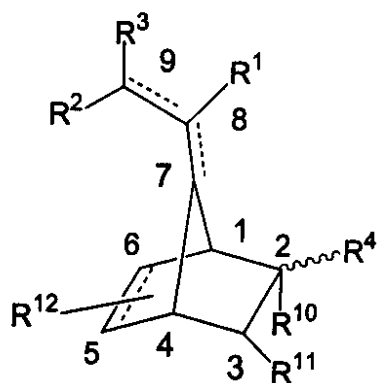
前に述べたほとんどすべてのビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン類またはヘプテン類は、文献中に報告されていない。従って、本発明は、この観点の他のものにおいて、7 位において、アルキル、アルケニルおよびアルキリデンからなる群から選択された置換基で単置換されており、ただし、7 - イソプロピリデン - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - カルボン酸メチルエステル；7 - イソプロピリデン - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - カルボニトリル；7 - イソブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 2 - カルボニトリル；7 - イソプロピリデン [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 3 - カルボニトリル；および 1 - (7 - イソブチル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) - エタノンは、除外される、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン類またはヘプテン類を提供する。

30

【0004】

一般式 (I)

【化 1】



40

式中、

R¹ は、水素もしくは C₁ - C₆ アルキルであり；

50

R^2 は、水素、 C_{1-6} アルキルもしくは C_{2-6} アルケニルであり；

R^3 は、水素もしくは C_{1-4} アルキルであるか；または

R^1 および R^3 は、これらが結合している炭素原子と共に、5員環もしくは6員環の炭素環を形成し；

【0005】

R^4 は、ニトリル基、2-、3-もしくは4-ピリジニル、ピラジニルまたはカルボニル基 $CO R^5$ 、基 $C(R^7)_2 - OR^8$ またはオキシムもしくはオキシムエーテル基 $C = NOR^{13}$ であり；

R^5 は、水素、 C_{1-5} アルキル、 C_{2-5} アルケニルまたは OR^6 であり；

R^6 は、 C_{1-5} アルキル；または C_{2-5} アルケニルであり；

10

R^7 は、独立して、水素または C_{1-4} アルキルであり；

R^8 は、 C_{1-5} アルキル、 C_{2-5} アルケニルまたはカルボニル基 $CO R^9$ であり；

R^9 は、 C_{1-4} アルキル、 C_{2-5} アルケニルまたは OR^6 であり；

R^{10} は、水素または C_{1-4} アルキルであり；

R^{11} は、水素または直鎖状もしくは分枝状 C_{1-4} アルキルであり；

R^{12} は、水素または C_{1-4} アルキルであり；

R^{13} は、水素または C_{1-4} アルキルであり；

【0006】

$C7$ と $C8$ との間の結合および $C8$ と $C9$ との間の結合は、共に単結合であるか、または点線は、 $C7$ と $C8$ との間の結合もしくは $C8$ と $C9$ との間の結合と共に、二重結合を示すことができ； $C5$ と $C6$ との間の結合は、単結合であるか、または、 R^4 が基 $C(R^7)_2 - OR^8$ のときは、点線と共に二重結合を示すことができる、で表される化合物は、特に好ましい。

20

【0007】

本明細書中で用いる、本発明の化合物または組成物に関して用いる用語「アルキル」、「アルケニル」および「アルキリデニル」は、所要に応じて、以下の好ましい意味を有する：アルキルについて、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピルまたは直鎖状もしくは分枝状ブチル、ペンチルもしくはヘキシルを述べることができ；アルケニルについて、ビニル、アリルまたは直鎖状もしくは分枝状ブテニルもしくはペンテニルを述べる事ができ；アルキリデニルについて、メチリデニル、エチリデニルもしくはプロピリデニル基、または非対称の置換アルキリデン基を述べる事ができる。

30

【0008】

好ましい態様において、置換基 R^{12} は、環の炭素原子に、 C_5 または C_6 において結合する。

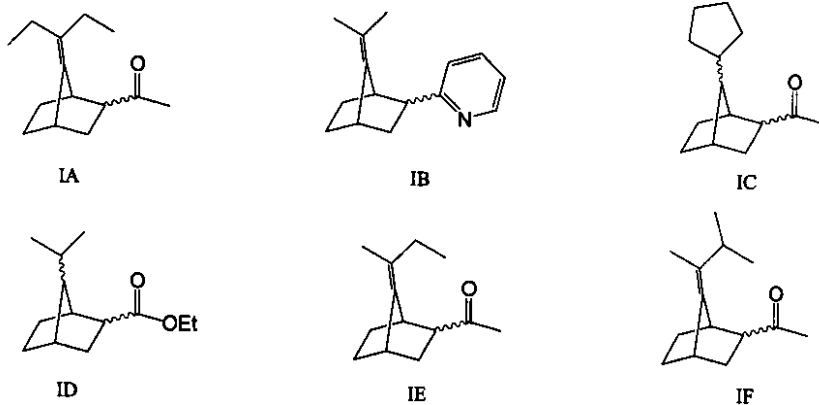
本発明の化合物は、1つまたは2つ以上のキラル中心を含むことができ、従ってこれらは、鏡像体およびジアステレオマーの混合物として存在することができるか、またはこれらを、鏡像体およびジアステレオマーの純粋な形態として分割することができる。しかし、立体異性体の分割は、これらの化合物の製造および精製を複雑にするため、単に経済的理由により、該化合物をこれらの立体異性体の混合物として用いるのが好ましい。しかし、純粋な立体異性体を製造するのが望ましい場合には、これを、公知の方法により達成することができ。

40

【0009】

本発明の特に好ましい化合物は、式

【化 2】



10

で表される。

【0010】

式 I A で表される化合物は、リリアール - ベルトフィックスタイプのノートを示し； I B は、プチグレン - グリーンタイプのノートを示し； I C は、コショウ - ウッドタイプのノートを示し； I D は、リンゴ、ミルティル(myrtille)および黒イチゴ様ノートを示し； I E は、リナロール - ウッド様であり；および I F は、ウッド - 花様ノートを示す。

20

【0011】

置換パターンに依存して、これらの化合物が有する、広い臭気範囲により、これらを、实际的にすべての分野の香料、例えば高純度の香料、またはすべての種類の芳香を付与された製品、例えば高級香料、化粧用物品、消費者ヘルスケア製品もしくは家庭用製品、例えば洗剤、洗剤および石鹸における広範囲の可能な用途において用いることができる。

【0012】

これらの用途において、化合物および特に式 (I) で表される化合物を、単独で、または他の香料との混合物として用いることができる。好ましくは、該化合物を、他の香料分子と混合する。香料組成物において他の香料化合物との混合物において用いる際には、本発明の化合物を、求められる特定の香料調和物(accord)に依存して、変化する量、例えば香料組成物の 0 . 1 ~ 99 . 9 重量%で用いることができる。

30

【0013】

この点に関する本発明の化合物の使用は、いかなる特定の香料タイプにも、いかなる特別の嗅覚の方向、着臭剤または特別の群の物質にも限定されない。従って、本発明の化合物を、例えば、

- エーテル油および抽出物、例えば海狸香、コストウス根油、無水オークコケ、ゼラニウム油、無水ジャスミン、パチョリ油、バラ油、ビャクダン油またはイランイランノキ油；
- アルコール、例えばシトロネロール、エパノール、オイゲノール、ゲラニオール、スーパーミューゲ、リナロール、フェニルエチルアルコール、サンダロア、テルピネオールまたはチンペロール；

40

【0014】

- アルデヒドおよびケトン、例えば - アミルシナマルデヒド、ゲオルギーウッド、ヒドロキシシトロネラル、イソEスーパー、イソラルデイン、ヘジオン、マルトール、メチルセドリルケトン、メチルイオノンまたはバニリン；
- エーテルおよびアセタール、例えばアンブロックス、ゲラニルメチルエーテル、ローズオキシドまたはスピランブレン；
- 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、シクロムスク、 - デカラクトン、ヘルベトリド、 - ウンデカラクトンまたは酢酸ベチベニル；
- 大環状化合物、例えばアンブレットリド、エチレンブラシレートまたはエクサルトリド；および

50

- 複素環式化合物、例えばイソブチルキノリンと混合することができる。

【0015】

他の香料化合物とのこれらの混合物に加えて、本発明の化合物を、香料組成物において香料と合同で慣例的に用いられる1種または2種以上の成分または賦形剤、例えば担体材料および業界において一般的に用いられる他の補助剤と混合することができる。

【0016】

本発明の化合物を、香料組成物に、純粋な成分として加えることができるか、またはこれらを、業界において十分知られている送達ビヒクル中に導入することができる。例えば、該化合物を、カプセル封入媒体中に、既知の手法、例えばスプレー乾燥、コアセルベーション、押出またはコーティングによりカプセル封入することができる。

10

【0017】

本発明の香料組成物を、本発明の消費財組成物において用いる比率は、大きい範囲の値の中で変化することができ、芳香を付与することが意図される組成物の性質、例えば共成分の性質および香料業者が求めている特定の効果に依存する。しかし、一般的に、高純度の香料において約30重量%まで、および他の芳香を付与された製品において約50重量%までを用いることができる。

【0018】

また、上記の化合物の製造方法により、本発明の追加の観点を提供される。適切に置換されたフルベン、適切に置換されたジエノフィル、例えば、不飽和ケトンもしくはエステルまたはビニルピリジンと、十分知られているディールス-アルダー条件下で反応させて、本発明のビシクロ[2.2.1]ヘプテン類を得、これをさらに、例えば室温で、チャコール触媒上のパラジウムを用いて水素添加するか、または慣用の合成により還元およびエステル化して、本発明の更なる化合物を製造することができる。

20

【0019】

適切に置換されたフルベンは、商業的に入手できるか、またはシクロペンタジエンもしくはアルキル化シクロペンタジエン、例えばメチルシクロペンタジエンから、塩基、例えばピロリジンおよび適切に置換されたカルボニル化合物、例えばケトンを用いて、アルコール性媒体中で、文献において十分知られている手法により、容易に合成することができる。

30

【0020】

本発明の化合物を得るための、適切に置換されたジエノフィルは、商業的に入手できるか、または容易に入手できる出発物質を用いて、容易に合成することができる。

【0021】

本発明を、さらに詳細な反応条件を示す以下の例により説明する。

例 1

1 [7 - (1 - エチル - プロピリデン) - ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - イル] エタノン

6,6 - ジエチル - フルベン (J. Org. Chem., 1990, 55, 3395に記載されたように製造した; 86.0 g, 0.64 mol) と、メチルビニルケトン (44.9 g, 0.64 mol) との混合物を、50 で5時間攪拌した。混合物を、室温に冷却し、トルエン/ヘキサン (1/9, 600 ml) で希釈した。溶液を、正常な圧力で、チャコール上のパラジウム (10%) を触媒として用いて水素添加した。5時間後、混合物を濾過し、真空中で濃縮し、残留物を蒸留して (沸点 70 / 0.01 Torr)、表題の化合物 (65.5 g, 50%) が、2種の異性体の3:1の比率での混合物として得られた。臭気の記載: ウッド様、花様、ベルトフィックス、リリアル、アンバー様。

40

【0022】

【表 1】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (主要な異性体) 2.98 (t, $J = 4.4$ Hz, 1H, 1-H), 2.87-2.81 (m, 1H, 2-H), 2.61 (t, $J = 4.4$ Hz, 1H, 4-H), 2.15 (s, 3H, COCH_3), 2.13-1.97 (m, 4H, $=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.87 (dd, $J = 12.1$ Hz, 5.0 Hz, 1H, 3- H_n), 1.55-1.20 (m, 5H, 3- H_x , 5-H, 6-H), 1.02-0.88 (m, 3H, $=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) ppm. GC/MS (EI): (主要な異性体): 206 (M^+ , 22), 177 (12), 163 (32), 148 (43), 135 (45), 107 (83), 93 (62), 79 (69), 43 (100); (主要でない異性体): 206 (M^+ , 13), 177 (8), 163 (66), 148 (22), 135 (37), 107 (93), 93 (50), 79 (60), 43 (100). IR (atr): 2960s, 2870s, 1708vs, 1463m, 1357m, 1172s, 840w cm^{-1} .

10

【0023】

例 2 ~ 9

以下の化合物を、例 1 の合成手順により、対応して置換された出発物質から製造した：
エンド - 1 - (7 - イソプロピリデン - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 イル) - エタノン

臭気の記載：バラ様、ペオニル (Peonile)、リンゴシクラメン、フレッシュ、ウッド様。

【表 2】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 2.98 (t, $J_{1,5x} = J_{1,2} = 4.5$ Hz, 1H, 1-H), 2.86-2.81 (m, $J_{2,1} = 4.5\text{Hz}$, $J_{2,3n} = 5.0\text{Hz}$, $J = 2.0$ Hz, 1H, 2-H), 2.61 (t, $J_{4,3x} = J_{4,5x} = 4.5$ Hz, 1H, 4-H), 2.15 (s, 3H, COCH_3), 1.86 (dd, $J_{3n,3x} = 12.1$ Hz, $J_{3n,2} = 5.0$ Hz, 1H, 3- H_n), 1.70 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_a(\text{CH}_3)_b$), 1.65 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_a(\text{CH}_3)_b$), 1.55-1.20 (m, 5H, 3- H_x , 5-H, 6-H) ppm. GC/MS (EI): 178 (M^+ , 25), 163 (6), 135 (34), 120 (60), 107 (100), 93 (92), 91 (96), 79 (50), 43 (59). IR (atr): 2955s, 2871m, 1706vs, 1447m, 1357s, 1173s, 959w cm^{-1} .

20

【0024】

1 - (7 - sec - ブチリデン - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) - エタノン

1 : 1 . 5 : 2 . 9 : 2 . 8 の比率での 4 種の異性体。臭気の記載：ウッド様、花様、リナロール、ベルトフィックス、アンバー様。

【表 3】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 3.01-2.44 (m, 3H), 2.15/2.11/2.10 (4s, 3H), 2.11-2.82 (m, 3H), 1.69/1.65/1.63/1.62 (4s, 3H), 1.65-1.20 (m, 5H), 1.02-0.91 (m, 3H) ppm. GC/MS (EI): (主要な異性体): 192 (M^+ , 16), 163 (9), 149 (48), 134 (41), 121 (57), 107 (54), 93 (92), 79 (52), 43 (100). IR (atr): 2960s, 2870m, 1707vs, 1453w, 1356m, 1172s, 960w cm^{-1} .

40

【0025】

1 - [7 - (1 , 2 - ジメチル - プロピリデン) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル] - エタノン

1 : 1 : 2 . 2 : 1 . 9 の比率での 4 種の異性体。臭気の記載：ウッド様、セダリー (cedary)、花様、リリアール。

【表 4】

¹H-

NMR (CDCl₃, 400 MHz): 3.29-2.42 (m, 4H), 2.14/2.11/2.09 (4s, 3H), 1.88-1.81 (m, 1H), 1.60/1.55/1.53 (4s, 3H), 1.65-1.19 (m, 5H), 1.01-0.90 (m, 6H) ppm. GC/MS (EI): (主要な異性体): 206 (M⁺, 24), 163 (64), 148 (36), 135 (33), 121 (76), 107 (65), 93 (75), 79 (32), 43 (100). IR(atr): 2958s, 2869m, 1708vs, 1464w, 1358m, 1173m, 1080w cm⁻¹.

【 0 0 2 6 】

1 - [7 - (1 , 5 - ジメチル - ヘクス - 4 - エニリデン) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘ
プト - 2 - イル] - エタノン

1 : 1 . 5 : 3 : 2 . 5 の比率での 4 種の異性体。臭気の記載: ウッド様、セダリー、
ヘスベリジン、フルーツ様、花様。

【表 5】

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 5-15-5.04 (m, 1H), 2.96-2.43 (m, 3H), 2.26-1.83 (m, 8H), 1.75-1.05 (m, 14H) ppm. GC/MS (EI): (主要な異性体): 246 (M⁺, 5), 203 (7), 177 (31), 159 (9), 135 (38), 119 (25), 107 (41), 91 (40), 69 (26), 43 (100). IR (atr): 2940s, 2868s, 1708vs, 1451m, 1376w, 1356m, 1172s, 1059w, 960w cm⁻¹.

【 0 0 2 7 】

1 - (7 - シクロヘキシリデン - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) - エタノン

1 : 2 の比率での 2 種の異性体 A および B。臭気の記載: 革様、コケ様、カプシコン(c
apsicon)、ピラロン(pyralone)。

【表 6】

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 3.02 (t, J = 4.4 Hz, 2/3H, 1-H_A), 2.90 (d, J = 4Hz, 1/3H, 1-H_B), 2.85-2.80 (m, J = 12.1 Hz, 4.8 Hz, 1.6 Hz, 2/3H, 2-H_B), 2.68/s.64 (2t, J = 4.4 Hz, 1H, 4-H), 2.47 (dd, J = 9.2 Hz, 5.2 Hz, 1/3H, 2-H_A), 2.14, 2.10 (2s, 3H, COCH₃), 2.18-2.01 (m, 4H), 1.86 (dd, J = 12.1 Hz, 4.8 Hz, 2/3H, 3-H_{An}), 1.65-1.20 (m, 11H) ppm. GC/MS (EI): (主要な異性体): 218 (M⁺, 18), 175 (54), 160 (100), 148 (59), 131 (30), 117 (38), 105 (42), 91 (92), 79 (94), 67 (44), 43 (96). IR (atr): 2922s, 2851m, 1707vs, 1447m, 1356m, 1172s, 1002w, 851w cm⁻¹.

【 0 0 2 8 】

1 - (7 - イソブチル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) - エタノン

1 . 5 : 1 : 8 : 2 2 の比率での 4 種の異性体。臭気の記載: ウッド様、グリーン、グ
レープフルーツ、グリコリエラール(glycolieral)。

【表 7】

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 2.98-2.83 (m, 1H), 2.40-2.32 (m, 1H), 2.16/2.14/2.11/2.10 (4s, 3H), 2.05-1.93 (m, 1H), 1.88-1.73 (m, 2H), 1.67-1.40 (m, 4H), 1.29-1.05 (m, 4H), 0.95-0.82 (m, 6H) ppm. GC/MS (EI): (主要な異性体): 194 (M⁺, 4), 136 (100), 121 (54), 95 (28), 79 (25), 71 (30), 67 (48), 43 (78).

【 0 0 2 9 】

7 - イソプロピル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - カルボン酸エチルエステル

1 : 3 5 : 1 1 : 1 6 の比率での 4 種の異性体。臭気の記載：大黃、フルーツ様、セイヨウナシ、グリーン、リンゴ。

【表 8】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 4.18-4.06 (m, 2H), 2.87-2.73 (m, 1H), 2.41-2.26 (m, 2H), 2.19-2.06 (m, 1H), 1.97-1.15 (m, 10H), 0.95-0.86 (m, 6H) ppm. GC/MS (EI): (主要な異性体): 210 (M^+ , 3), 164 (10), 137 (13), 122 (15), 110 (92), 101 (100), 95 (25), 81 (42), 73 (48), 41 (34). IR (atr): 2956s, 2874m, 1731vs, 1467m, 1367m, 1179vs, 1042m, 866w cm^{-1} .

10

【 0 0 3 0 】

2 - (7 - イソプロピリデン - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) - ピリジン

例 1 に従って、ジメチル - フルベンおよび 2 - ビニル - ピリジンから製造した。6 : 4 の比率での 2 種の異性体。臭気の記載：グリーン、ブチグレン、ピクルス、エストラゴン。

【表 9】

エンド異性体. $^1\text{H-NMR}$

(CDCl_3 , 400 MHz): 8.58-8.56 (m, 1H, Ar-H), 7.60 (dt, $J = 7.6$ Hz, 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.22 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.10-7.07 (m, 1H, Ar-H), 3.30-3.33 (m, 1H, 2-H), 2.97 (t, $J = 4.4$ Hz, 1H, 1-H), 2.72 (t, $J = 4.4$ Hz, 1H, 4-H), 2.06-1.97 (m, 1H), 1.87 (dd, $J = 12.0$ Hz, 5.6 Hz, 1H, 3-H), 1.73 (s, 3H, $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.79 (s, 3H,), 1.61-1.53 (m, 1H), 1.42-1.24 (m, 4H) ppm. GC/MS (EI): 213 (M^+ , 3), 159 (8), 158 (5), 117 (5), 106 (100), 93 (28), 77 (7), 51 (3), 41 (4). IR (atr): 3064w, 2944vs, 2869s, 1589s, 1568m, 1472s, 1432s, 1372m, 1171m, 1146m, 790m, 747s cm^{-1} . エクソ異性体: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.46-8.44 (m, 1H, Ar-H), 7.55 (dt, $J = 7.6$ Hz, 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.11 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.06-7.03 (m, 1H, Ar-H), 3.04 (dd, $J = 9.2$ Hz, 5.4 Hz, 1H, 2-H), 2.75 (t, $J = 4.0$ Hz, 1H, 4-H), 2.71 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, 1-H), 1.92 (dd, $J = 12.4$ Hz, 9.2 Hz, 1H, 3-H), 1.72 (s, 3H, $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.55 (s, 3H, $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.89-1.38 (m, 5H) ppm. GC/MS (EI): 213 (M^+ , 8), 172 (5), 158 (60), 117 (5), 106 (100), 93 (40), 77 (9), 41 (5). IR (atr): 3063w, 2948vs, 2867s, 2726w, 1590s, 1569m, 1472, s, 1433s, 1371m, 1148m, 768m, 747s cm^{-1} .

20

30

【 0 0 3 1 】

例 1 0

酢酸 7 - イソプロピリデン - 2 , 5 - ジメチル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメチルエステル

段階 A : (7 - イソプロピリデン - 2 , 5 - ジメチル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) - メタノール

5 - イソプロピリデン - 2 - メチル - シクロペンタ - 1 , 3 - ジエン (2 6 . 4 g , 0 . 2 2 m o l) とメタクロレイン (2 9 . 4 g , 0 . 4 2 m o l) との混合物を、2日間室温で攪拌した。混合物を、ジエチルエーテル (5 0 m l) で希釈し、0 で LiAlH_4 (6 . 2 5 g , 0 . 1 6 m o l) をエーテル (1 0 0 m l) に懸濁させた懸濁液に滴加した。室温で1時間攪拌した後、混合物を、水 (6 m l) 、 NaOH (1 5 % , 6 m l) および水 (6 m l) で連続的に滴下して急冷した。混合物を濾過し、真空中で濃縮し、

40

50

残留物を、シリカゲル上のクロマトグラフィー（ヘキサン：MTBE = 9：1）により精製して、21.6 gの無色油状物が得られた。

【0032】

段階B：酢酸7-イソプロピリデン-2,5-ジメチル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチルエステル

（7-イソプロピリデン-2,5-ジメチル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル）-メタノール（4.32 g、22.5 mmol）、ピリジン（3.55 g、45 mmol）およびDMAP（50 mg）をジクロロメタン（50 ml）に溶解した溶液に、塩化アセチル（2.47 g、31.5 mmol）を冷却しながら加えた。混合物を、室温で1時間攪拌し、次に水で希釈し、ペンタン（3 × 80 ml）で抽出した。有機層を、1 NのHCl、水およびブラインで洗浄し、乾燥し（MgSO₄）、真空中で濃縮した。残留物を、シリカゲル上のクロマトグラフィー（ヘキサン：MTBE = 9：1）により精製して、4.25 gの無色油状物が、異性体の混合物として得られた。臭気の記載：セダー油、ニンジン、パージル(verdyl)、じゃこう。

【表10】

¹H-NMR (CDCl₃, 400

MHz): 5.93-5.72 (m, 1H), 3.94-3.73 (m, 2H), 3.10-2.78 (m, 2H), 2.09-2.03 (m, 3H), 1.85-1.53 (m, 9H), 1.50-1.15 (m, 2H), 1.09/0.97/0.92/0.89 (4s, 3H) ppm. GC/MS (EI): 主要な異性体: 234 (M⁺, 微小), 159 (3), 120 (100), 105 (46), 91 (11), 77 (7), 43 (15). IR (atr): 2927m, 2726w, 1741s, 1446m, 1369m, 1233vs, 1031s, 986m, 802m cm⁻¹.

【0033】

例11：用途

洗剤粉末または布地柔軟剤のための香料。

【表 1 1】

酢酸 PTBCH	8	
アグルメックス	8	
ヘキシルケイ皮アルデヒド	16	
アルデヒド C10	0.3	
アルデヒド C12 MNA	0.3	
アントラニル酸メチル	0.3	10
シトロネロール	5	
バニリン	0.3	
シクラル C	0.2	
ガーデノール	0.5	
ヘジオン	3	
γ-メチルイオノン	5	
リナロール	15	20
ミラルデン	1	
オレンジ油	5	
メチルナフチルケトン	0.3	
γ-ウンデカラクトン	2	
ラジャノール	1.8	
サリチル酸ヘキシル	5	
チベトリド	3	
1[7-(1-エチル-プロピリデン)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-]-エタノン	20	30
	100	

【0034】

この配合物において、1[7-(1-エチル-プロピリデン)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-]-エタノンは、花-ミューゲおよびウッド様面(facet)と、ビシクロ[2.2.1]化合物を等しい量のリリアールもしくはベルトフィックスにより、またはリリアールとベルトフィックスとの混合物により置き換えた配合物と比較して、一層調和した、および新鮮な方法で、調和する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 213/06

- (56)参考文献 特開昭 6 0 - 2 0 9 5 6 9 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 6 3 0 6 1 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 4 1 8 6 1 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 2 2 3 5 5 (J P , A)
米国特許第 0 4 3 5 7 9 4 9 (U S , A)
J. Org. Chem. , 1994, Vol.59, No.8, p.1953-1955
Chemical Abstracts , 1979, Vo.91, 140304f
B. BYRNE , JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1 , 英国 , CHEMICAL SOCIETY , 1 9 7 8 年 , N12 , P1550-1560
J. Org. Chem. , 1985, Vol.50, p.4270-4276
T. HUDLICKY , JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 米国 , AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 1 9 8 0 年 , V102 , P6353-6355
Eur. J. Org. Chem. , 1998, No.1, p.171-176
J. Chem. Soc. , Perkin Trans. 1 , 1996, No.22, p.2665-2667

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C11B 9/00
C07D 213/06
CA/REGISTRY(STN)
CAplus(STN)
CASREACT(STN)