

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4694785号
(P4694785)

(45) 発行日 平成23年6月8日 (2011.6.8)

(24) 登録日 平成23年3月4日 (2011.3.4)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 1 B 9/00 (2006.01)

C 1 1 D 3/50 (2006.01)

A 6 1 Q 13/00 (2006.01)

C 1 1 B 9/00 H

C 1 1 B 9/00 N

C 1 1 B 9/00 T

C 1 1 D 3/50

A 6 1 Q 13/00 1 O 1

請求項の数 16 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2003-550717 (P2003-550717)
 (86) (22) 出願日 平成14年12月11日 (2002.12.11)
 (65) 公表番号 特表2005-511710 (P2005-511710A)
 (43) 公表日 平成17年4月28日 (2005.4.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2002/005365
 (87) 国際公開番号 W02003/049666
 (87) 国際公開日 平成15年6月19日 (2003.6.19)
 審査請求日 平成16年11月29日 (2004.11.29)
 (31) 優先権主張番号 PCT/IB01/02520
 (32) 優先日 平成13年12月13日 (2001.12.13)
 (33) 優先権主張国 国際事務局 (IB)

前置審査

(73) 特許権者 390009287
 ファイルメニツヒ ソシエテ アノニム
 F I R M E N I C H S A
 スイス国 ジュネーヴ 8 ルート デ
 ジュネ 1
 1, route des Jeunes,
 CH-1211 Geneve 8,
 Switzerland
 (74) 復代理人 100167852
 弁理士 宮城 康史
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

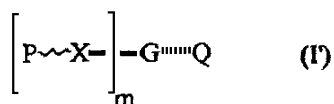
(54) 【発明の名称】 活性分子を制御放出するための化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性成分として少なくとも 1 種の式

【化 1】

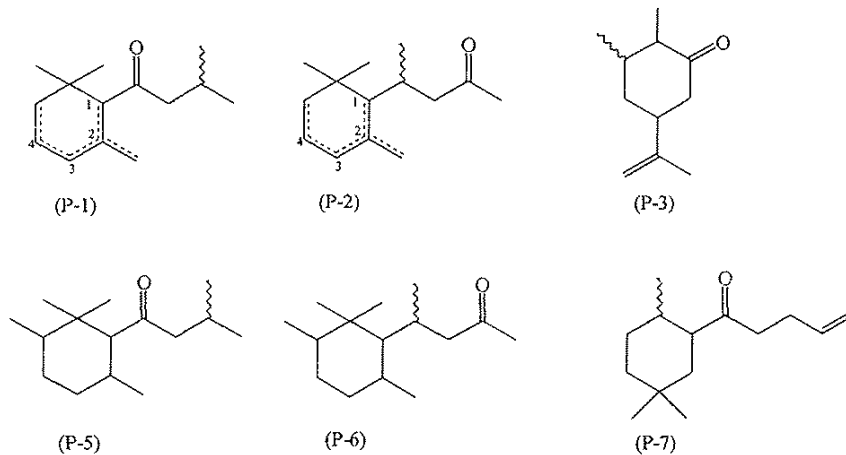


[式中、m は 1 を表し、

Q は水素原子を表し、

P は異性体の任意の形での式 (P - 1) ~ (P - 3) および (P - 5) ~ (P 7)

【化 2】

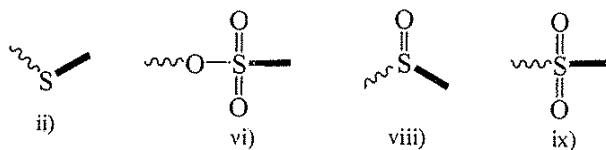


10

(式中、波線は前記の P と X との間の結合箇所を示しており、かつ点線は単結合又は二重結合を表す。) のいずれかを表し、

X は、式 i i)、v i)、v i i i) 及び i x)

【化 3】



20

(式中、波線は前記に定義された通りであり、太線は前記 X と G との間の結合を表す。) からなる群から選択された官能基を表し、

G は、アリール基から誘導され、置換されていても良い二価の基を表すか、又は 6 ~ 22 個の炭素原子を有する環式、直鎖状または分岐鎖状の アルキレン 基を表す。] の化合物を含有する付香組成物。

【請求項 2】

G が、8 ~ 15 個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐鎖状のアルキル炭化水素基から誘導される二価の基である、請求項 1 記載の付香組成物。

30

【請求項 3】

X が、請求項 1 の式 i i)、v i i i)、又は i x) で表される基である、請求項 2 記載の付香組成物。

【請求項 4】

式 (I') の化合物が、1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2, 6, 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル 4 - メチル - ベンゼンスルフォネート、3 - (オクタデシルチオ) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン、3 - (ドデシルチオ) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン、3 - (ドデシルスルフィニル) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン、3 - (ドデシルスルホニル) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン、[1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル] ベンゼンカーボチオエート、3 - (ドデシルチオ) - 5 - (1 - メチルエテニル) - 2 - メチル - シクロヘキサノン、3 - (ドデシルスルホニル) - 5 - (1 - メチルエテニル) - 2 - メチル - シクロヘキサノン、又は 3 - [(2, 3 - ジヒドロキシプロピル) チオ] - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノンである、請求項 1 記載の付香組成物。

40

【請求項 5】

さらに、香料において通常使用される溶剤を含有する請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の付

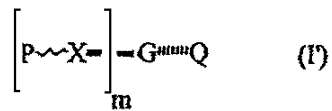
50

香組成物。

【請求項 6】

活性成分として少なくとも 1 種の式

【化 4】

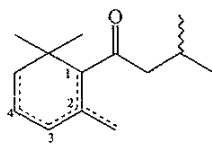


[式中、m は 1 を表し、

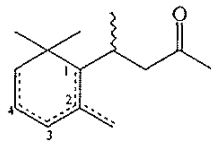
Q は水素原子を表し、

P は異性体の任意の形での式 (P - 1) ~ (P - 3) および (P - 5) ~ (P 7)

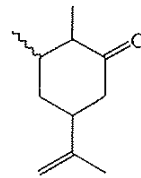
【化 5】



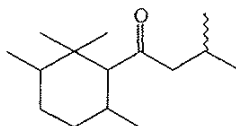
(P-1)



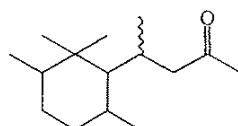
(P-2)



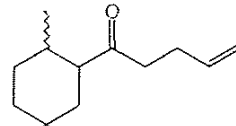
(P-3)



(P-5)



(P-6)

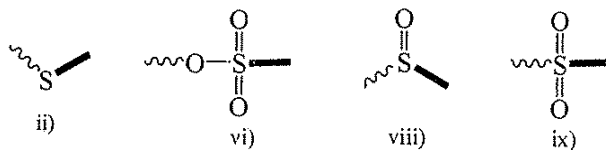


(P-7)

(式中、波線は前記の P と X との間の結合箇所を示しており、かつ点線は単結合又は二重結合を表す。) のいずれかを表し、

X は、式 ii)、vi)、viii) 及び ix)

【化 6】



(式中、波線は前記に定義された通りであり、太線は前記 X と G との間の結合を表す。) からなる群から選択された官能基を表し、

G は、アリール基から誘導され、置換されていても良い二価の基を表すか、又は 6 ~ 2 2 個の炭素原子を有する環式、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表す。] の化合物を含有する付香された製品。

【請求項 7】

G が、8 ~ 15 個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐鎖状のアルキル炭化水素基から誘導される二価の基である、請求項 6 記載の付香された製品。

【請求項 8】

X が、請求項 6 の式 ii)、viii)、又は ix) で表される基である、請求項 7 記載の付香された製品。

【請求項 9】

式 (I ') の化合物が、1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル 4 - メチル - ベンゼンスルフォネート、3 - (オクタデシルチオ) - 1 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) -

10

20

30

40

50

1 - ブタノン、3 - (ドデシルチオ) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン、3 - (ドデシルスルフィニル) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン、3 - (ドデシルスルホニル) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン、[1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル] ベンゼンカーボチオエート、3 - (ドデシルチオ) - 5 - (1 - メチルエテニル) - 2 - メチル - シクロヘキサノン、3 - (ドデシルスルホニル) - 5 - (1 - メチルエテニル) - 2 - メチル - シクロヘキサノン、又は 3 - [(2, 3 - ジヒドロキシプロピル) チオ] - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノンである、請求項 6 記載の付香された製品。

10

【請求項 10】

固体洗剤または液体洗剤、繊維柔軟剤、香水、コロンまたはアフターシェーブ、付香されたセッケン、シャワージェルまたはバスジェル、ムース、オイルまたはソルト、衛生用またはヘアケア製品、ボディケア製品、デオドラント剤または制汗剤、エアーフレッシュナー、化粧品、繊維回復剤、アイロン水、紙、拭き取りクロスまたは漂白剤の形の請求項 6 ~ 8 いずれかに記載の付香された製品。

【請求項 11】

付香組成物のおいさを改善、強化または変性する方法において、該組成物に請求項 1 ~ 4 までのいずれか 1 項記載の式 (I') の化合物の付香に有効な量を添加することを特徴とする、香料組成物のおいさを改善、強化または変性する方法。

20

【請求項 12】

付香された製品のおいさを改善、強化または変性する方法において、該製品に請求項 6 ~ 9 までのいずれか 1 項記載の式 (I') の化合物の付香に有効な量を添加することを特徴とする、付香された製品のおいさを改善、強化または変性する方法。

【請求項 13】

表面に付香する方法において、該表面を請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の式 (I') の化合物の存在下で処理することを特徴とする、表面に付香する方法。

【請求項 14】

表面上の発香性の成分の拡散効果を強化又は持続する方法において、該表面を請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の式 (I') の化合物の存在下で処理することを特徴とする、表面上の発香性の成分の拡散効果を強化または持続する方法。

30

【請求項 15】

請求項 1 において定義される式 (I') の化合物 (但し、4 - (フェニルスルホニル) - 4 - (2, 6, 6 - トリメチル - 1, 3 - シクロヘキサジエン - 1 - イル) - 2 - ブタノン、4 - (フェニルチオ) - 4 - (2, 6, 6 - トリメチル - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 2 - ブタノン、4 - (フェニルスルホニル) - 4 - (2, 6, 6 - トリメチル - 1 または 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 2 - ブタノン、2 - メチル - 5 - (1 - メチルエテニル) - 3 - [(4 - メチルフェニル) スルホニル] - シクロヘキサノン、2 - メチル - 5 - (1 - メチルエテニル) - 3 - (オクチルチオ) - シクロヘキサノン、3, 3' - チオビス [2 - メチル - 5 - (1 - メチルエテニル)] - シクロヘキサノン、2 - メチル - 5 - (1 - メチルエテニル) - 3 - (フェニルチオ) - シクロヘキサノンおよびその光学異性体、および 4 - (フェニルスルホニル) - 4 - (2, 5, 6, 6 - テトラメチル - 1 または 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 2 - ブタノン及びこれらの光学異性体、を除外する。)

40

【請求項 16】

1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2, 6, 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル 4 - メチル - ベンゼンスルフォネート、3 - (オクタデシルチオ) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン、3 - (ドデシルチオ) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン、3 - (ドデシルスルフィニル) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロ

50

ヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン、3 - (ドデシルスルホニル) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン、[1 - メチル - 3 - オキシ - 3 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル] ベンゼンカーボチオエート、3 - (ドデシルチオ) - 5 - (1 - メチルエテニル) - 2 - メチル - シクロヘキサノン、3 - (ドデシルスルホニル) - 5 - (1 - メチルエテニル) - 2 - メチル - シクロヘキサノン、又は3 - [(2, 3 - ジヒドロキシプロピル) チオ] - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノンである、請求項15記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は香料の分野に関する。より具体的には本発明は、活性分子、たとえば、不飽和ケトン、アルデヒドまたはカルボン酸エステルを放出することができる少なくとも1種の - オキシまたは - チオカルボニル成分を有する化合物に関する。本発明はまた、香料中での該化合物の使用ならびに本発明による化合物を含有する付香組成物または付香された製品に関する。

背景技術

【0002】

香料産業は特に、たとえば揮発性が高すぎるか、または持続性に乏しい付香成分を使用する際に直面する問題を克服するために、活性成分の効果を一定の期間にわたって持続することができる化合物に関心を抱いている。これらの化合物は種々の適用において、たとえばファインパフューマリーまたは機能性香料において使用することができる。テキスタイルの洗浄は、活性物質、特に香料の効果を、洗濯および乾燥の後でも一定期間有効にすることができるようにするための絶え間ない探求が存在する特別な分野である。たしかにこの種の適用のために特に適切なにおいを有する多くの物質は実際、洗濯物上でのテナシティに欠けるか、またはすすぎの際に洗濯物に残らないことが知られており、その結果、その付香効果は一時的に経験されるのみであり、かつあまり強力ではない。香料産業におけるこの種の適用の重要性を鑑みて、この分野での研究は、特に新規の、および上記の問題のより効果的な解決を目的として継続されている。

20

【0003】

30

本発明の化合物の中でいくつかは従来技術から公知である。該化合物は、3 - (フェニルメトキシ) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン (Fehr C等、*Helv. Chim. Acta*(1992), 75, 1023)、4 - (フェニルスルホニル) - 4 - (2, 6, 6 - トリメチル - 1, 3 - シクロヘキサジエン - 1 - イル) - 2 - ブタノン (Torii S.等、*Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1978), 51, 949)、4 - (フェニルチオ) - 4 - (2, 6, 6 - トリメチル - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 2 - ブタノン (Kuwajima I.等、*Synthesis* (1976), 602)、4 - (フェニルスルホニル) - 4 - (2, 6, 6 - トリメチル - 1 または 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 2 - ブタノン (Torii S.等、*Chem. Lett.* (1975), 479)、2 - メチル - 5 - (1 - メチルエテニル) - 3 - [(4 - メチルフェニル) スルホニル] - シクロヘキサノン (Sayed A等、*Curr. Sci.* (1999), 77, 818)、2 - メチル - 5 - (1 - メチルエテニル) - 3 - (フェニルメトキシ) - シクロヘキサノン (Hareau G.等、*J. Am. Chem. Soc.* (1999), 121, 3640)、2 - メチル - 5 - (1 - メチルエテニル) - 3 - (オクチルチオ) - シクロヘキサノン (Niyazymbetov M.等、*Tetrahedron Lett.* (1994), 35 3037)、3, 3 - チオビス[2 - メチル - 5 - (1 - メチルエテニル) - シクロヘキサノン (Hargreaves M等、*Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* (1978), 33B, 1535)、2 - メチル - 5 - (1 - メチルエテニル) - 3 - (フェニルチオ) - シクロヘキサノンおよびその光学異性体 (たとえばBakuzis P等、*J. Org. Chem.* (1981), 46, 235)、4 - (フェニルスルホニル) - 4 - (2, 5, 6, 6 - テトラメチル - 1 または 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 2 - ブタノンおよびこれらの光学異性体 (Torii S.等、*J. Org. Chem.* (1980), 45, 16)、 - [(4 - メ

40

50

チルフェニル)チオ]-ベンゼンプロパナール(Manickam G.等、Tetrahedron(1999), 55, 2721)、-[4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]-ベンゼンプロパナール(E S 2 1 0 3 6 8 0)、-(フェニルスルホニル)-ベンゼンプロパナール(Vidal J等、Tetrahedron lett. (1986), 27, 3733)、-(フェニルメトキシ)-ベンゼンプロパナール(Brickmann K.等、Chem. Ber. (1993), 126, 1227)、-[[3, 5 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メチル] チオ] - ベンゼンプロパナール(E P 1 4 0 2 9 8)、-[(4 - ブロモ - 3 - メチルフェニル) チオ] - ベンゼンプロパナール(Loiseau P等、Pharm. Acta Helv. (1983), 58, 115)、-[(4 - クロロフェニル) チオ] - ベンゼンプロパナール(F R 2 5 0 9 7 2 5)、-[(4 - メチルフェニル) スルホニル] - ベンゼンプロパナール(W O 0 0 / 0 0 0 1 9 8)および-(フェニルチオ)-ベンゼンプロパナール(たとえばTilak B.等、Indian J. Chem. (1969), 7, 191)である。

10

【 0 0 0 4 】

しかし上記の化合物は全て合成の中間体として使用されており、かつ付香成分としては使用されていない。さらに、上記の文献では前記の化合物の付香成分としての潜在的な使用およびより具体的には活性の、たとえば発香性の分子の放出を制御するための前記の化合物の使用を言及も提案もしていない。

発明の開示

【 0 0 0 5 】

我々は意外なことに、活性分子を放出することができる - オキシカルボニルまたは - チオカルボニル成分を少なくとも1種有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー担持化合物、すなわちエノンの存在を発見した。「活性分子」とはここではその周囲の環境への利益または効果をもたらすことができる任意の分子、特に発香性の分子、つまり付香成分、たとえば、 - 不飽和ケトン、アルデヒドまたはカルボン酸エステルを意味する。

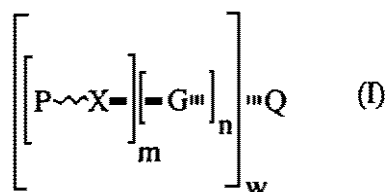
20

【 0 0 0 6 】

本発明の化合物は式

【 0 0 0 7 】

【 化 1 】



30

[式中、

a) wは1 ~ 1 0 0 0 0の整数を表し、

b) nは1または0を表し、

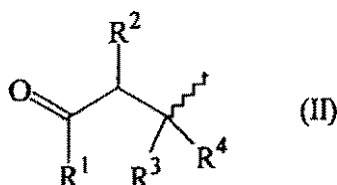
c) mは1 ~ 4の整数を表し、

d) Pは水素原子または発香性の、 - 不飽和ケトン、アルデヒドまたはカルボン酸エステルを生じることができる基を表し、かつ式

40

【 0 0 0 8 】

【 化 2 】



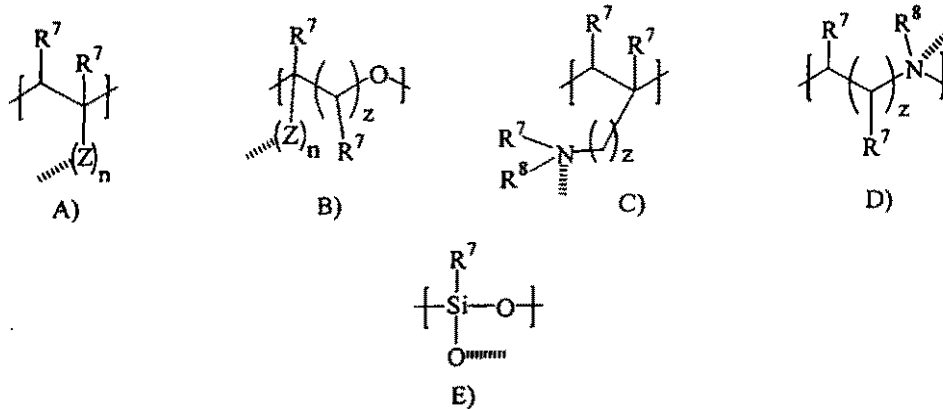
(式中、波線は前記の P と X との間の結合箇所を示しており、

50

USA)を表すか、または式A)～E)からなる群から選択されるモノマー単位

【0010】

【化4】



10

(式中、ハッチ線は前記のモノマー単位とGとの間の結合箇所を示しており、

zは1～5の整数を表し、

nは上記で定義したものを表し、

R⁷は同時に、または独立して水素原子、C₁～C₁₅-アルキルまたはアルケニル基、C₄～C₂₀-ポリアルキレングリコール基または芳香族基を表し、

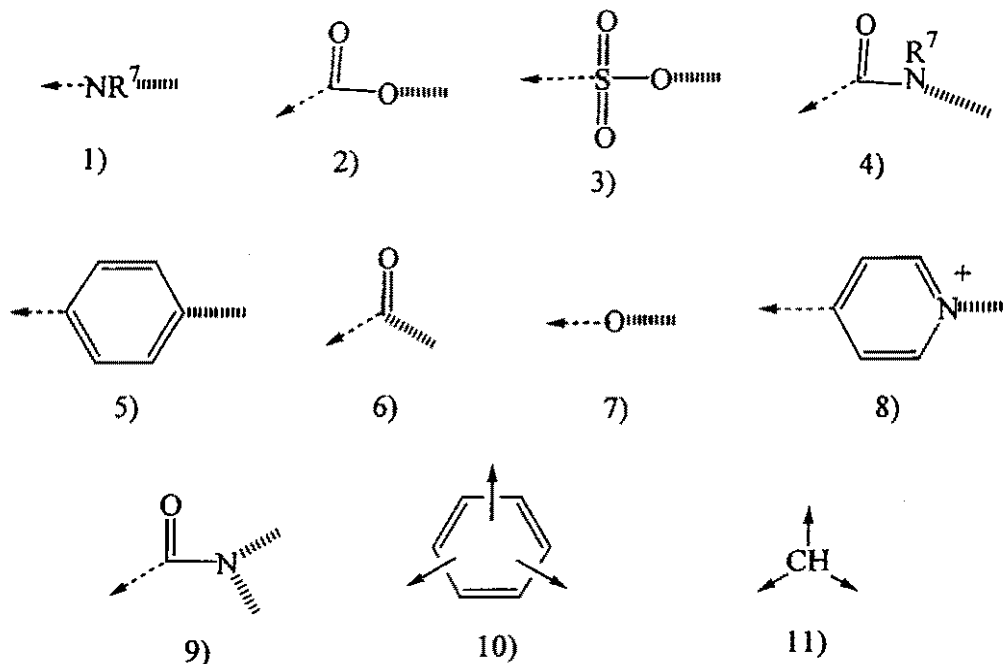
20

R⁸は同時に、または独立して水素原子または酸素原子、C₁～C₅-アルキルまたはグリコールを表すか、または存在せず、かつ

Zは式1)～8)、式9)～11)の分岐単位

【0011】

【化5】



30

40

(式中、ハッチ線は前記で定義したものを表し、点線の矢印は前記のZと、モノマー単位の残りの部分との結合箇所を示しており、かつ矢印は前記のZとGまたはモノマー単位の残りの部分との結合箇所を示しており、R⁷は上記で定義したものを表すが、ただしその際、モノマー単位が式B)である場合にはZは式1)、3)および7)の基を表さない)およびこれらの混合物からなる群から選択される官能基を表す)およびこれらの混合物から誘導されるポリマー主鎖を表す]の化合物である。

【0012】

50

「発香性の、 α -不飽和ケトン、アルデヒドまたはカルボン酸エステル」、Pの定義において使用されている表現は、ここでは当業者が付香成分として香料において使用すると認識される α -不飽和ケトン、アルデヒドまたはカルボン酸エステルを意味する。一般に前記の発香性 α -不飽和ケトン、アルデヒドまたはカルボン酸エステルは8~20個の炭素原子、あるいはさらに有利には10~15個の炭素原子を有する化合物である。

【0013】

式(I)の有利な化合物は、式中で、

a) wは1~10000の整数を表し、

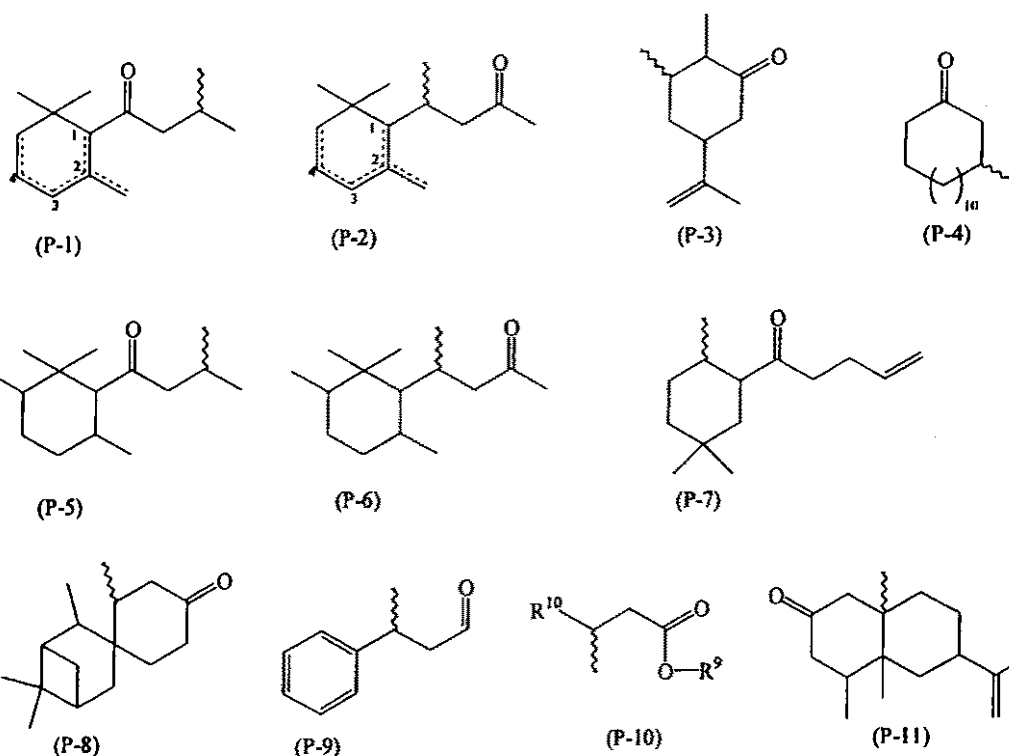
b) nは1または0を表し、

c) mは1または2を表し、

d) Pは水素原子または異性体の任意の形での式(P-1)~(P-11)

【0014】

【化6】

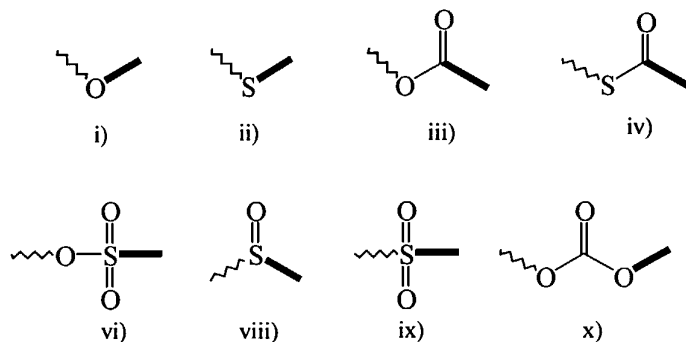


[式中、波線は上記のものを表し、かつ点線は単結合または二重結合を表し、 R^9 はメチル基またはエチル基を表し、かつ R^{10} は $C_6 \sim C_9$ の直鎖状または分枝鎖状のアルキル、アルケニルまたはアルカジエニル基を表すが、ただしその際、P基の少なくとも1つは上記で定義した式(P-1)~(P-11)の基である]の基を表し、

e) Xは式

【0015】

【化 7】



10

[式中、太線または波線は上記のものを表すが、ただしその際、P が水素原子を表す場合にはXは存在していなくてもよい] からなる群から選択される官能基を表し、

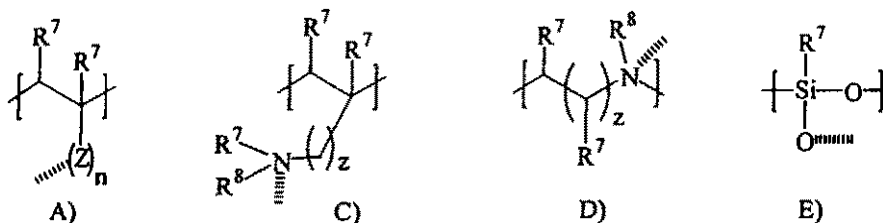
f) Gはアリール基から誘導される二価または三価の基を表し、該基は置換されていてもよく、または8～22個の炭素原子を有する二価の環式、直鎖状または分枝鎖状のアルキル、アルケニル、アルカジエニルまたはアルキルベンゼン炭化水素基を表すか、または1～22個の炭素原子を有する三価の環式、直鎖状または分枝鎖状のアルキルまたはアルケニル炭化水素基を表し、その際、該炭化水素基は置換されていても良く、かつエーテル、エステル、ケトン、アミン、第四級アミンおよびアミドからなる群から選択された1～5の官能基を有していても良く、Gの可能な置換基はハロゲン原子、 NO_2 、 OR^6 、 NR^6_2 、 COOR^6 または R^6 基であり、その際、 R^6 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ -アルキルまたはアルケニル基を表し、かつ

20

g) Qは水素原子(この場合、 $w = 1$ および $n = 1$)を表すか、または基 $[[\text{P}-\text{X}]_m[\text{G}]_n]$ を表し、その際、P、X、G、nおよびmは上記で定義したもの(この場合、 $w = 1$)を表すか、または式A)、C)、D)、E)からなる群から選択されるモノマー単位

【0016】

【化 8】



30

[式中、ハッチ線、zおよびnは上記で定義したものを表し、

R^7 は同時に、または独立して、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキル基または $\text{C}_4 \sim \text{C}_{14}$ -ポリアルキレングリコール基を表し、

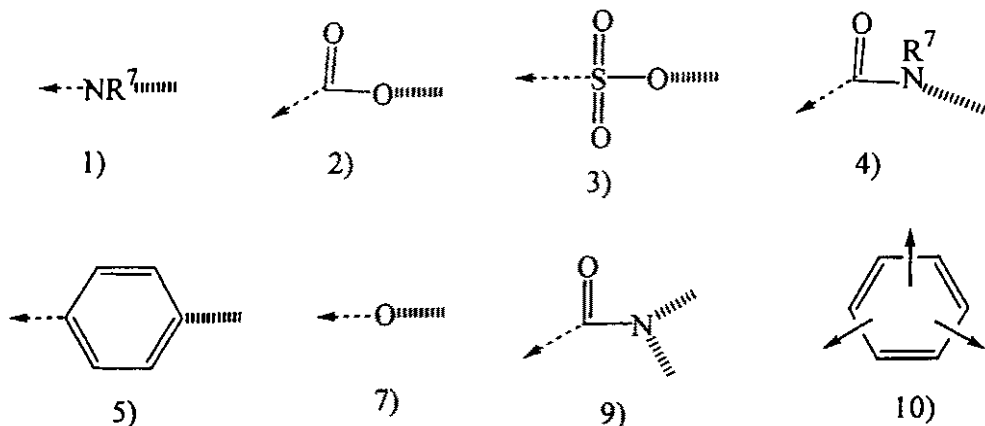
R^8 は同時に、または独立して、水素原子または酸素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキルまたはグリコールを表すか、または存在しておらず、かつ

40

Zは式1)～5)、7)、式9)および10)

【0017】

【化 9】



10

(式中、ハッチ線、点線の矢印および矢印は請求項 1 で定義したものを表し、 R^7 は上記のものを表す) の分岐単位およびこれらの混合物からなる群から選択される官能基を表す] およびこれらの混合物から誘導されるポリマー主鎖を表す化合物である。

【0018】

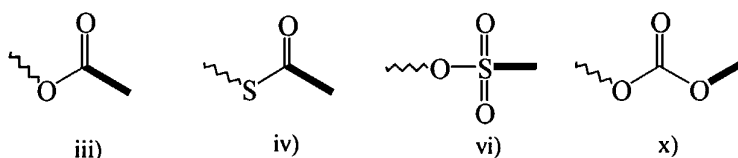
本発明のさらに有利な実施態様では、式 (I) の化合物は、式中で

- a) w は 1 ~ 10000 の整数を表し、
- b) n は 1 または 0 を表し、
- c) m は 1 または 2 を表し、
- d) P は前記で定義した式 (P-1) ~ (P-11) の基を表し、
- e) X は式

20

【0019】

【化 10】



30

(式中、太線または波線は上記で定義したものを表す) からなる群から選択された官能基を表し、

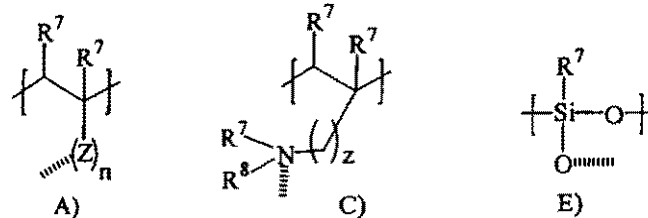
f) G はアリアル基から誘導される二価または三価の基を表し、該基は置換されていてもよく、または 8 ~ 22 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル、アルケニル、アルカジエニルまたはアルキルベンゼン炭化水素基を表し、その際、該炭化水素基は置換されていても良く、かつエーテル、ケトンおよびアミンからなる群から選択される 1 ~ 5 の官能基を有していても良く、 G の可能な置換基はハロゲン原子、 NO_2 、 OR^6 、 NR^6_2 、 COOR^6 または R^6 基であり、その際、 R^6 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - アルキルまたはアルケニル基を表し、かつ

40

g) Q は水素原子 (この場合、 $w = 1$ および $n = 1$) を表すか、または基 $[[P-X]_m [G]_n]$ を表し、その際、 P 、 X 、 G 、 n および m は上記で定義したもの (この場合、 $w = 1$) を表すか、または式 A)、C)、E) からなる群から選択されるモノマー単位。

【0020】

【化 1 1】



(式中、ハッチ線、 z および n は上記で定義したものを表し、

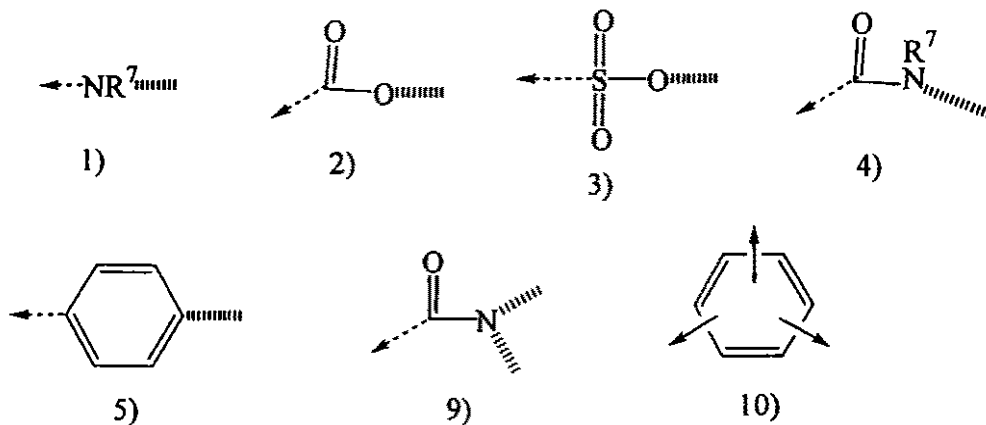
R^7 は同時に、または独立して、水素原子、 $C_1 \sim C_5$ -アルキル基または $C_4 \sim C_{10}$ -ポリアルキレングリコール基を表し、

R^8 は同時に、または独立して、水素原子または酸素原子、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルまたはグリコールを表すか、または存在しておらず、かつ

Z は式 1) ~ 5)、式 9) および 10) の分岐単位

【0021】

【化 1 2】



(式中、ハッチ線、点線の矢印および矢印は上記で定義したものを表し、 R^7 は上記で定義したものである) およびこれらの混合物からなる群から選択される官能基を表す) およびこれらの混合物から誘導されるポリマー主鎖を表す化合物である。

【0022】

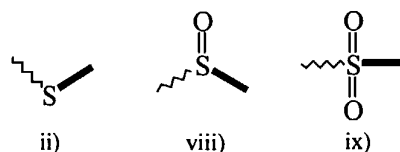
あるいは前記の本発明のさらに有利な実施態様では、 m は 2 を表し、 X は前記で定義した式 i i i) の官能基を表し、かつ G は 1 ~ 7 個の炭素原子を有する三価の直鎖状または分枝鎖状のアルキルまたはアルケニル炭化水素基を表し、その際、該炭化水素基はエーテル、ケトンおよびアミンからなる群から選択された 1 ~ 5 の官能基を有していてもよい。

【0023】

前記の本発明のさらに有利なもう 1 つの実施態様では、 m は 1 または 2 を表し、 X は式

【0024】

【化 1 3】



[式中、太線または波線は前記で定義したものを表し、かつ、 G は 8 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキルまたはアルケニル、炭化水素基から誘導される二価の基を表し、その際、該炭化水素基は置換されていても良く、かつエーテル、ケトンおよびアミンからなる群から選択される 1 ~ 5 の官能基を有していても良く、 G 基の可能な置換基はハロゲン原子、 NO_2 、 OR^6 、 NR^6_2 、 $COOR^6$ または R^6 基であり

、その際、 R^6 は $C_1 \sim C_6$ - アルキルまたはアルケニル基を表す] からなる群から選択される官能基を表す。

【 0 0 2 5 】

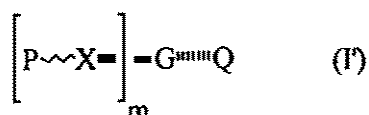
式 (I) 中の m または w が 1 より大きい整数を表す場合、種々の P のそれぞれは、 X または G のそれぞれと同様に同じか、または異なってもよいと理解する。

【 0 0 2 6 】

本発明のさらに有利な実施態様は、式 (I)

【 0 0 2 7 】

【 化 1 4 】



10

[式中、

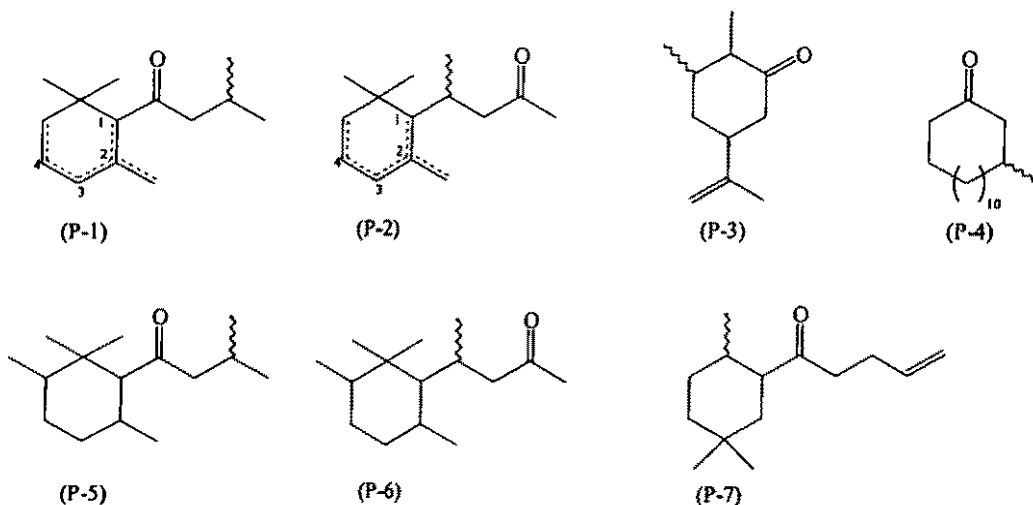
m は 1 または 2 を表し、

Q は水素原子を表し、

P は異性体の任意の形での式 (P - 1) ~ (P - 7)

【 0 0 2 8 】

【 化 1 5 】



20

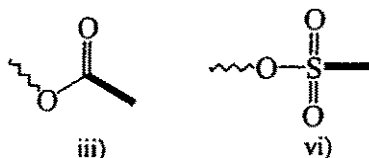
30

(式中、波線および点線は上記で定義したものを表す) の基を表し、

X は式

【 0 0 2 9 】

【 化 1 6 】



40

(式中、太線または波線は前記で定義したものを表す) からなる群から選択される官能基を表し、かつ

G は二価または三価のアレーン基を表し、該基はハロゲン原子、 NO_2 、 OR^6 、 NR^6 、 $COOR^6$ および R^6 基により置換されていてもよく、その際、 R^6 は $C_1 \sim C_6$ - アルキルまたはアルケニル基を表す] の化合物により表される。

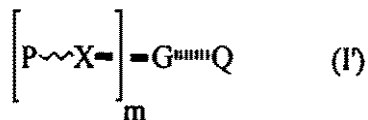
【 0 0 3 0 】

あるいは式 (I) の前記の化合物は、

【 0 0 3 1 】

50

【化 1 7】



[式中、P、mおよびQは前記で定義したものを表し、

Xは上記で定義した式 i i i) または x) の官能基を表し、かつ

Gは8～15個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキルまたはアルケニル、炭化水素基から誘導される二価の基を表すか、またはGは2～10個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル炭化水素基から誘導される三価の基を表す] の化合物

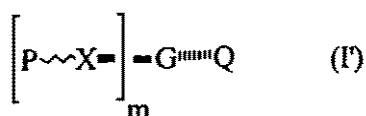
10

【 0 0 3 2】

さらにもう1つの化合物は、式 (I)

【 0 0 3 3】

【化 1 8】



[式中、P、mおよびQは前記で定義したものを表し、

20

Xは上記で定義した式 i i)、v i i i) または i x) からなる群から選択された官能基を表し、かつ

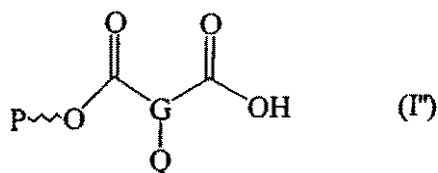
Gは8～15個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキルまたはアルケニル、炭化水素基から誘導される二価または三価の基を表す] の化合物により表される。

【 0 0 3 4】

式 (I)

【 0 0 3 5】

【化 1 9】



30

[式中、QおよびPは式 (I) に記載したものを表し、かつ

Gは3～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキルまたはアルケニル、炭化水素基から誘導される三価の基を表す] の化合物もまた本発明のさらに有利な実施態様を表す。

【 0 0 3 6】

式 (I) 中のmが2である場合、種々のPのそれぞれはそれぞれのXと同様に同じか、または異なってもよい。

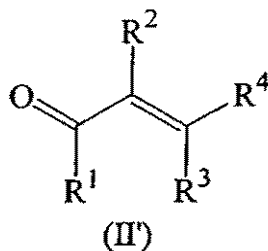
40

【 0 0 3 7】

式 (I) の化合物は市販の化合物から通例の方法で合成することができる。一般に本発明の化合物は式 (I I)

【 0 0 3 8】

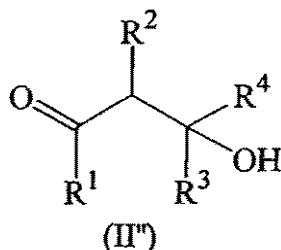
【化 2 0】



[式中、炭素 - 炭素の二重結合の立体配置は E 型または Z 型であってよく、かつ記号 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は式 (I) 中に記載したものを表す] の発香性の、 - 不飽和ケトン、アルデヒドまたはカルボン酸エステルと、式 $Q [(- G -)_n [- X - H]_m]_w$ [式中、全ての記号は式 (I) に記載したものを表す] の化合物との [1, 4] - 付加反応により得られる。実際的な理由から、および官能基 X の性質および求核性により、本発明の化合物はさらに有利には、式 (I I) の発香性化合物のアルドール誘導体である式 (I I)

【 0 0 3 9 】

【化 2 1】



[式中、記号 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は式 (I) 中に記載したものを表す] の化合物と、 $Q [(- G -)_n [- X - H]_m]_w$ の誘導体、たとえば酸塩化物、スルホニル塩化物またはアルキルクロロホルメート誘導体との反応により得られる。

【 0 0 4 0 】

アルドール誘導体の使用は特に、式中で X がたとえばカルボン酸、スルホネート、スルフェート、カーボネート、ホスフェート、ボレートおよびシリケート官能基を表す式 (I) の全ての化合物の合成にとって興味深い。その一方で出発材料としての発香性分子の直接的な使用は特に式中で X がたとえばエーテル、チオエーテルまたはチオカルボン酸誘導体を表す式 (I) の全ての化合物の合成にとって興味深い。

【 0 0 4 1 】

ポリマー材料もまた成分 $(- G -)_n [- X - P]_m$ が予めグラフトされているモノマーの重合により得られる。前記の重合は、異なった $(- G -)_n [- X - P]_m$ 成分を有するその他のモノマー単位の存在下でも実施することができる。

【 0 0 4 2 】

この方法の一般的な例を、式 (I) の化合物の特定の場合に関して、以下の図式に記載する：

【 0 0 4 3 】

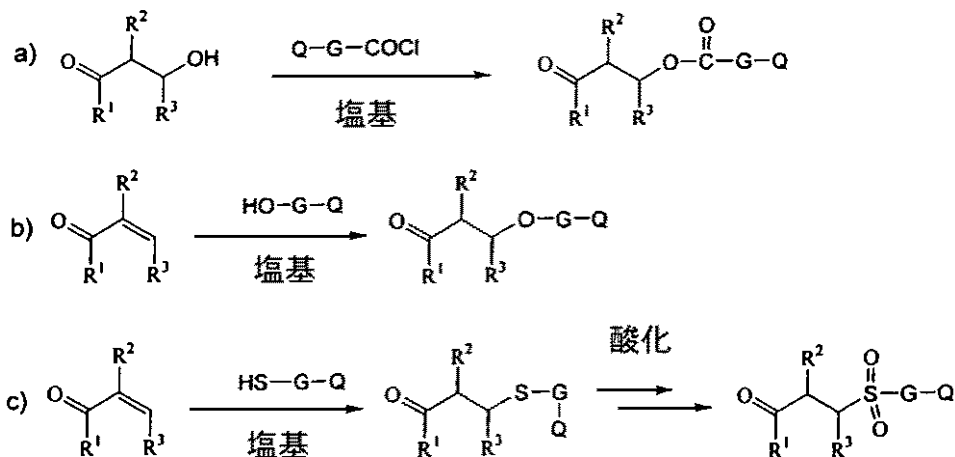
10

20

30

40

【化 2 2】



10

【0044】

本発明の化合物の合成において使用することができる式 $Q[(- G -)_n [- X - H]_m]_w$ の化合物の包括的なリストを提供することはできないが、有利な例として次のものが挙げられる：安息香酸、4 - または 3 - メチル - 安息香酸、3 - または 4 - (N, N - ジメチルアミノ) - 安息香酸、トシル酸、ベンゼンスルホン酸、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、ベンゼン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ニトリロ三酢酸、アルキルイミノ二酢酸（その際、アルキル基は $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基を表す）、10 - ウンデカン酸、ウンデカン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ドデカンジオン、1 - オクタデカンチオールおよび $CH_3(CH_2)_{11}S(O)_aH$ （その際、 a は 0、1 または 2 を表す）。式 $Q[(- G -)_n [- X - H]_m]_w$ のポリマー化合物として、種々のポリメタクリレートまたはポリスチレンベースのポリマーまたはコポリマーを挙げることもできる。式 $Q[(- G -)_n [- X - H]_m]_w$ の化合物の誘導体として、これらのアルカリ塩、酸塩化物（ $X = COO$ の場合）、塩化スルホニルおよび硫酸塩化物（ $X = SO_2$ または SO_4 の場合）およびクロロホルメート誘導体（ $X = OCOO$ の場合）を挙げることもできる。

20

30

【0045】

同様に、本発明の化合物の合成において使用することができ、かつ引き続き放出される、現在知られている式 (II) の発香性化合物の包括的なリストを提供することはできない。しかし次のものを有利な例として挙げることもできる： - ダマスコン、 - ダマスコン、 - ダマスコン、 - ダマスコン、 - イオノン、 - イオノン、 - イオノン、 - イオノン、 - ダマセノン、3 - メチル - 5 - プロピル - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン、1 (6), 8 - P - メタジエン - 2 - オン、2, 5 - ジメチル - 5 - フェニル - 1 - ヘキセン - 3 - オン、1 - (5, 5 - ジメチル - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 4 - ペンテン - 1 - オン、8 または 10 - メチル - - イオノン、2 - オクテナール、1 - (2, 2, 3, 6 - テトラメチル - 1 - シクロヘキシル) - 2 - ブテン - 1 - オン、4 - (2, 2, 3, 6 - テトラメチル - 1 - シクロヘキシル) - 3 - ブテン - 2 - オン、2 - シクロペンタデセン - 1 - オン、ノートケトン、シンナムアルデヒド、2, 6, 6 - トリメチル - ビシクロ [3.1.1] ヘプタン - 3 - スピロ - 2 - シクロヘキセン - 4 - オン、エチル 2, 4 - デカ - ジエノエート、エチル 2 - オクテノエート、メチル 2 - ノネノエート、エチル 2, 4 - ウンデカジエノエートおよびメチル 5, 9 - ジメチル - 2, 4, 8 - デカトリエノエート。当然のことながら後者の化合物の式 (II) のアルドール誘導体もまた本発明の化合物の合成において有用である。

40

【0046】

上記のリストで挙げた発香性化合物の中で、次のものが有利である：ダマスコン、イオノン、 - ダマセノン、1 - (5, 5 - ジメチル - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 4

50

- ペンテン - 1 - オン、1 (6) , 8 - P - メンタジエン - 2 - オン、2 - シクロペンタデセン - 1 - オン、1 - (2 , 2 , 3 , 6 - テトラメチル - 1 - シクロヘキシル) - 2 - ブテン - 1 - オン、4 - (2 , 2 , 3 , 6 - テトラメチル - 1 - シクロヘキシル) - 3 - ブテン - 2 - オンおよび 2 - シクロペンタデセン - 1 - オン。

【 0 0 4 7 】

式 (I) からわかるように、本発明の化合物は 3 つの主要部分、つまり放出性分 P - X、フラグメント G および末端基 Q からなる。

【 0 0 4 8 】

本発明の特別な特徴は、放出成分 P - X の構造にある。前記成分の特別な化学構造に基づいて、式 (I) の化合物は、分解反応により基および発香性分子、たとえば式 (I I) の、 - 不飽和ケトン、アルデヒドまたはカルボン酸エステルを放出することができる。

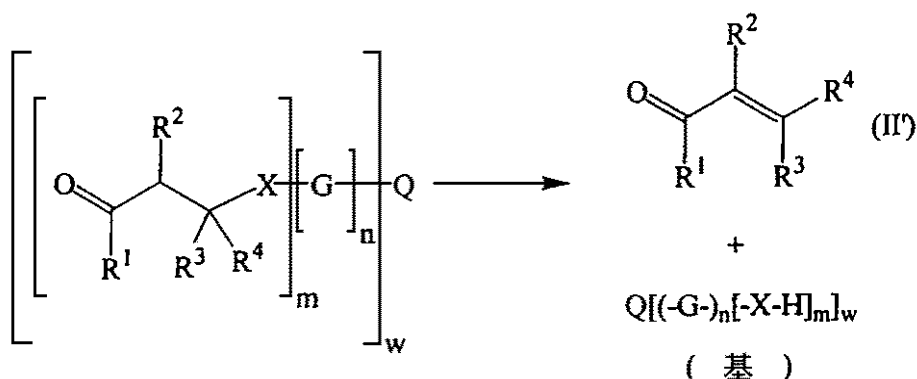
10

【 0 0 4 9 】

前記の分解反応の例を次の図式に記載する：

【 0 0 5 0 】

【 化 2 3 】



20

【 0 0 5 1 】

分解反応の残留物でもある式 $Q [(- G -)_n [- X - P]_m]_w$ の化合物は、自体無臭の化合物であるか、または付香成分であってもよい。有利には該基は無臭の化合物である。同様に式 (I) の化合物は有利には無臭である。

30

【 0 0 5 2 】

X の性質は発香性分子の放出動力学において重要な役割を果たす。従って X の性質を慎重に選択することにより式 (I) の化合物の香料放出特性を調整することが可能である。

【 0 0 5 3 】

本発明の化合物の第二の部分はフラグメント G である。放出単位 P - X と Q との間のリンカーとしてのその役割以外に、前記の G は式 (I) の化合物の放出特性にも影響を与えることができる。たしかに前記のフラグメントの化学的性質、たとえば電子供与性 / 吸引性または疎水性 / 親水性フラグメントを厳しく選択することにより、香料を放出する特性の微妙な調節が可能になる。

40

【 0 0 5 4 】

本発明の化合物の第三の成分は末端基 Q である。Q が水素または基 $[[P - X]_m [G]_n]$ ではない場合、該末端基は複数の放出単位 P - X が結合することができるキャリアの役割を果たすことができる。さらに、その特殊な性質に依存してこれは適用のために使用される表面上、特に繊維織物および毛髪上の本発明の分子の効果的な付着および表面持続性において重要な役割を果たすことができる。効果的な付着におけるキャリアの前記の役割は当業者に周知である。

【 0 0 5 5 】

発香性分子の放出につながる分解反応は、pH の変化または加熱により影響を受けると考えられているが、しかしその他の種類のメカニズムによって惹起される場合もある。

50

【 0 0 5 6 】

本発明の化合物は種々の製品を付香するために有用な成分であるので、本発明は、香料において有利に使用することができる本発明の化合物の全ての異なった形にも関する。このような形は式(Ⅰ)の化合物および香料において通常使用される溶剤からなる組成物を含む。前記の溶剤の例として一般に、ジプロピレングリコール、ジエチルフタレート、イソプロピルミリスレート、ベンジルベンゾエート、2-(2-エトキシエトキシ)-1-エタノールまたはクエン酸エチルのような化合物を挙げることができ、これらは最も一般的に使用される。

【 0 0 5 7 】

さらに本発明は式(Ⅰ)の化合物を少なくとも1種含有する付香組成物に関する。一般に「付香組成物」とはここでは、その任意の形の少なくとも2種類の付香成分、および場合により付香組成物中で一般的に使用される1種または数種の溶剤を含む混合物を意味する。従って本発明による付香組成物は少なくとも1種の本発明の化合物を、1種または数種の付香補助成分および場合により1種または数種の溶剤と共に含有する。

【 0 0 5 8 】

これらの付香補助成分の性質および種類はここではより詳細に記載しないが、これらはいずれの場合でも包括的なものではなく、当業者は一般的な知識および付香すべき製品の性質および所望の嗅覚効果に従って選択することができる。一般にこれらの付香補助成分はアルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、エーテル、アセテート、ニトリル、テルペン炭化水素、窒素または硫黄の複素環式化合物および天然または合成に由来するエッセンシャルオイルのような種々の化学クラスに属する。これらの成分の多くはいずれもS. A. rectander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USAまたはその最近の版またはその他の類似した著書のような参考文献ならびに香料の分野における多数の特許文献に記載されている。

【 0 0 5 9 】

同様に、香料組成物中で一般に使用される溶剤の性質および種類の詳細な記載は包括的なものではない。当業者は付香すべき製品の性質に基づいて溶剤を選択することができる。しかし、これらの溶剤のための非限定的な例として、上記の溶剤に加えてエタノール、水/エタノール混合物、リモネンまたはその他のテルペン、イソパラフィン、たとえばIsopar^(R)(Exxon Chemical社)の商標で公知のもの、またはグリコールエーテルおよびグリコールエーテルエステル、たとえばDowanol^(R)(Dow Chemical Company社)の商標で公知のものを挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

前記のとおり、任意の形での式(Ⅰ)の化合物、または式(Ⅰ)の前記の化合物を含有する付香組成物は、発香性分子の制御放出を可能にするので、現代の香料の全ての分野、たとえばファインパフューマリーまたは機能性香料として有利に使用することができる。

【 0 0 6 1 】

実際、本発明の化合物は発香性化合物のより制御された付着、およびその後の放出を達成するためにファインパフューマリーまたは機能性香料において使用することができる。たとえば洗浄組成物または付香組成物中にそのまま存在する付香成分は、表面上でわずかな耐久性を有することができるのみであり、従ってたとえば洗浄水中で、または該表面を乾燥する際にしばしば除去される。この問題は、貯蔵の際の意外な安定性およびテキスタイルのような表面上での耐久性または持続性を有することを示すことができた式(Ⅰ)の化合物を使用することにより解決することができる。従って本発明による化合物は、良好な持続性、低い揮発性および発香性分子の制御放出に基づいて、上記のような発香性化合物の迅速な、または持続された放出の効果を要求する適用に組み込むことができ、かつさらに処理した表面に芳香および新鮮さを付与することができ、これはすすぎおよび/または乾燥工程の後でも十分に残存する。適切な表面は特にテキスタイル、硬質表面、毛髪および皮膚である。

【 0 0 6 2 】

従って香料における本発明の主要な利点は、式(Ⅰ)の化合物が処理した表面に、発香性分子により生じる強力な芳香を付与するが、この芳香は発香性、-不飽和カルボニル誘導体をそのまま、つまり前駆物質なしで使用した場合には前記の表面上に十分に長い期間にわたって検出されることはないものである。

【0063】

このような挙動により式(Ⅰ)の化合物は特に機能性香料またはファインパフューマリーと関連する適用のために付香成分の前駆物質として特に適切である。従って付香成分としての本発明による化合物の使用が本発明のもう1つの対象である。さらに本発明の化合物を任意の形で少なくとも1種含有する付香された製品または式(Ⅰ)の前記の化合物を含有する付香組成物もまた本発明の対象である。

10

【0064】

適切な付香された製品は固体洗剤または液体洗剤および繊維柔軟剤、ならびに香料において一般的なその他の全ての製品、つまり香水、コロロンまたはアフターシェーブローション、付香した石鹸、シャワージェルまたはバスソルト、ムース、オイルまたはジェル、衛生用品またはヘアケア製品、たとえばシャンプー、ボディケア製品、デオドラント剤または制汗剤、エアーフレッシュナーおよび化粧品である。洗剤としては、家庭用または工業用の洗剤組成物または食器洗いのための、または種々の表面を洗浄するため、たとえばテキスタイル、皿または硬質表面の処理のためのクリーニング製品のような適用が考えられる。その他の付香された製品は繊維織物回復剤(fabric refresher)、アイロン水、紙、ふき取りクロス(wipe)または漂白剤である。

20

【0065】

有利な付香組成物または付香される製品は香水、繊維織物用洗剤または柔軟剤基材である。

【0066】

本発明の化合物を配合することができる繊維用洗剤または柔軟剤組成物の一般的な例は、WO 97/34986またはUS特許4,137,180および5,236,615またはEP 799885に記載されている。使用することができるその他の一般的な洗剤および柔軟剤組成物は、たとえばUllman's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第A8巻、第315~448頁(1987)および第A25巻、第747~817頁(1994); Flick, Advanced Cleaning Product Formulations, Noye Publication, Park Ridge, New Jersey(1989); Showell, Surfactant Science Series、第71巻: Powdered Detergents, Marcel Dekker, New York(1988); Proceedings of the World Conference on Detergents(第4版、1998、Montreux、スイス)、A O C S版のような著書に記載されている。

30

【0067】

上記の製品のいくつかは本発明の化合物にとって攻撃的な媒体である場合があるので、本発明の化合物をたとえばカプセル化により早すぎる分解から保護することが必要な場合がある。

【0068】

明確さのために、「付香された製品」とは、ここでは付香作用を及ぼすことができる完成した消費製品または該消費製品の一部を意味することを言及すべきである。従って本発明による付香された製品とは所望の製品、たとえば洗剤、またはその一部に相応する全ての調製物の少なくとも一部および少なくとも1種の本発明による化合物は1種または数種の付香補助成分および場合により1種または数種の溶剤を含有する。

40

【0069】

製品の成分の性質および種類はここではより詳細な説明をしないが、そのような説明はいずれにしても包括的なものではなく、当業者は自身の一般的な知識に基づいて、および前記の製品の性質および所望の効果に応じて選択することができる。

【0070】

本発明の化合物を種々の前記の製品または調製物中に配合することができるその比率は

50

広い値の範囲で変化する。これらの値は付香すべき製品の性質および所望の嗅覚効果に、ならびに本発明による化合物を従来技術において一般的に使用される付香補助成分、溶剤または添加剤と混合する場合には、与えられた組成物の補助成分の性質にも依存する。

【0071】

たとえば一般的な濃度は本発明の化合物を配合する組成物の質量に対して本発明の化合物 0.001% ~ 5 質量% の範囲またはこれ以上である。これよりも低い濃度、たとえば 0.01 ~ 1 質量% の範囲は、該化合物を上記の種々の消費製品の付香において直接適用する場合に使用することができる。

【0072】

本発明のもう 1 つの対象は、表面を付香する方法または表面上の発香性成分の特徴的な芳香の拡散効果を強化または持続する方法に関し、これは前記表面を式 (I) の化合物の存在下に処理することを特徴とする。適切な表面は特にテキスタイル、硬質表面、毛髪および皮膚である。

10

【0073】

ところで本発明を次の実施例によりさらに詳細に説明するが、その際、略号は従来技術で通例のものを表し、温度は摂氏 () で示しており、NMR スペクトルデータは $CDCl_3$ 中で (その他の記載がない限り) 1H および ^{13}C に関して 360 または 400 MHz で記録し、化学転位は TMS を標準液として ppm で示し、結合定数 J は Hz で示されている。GPC 分析は Macherey-Nagel Nucleogel GPC 500-5 カラム (300 × 7.7 mm 内径) で実施し、THF を用いて 0.5 ml / 分で溶離し、かつ市販の標準液 (Fluka 社製) を用いて校正した。

20

【0074】

例 1

出発材料として - ダマスコンのアルドール誘導体を使用することによる式 (I) の化合物の合成

出発材料である 3 - ヒドロキシ - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン は、K. H. Schulte-Elte 等、Helv. Chim. Acta 1973, 56, 310 により得られたものである。

【0075】

a) 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2, 6, 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピルベンゾエートの合成

30

CH_2Cl_2 (100 ml) 中の 3 - ヒドロキシ - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン (4.00 g、純度 92%、17.5 ミリモル)、 NEt_3 (3.2 ml、22.85 ミリモル) およびジメチルアミノピリジン (DMA P) (400 mg) の溶液に、塩化ベンゾイル (2.43 ml、20.94 ミリモル) を添加した。反応媒体を室温で 65 時間攪拌した。次いで該混合物を 5% の水性 HCl で酸性にし、かつエーテルで 2 回抽出し、かつ水、飽和 $NaHCO_3$ 水溶液および次いで飽和 $NaCl$ 水溶液で洗浄した。最後に、有機相を Na_2SO_4 で乾燥させ、50 ~ 60 / 0.03 ミリバールで濃縮し、かつ SiO_2 を用いてフラッシュクロマトグラフィー (シクロヘキサン / AcOEt = 97 : 3) により精製した。こうして生成物 4.25 g が得られた (収率 : 73%)。

40

【0076】

【表 1】

MS: 192 (52), 123 (22), 105 (100), 81 (13), 77 (20), 69 (45).

¹H-NMR: 0.92/0.93/0.94 (3 s, 6 H); 1.12-1.23 (m, 1 H); 1.39/1.42 (d, J=6; 3 H); 1.59 (s, 3H); 1.65-1.80 (m, 1 H); 1.95-2.20 (m, 2 H); 2.60-2.83 (m, 2 H); 3.02-3.20 (m, 1 H); 5.50-5.63 (m, 2 H), 7.36-7.45 (m, 2 H), 7.48-7.57 (m, 1 H), 7.96-8.04 (m, 2 H).

¹³C-NMR : 210.1 (s); 165.7 (s); 132.8 (d); 130.5 (s); 129.9 (s); 129.5 (2 d); 128.2 (2 d); 123.8 (d); 67.4/6 (d); 63.6/8 (d); 51.1 (t); 32.5 (s); 30.7/8 (t); 27.9 (q); 27.8 (q); 23.5 (q); 22.6 (t); 20.0/1 (q).

10

【 0 0 7 7 】

b) 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル 3 - (ジメチル - アミノ) ベンゾエートの合成

CH₂Cl₂ (5 0 m l) 中の 3 - ヒドロキシ - 1 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン (4 . 0 0 g 、 純度 9 2 % 、 1 7 . 5 ミリモル) 、 3 - N , N - ジメチルアミノ安息香酸 (3 . 1 3 g 、 1 9 . 0 ミリモル) および DMAP (1 . 8 5 g 、 1 5 . 2 ミリモル) の溶液に CH₂Cl₂ (1 5 m l) 中の N , N - ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) (4 . 3 1 g 、 2 0 . 9 ミリモル) を添加した。反応媒体を室温で 7 0 時間攪拌した。次いで該混合物を濃 HCl で酸性にし、かつエーテルで 2 回抽出し、かつ水、飽和 NaHCO₃ 水溶液および次いで飽和 NaCl 水溶液で洗浄した。最後に有機相を Na₂SO₄ により乾燥させ、50 ~ 60 / 0 . 0 3 ミリバールで濃縮し、かつ SiO₂ を用いてフラッシュクロマトグラフィーにより精製した (シクロヘキサン / AcOEt = 9 7 : 3) 。生成物 4 . 2 0 g が得られた (収率 : 6 8 %) 。

20

【 0 0 7 8 】

【表 2】

MS: 357 (M⁺, 19), 218 (8), 203 (28), 192 (13), 185 (10), 165 (19), 148 (100); 69 (36), 57 (19), 40 (51).

30

¹H-NMR : 0.92/0.93/0.94 (3 s, 6 H); 1.12-1.23 (m, 1 H); 1.38/1.40 (d, J=6; 3 H); 1.60 (s, 3H); 1.65-1.80 (m, 1 H); 1.95-2.20 (m, 2 H); 2.60-2.80 (m, 2 H); 2.97 (s, 6 H); 3.01-3.20 (m, 1 H); 5.49-5.62 (m, 2 H), 6.85-6.91 (m, 1 H); 7.21-7.27 (m, 1 H), 7.30-7.38 (m, 2 H).

¹³C-NMR : 210.0/2 (s); 166.3 (s); 150.4 (s); 131.1 (s); 129.9 (s); 128.9 (d); 123.8 (d); 117.5 (d); 116.7 (d); 113.3 (d); 67.3/5 (d); 63.6/8 (d); 51.1/2 (t); 40.6 (2 q); 32.4 (s); 30.7/8 (t); 28.0 (q); 27.8 (q); 23.5 (q); 22.6 (t); 20.0/1 (q).

40

【 0 0 7 9 】

c) ビス [1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル] テレフタレートの合成

CH₂Cl₂ (1 0 m l) 中の 3 - ヒドロキシ - 1 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン (3 . 5 5 g 、 純度 9 2 % 、 1 5 . 5 ミリモル) の溶液を CH₂Cl₂ (1 5 m l) 中の塩化テレフタロイル (1 . 9 9 g 、 9 . 8 0 ミリモル) および NEt₃ (2 . 1 2 g 、 2 1 . 1 ミリモル) の溶液に添加した。反応媒

50

体を加熱して3時間還流させた。次いで該混合物を5%水性HClにより酸性にし、かつエーテルで2回抽出し、かつ水、5%のNaOH水溶液、ふたたび水および次いで飽和NaCl水溶液で洗浄した。最後に有機相をNa₂SO₄上で乾燥させ、50~60 / 0.03ミリパールで濃縮し、かつSiO₂を用いてフラッシュクロマトグラフィーにより精製した(シクロヘキサン/AcOEt = 9 : 1)。こうして生成物2.54 gが得られた(収率: 60%)。

【0080】

【表3】

¹H-NMR: 0.91/0.94 (2 s, 12 H); 1.12-1.23 (m, 2 H); 1.40/1.43 (d, J=6; 6 H); 1.58 (s, 6H); 1.65-1.80 (m, 2 H); 1.95-2.20 (m, 4 H); 2.63-2.84 (m, 4 H); 3.02-3.23 (m, 2 H); 5.53-5.64 (m, 4 H); 8.02 (s, 4 H).

10

¹³C-NMR: 209.9/210.0 (s); 164.9 (s); 134.2 (s); 129.7/8 (s); 129.4 (2 d); 123.9 (d); 67.9/68.1 (d); 63.6/8 (d); 51.0 (t); 32.5 (s); 30.7/8 (t); 28.0 (q); 27.8 (q); 23.5 (q); 22.6 (t); 20.0/1 (q).

【0081】

d) 1-メチル-3-オキソ-3-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロピル4-メチル-ベンゼンスルホネートの合成

20

CH₂Cl₂ (20 ml) 中の3-ヒドロキシ-1-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)-1-ブタノン (1.00 g、純度92%、4.38ミリモル)、DMAP (100 mg) およびNEt₃ (1.0 ml、7.2ミリモル) の溶液に0 で塩化トシル (2.02 g、10.56ミリモル) を添加した。反応媒体を室温で4日間攪拌した。次いで、混合物を濃HClで酸性にし、かつエーテルで2回抽出し、かつ水、飽和NaHCO₃水溶液および次いで飽和NaCl水溶液で洗浄した。最後に有機相をNa₂SO₄により乾燥させ、50~60 / 0.03ミリパールで濃縮した。こうして生成物0.76 gが得られた(収率: 50%)。

【0082】

30

【表4】

MS (電子噴霧): 365 (M⁺+1, 100), 353 (20), 279 (5), 228 (19), 193 (22).

¹H-NMR: 0.75/0.79/0.86/0.87 (4 s, 6 H); 1.06-1.18 (m, 1 H); 1.27/1.33 (d, J=6; 3 H); 1.49 (br, 3H); 1.52-1.65 (m, 1 H); 1.93-2.15 (m, 2 H); 2.43 (s, 3 H); 2.55-3.08 (m, 3 H); 4.92-5.05 (m, 1 H); 5.56 (br, 1 H); 7.33 (d, J=8; 2 H); 7.77 (d, J=8; 2 H).

¹³C-NMR: 209.5/6 (s); 144.6/7 (s); 133.6 (s); 129.7/8 (d); 129.4/6 (s); 127.9 (2 d); 124.0/1 (d); 75.6 (d); 63.5/8 (d); 51.3/6 (t); 32.3/4 (s); 30.6 (t); 27.7/8 (q); 27.7 (q); 23.3 (q); 22.5 (t); 21.6 (q); 21.0/1 (q).

40

【0083】

e) 1-メチル-3-オキソ-3-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロピルドデカノエートの合成

例1. a)に記載した方法と同じ実験手順を使用し、かつ塩化ベンゾイルの代わりに塩化ドデカノイルを使用した。化合物が68%の収率で得られた。

【0084】

50

【表 5】

¹H-NMR: 0.82-0.95 (m, 9 H); 1.17 (m, 1 H); 1.20-1.35 (m, 19 H); 1.59 (m, 5 H); 1.79 (m, 1 H); 1.95-2.18 (m, 2 H); 2.22 (t, J = 7, 2 H); 2.46-2.66 (m, 1 H); 2.70 (m, 1 H); 2.83-3.03 (m, 1 H); 5.32 (m, 1 H); 5.59 (b, 1 H).

¹³C-NMR: 210.0 (s); 173.0 (s); 129.9 (s); 123.8 (d); 66.6 (d); 63.7 (d); 50.9 (t); 34.6 (t); 32.5 (s); 31.9 (t); 30.7 (t); 29.1-29.6 (複数の t); 27.8/9 (q); 25.0 (t); 23.4 (q); 22.6/7 (t); 19.9/20.0 (q); 14.1 (q).

10

【0085】

f) ビス - [1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル] スクシネートの合成

例 1 . b) に記載した方法と同じ実験手順を使用し、かつ 3 - N , N - ジメチルアミノ安息香酸の代わりにコハク酸を使用した。化合物が 51 % の収率で得られた。

【0086】

【表 6】

¹H-NMR : 0.85-0.95 (m, 6 H); 1.17 (m, 1 H); 1.27 (t, J=8, 3 H); 1.58 (s, 3 H); 1.70 (m, 1 H); 1.95-2.20 (m, 2 H); 2.22 (t, J = 7, 2 H); 2.44-2.68 (m, 1 H); 2.53 (s, 2 H); 2.73 (b, 1 H); 2.84-3.04 (m, 1 H); 5.32 (m, 1 H); 5.60 (b, 1 H).

20

¹³C-NMR: 210.1 (s); 171.4 (s); 129.8 (s); 123.8 (d); 66.2 (d); 63.7 (d); 50.8 (t); 32.4 (s); 30.7 (t); 29.8 (t); 27.8 (q); 23.4 (q); 22.6 (t); 19.9 (q).

【0087】

g) 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル - 10 ウンデカノエート

例 1 . b) に記載した方法と同じ実験手順を使用し、かつ 3 - N , N - ジメチルアミノ安息香酸の代わりに塩化ウンデセノイルを使用した。化合物が 64 % の収率で得られた。

30

【0088】

【表 7】

¹H-NMR: 0.83-0.96 (4 s, 6 H); 1.17 (m, 1 H); 1.20-1.45 (m, 15 H); 1.58 (b, 3 H); 1.70 (m, 1 H); 1.95-2.17 (m, 4 H); 2.22 (t, J=7; 2 H); 2.45-2.65 (m, 1 H); 2.72 (m, 1 H); 2.83-3.03 (m, 1 H); 4.92 (m, 1 H); 4.97 (m, 1 H); 5.30 (m, 1 H); 5.59 (m, 1 H); 5.80 (m, 1 H).

¹³C-NMR: 210.0 (s); 172.9 (s); 139.2 (d); 129.8 (s); 123.8 (d); 114.1 (t); 66.6 (d); 63.7 (d); 50.95 (t); 34.5 (t); 33.8 (t); 32.4 (s); 30.7 (t); 28.9-29.3 (複数の t); 27.9 (q); 27.8 (q); 24.9 (t); 23.4 (q); 22.6 (t); 19.95 (q).

40

【0089】

例 2

出発材料として - ダマスコンを使用することによる式 (I) の化合物の合成

a) 3 - [2 - (ジメチルアミノ) エトキシ] - 1 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノンの合成

- ダマスコン (6 . 44 g 、 33 . 5 ミリモル) 、 N , N - ジメチルアミノエタノール (30 . 25 ml 、 301 ミリモル) およびテトラメチルグアニジン (TMG) (0 .

50

77 g、6.70ミリモル)の溶液を70 で15時間加熱した。その後、過剰のN,N-ジメチルアミノエタノールを約60 / 10~2ミリバールで蒸留した。粗生成物をジエチルエーテル(Et_2O)で希釈し、かつ該混合物を5%の水性HClで抽出し、かつ水および飽和NaCl水溶液で洗浄した。合した水相を水性NaOHを使用して塩基性にし、かつエーテルで2回抽出して有機相中の粗生成物を回収した。該有機相をさらに水および塩水で洗浄し、次いで Na_2SO_4 により乾燥させ、かつ濃縮した。粗生成物のバルブ・ツー・バルブ蒸留(100~125 / 0.05ミリバール)により所望の純粋な生成物2.94 gが得られた(収率: 32%)。

【0090】

【表8】

MS: 281 (M^+ , 3), 192 (2), 123 (7), 73 (17), 72 (17), 58 (100).

$^1\text{H-NMR}$: 0.90/0.92/0.93 (3 s, 6 H); 1.10-1.20 (m, 1 H); 1.15/1.18(d, J=6; 3 H); 1.58 (s, 3 H); 1.65-1.77 (m, 1 H); 1.95-2.20 (m, 2 H); 2.23 (s, 6 H); 2.37-2.56(m, 3 H); 2.70/2.75 (br, 1 H); 2.82-3.00 (m, 1 H); 3.40-3.50(m, 1 H); 3.55-3.64 (m, 1 H); 3.86-3.99 (m, 1 H); 5.58 (br, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$: 211.7/212.0 (s); 130.2 (s); 123.6 (d); 71.4/8 (d); 66.8/9(t); 64.0/1 (d); 59.2 (t); 52.4/6 (t); 45.9 (2 q); 32.4 (s); 30.7/9 (t); 28.0 (q); 27.9(q); 23.4/5(q); 22.7 (t); 19.6/8 (q).

【0091】

b) 3-(オクタデシルチオ)-1-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)-1-ブタノンの合成

THF(20ml)中の -ダマスコン(1.00 g、5.20ミリモル)、n-オクタデシルメルカプタン(0.76 g、2.66ミリモル)およびTMG(0.65 ml、5.20ミリモル)の溶液を室温で5日間撹拌した。その後、反応媒体を5%の水性HClで処理し、エーテルで2回抽出し、かつ水、5%の水性NaOHおよび次いで塩水で洗浄した。最後に有機相を Na_2SO_4 により乾燥させ、90 / 0.04ミリバールで濃縮した。こうして粗生成物1.30 gが得られた(収率: n-オクタデシルメルカプタンに対して100%)。

【0092】

【表9】

MS (電子噴霧): 479 ($\text{M}^+ + 1$, 100), 401 (27), 356 (17), 313 (19).

$^1\text{H-NMR}$: 0.84-0.95(4つのピーク, 9 H); 1.10-1.40(m, ca. 34 H); 1.50-1.62(m, 5 H); 1.67-1.80 (m, 1 H); 1.95-2.18 (m, 2 H); 2.48 -2.95 (m, 5 H); 3.27 (m, 1 H); 5.59 (br, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$: 211.1/3 (s); 130.0 (s); 123.7 (d); 63.6/7 (d); 53.1/4 (t); 34.3/5 (d); 32.4/7 (s); 31.9 (t); 30.9/40.0 (t); 29.1-29.7 (多数の t); 27.8/28.0 (q); 27.8 (q); 23.5 (q); 22.6/7 (t); 21.6 (q); 14.1 (q).

【0093】

例3

出発材料として -ダマスコンのアルドール誘導体を使用することによる式(I)の化合物の合成

出発材料である3-ヒドロキシ-1-(2,6,6-トリメチル-3-シクロヘキセン

10

20

30

40

50

- 1 - イル) - 1 - ブタノン は US 4, 334, 098 により得られたものである。

【 0 0 9 4 】

一般的な方法: CH_2Cl_2 (200 ml) 中の 3 - ヒドロキシ - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン (124 ミリモル)、 NEt_3 (16.26 g (22.40 ml)、161 ミリモル) および DMAP (2 g) の溶液を室温でカルボン酸塩化物誘導体 (136 ミリモル) で処理した。反応溶液を 15 時間攪拌し、5% HCl で処理し、かつエーテルで 2 回抽出し、 H_2O 、飽和 NaHCO_3 水溶液、次いで塩水で洗浄し、 Na_2SO_4 により乾燥させ、かつ 65 ~ 75 / 0.01 ミリバールで濃縮した。 SiO_2 (500 g) を用いて油状物をフラッシュクロマトグラフィにより精製した (シクロヘキサン / AcOEt = 95 : 5)。

10

【 0 0 9 5 】

【 表 1 0 】

MS: 192 (42), 122 (33), 105 (90), 77 (45), 69 (100).

$^1\text{H-NMR}$: 0.90 (2 d, 3 H); 0.93-1.05 (4 s, 6 H); 1.42 (2 d, 3 H); 1.65-1.75 (m, 1 H);

1.95-2.02 (2 b, 1 H); 2.22-2.30 (m, 1 H); 2.52 (m, 1 H); 2.60-2.83 (m, 1 H);

2.95-3.20 (m, 1 H); 5.40-5.61 (m, 3 H), 7.38-7.45 (m, 2 H), 7.53 (m, 1 H),

7.96-8.04 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$: 211.4 (s); 165.7 (s); 132.8 (d); 131.7 (d); 130.5 (s); 129.5 (2 d); 128.3 (2 d);

124.1 (d); 67.3 (d); 63.0 (d); 53.3 (t); 41.7 (t); 33.1 (s); 31.6 (d); 29.8 (q);

20.7 (q); 20.1 (q); 19.9 (q).

20

【 0 0 9 6 】

b) 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル - 10 - ウンデセノエート

10 - ウンデセノイル塩化物から、収率 63%。

【 0 0 9 7 】

【 表 1 1 】

$^1\text{H-NMR}$: 0.88 (2 d, 3 H); 0.98 (4 s, 6 H); 1.22-1.42 (m, 13 H); 1.58 (m, 2 H); 1.65-

1.75 (m, 1 H); 1.92-2.05 (m, 3 H); 2.22 (m, 3 H); 2.50 (m, 1 H); 2.42-2.58

(m, 1 H); 2.78-3.02 (m, 1 H); 4.92 (m, 1 H); 4.97 (m, 1 H); 5.33 (m, 1 H);

5.45 (m, 1 H); 5.53 (m, 1 H); 5.80 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$: 211.4 (s); 172.9 (s); 139.2 (d); 131.7 (d); 124.1 (d); 114.1 (t); 66.3 (d); 63.0

(d); 53.2 (t); 41.7 (t); 31.6-28.9 (多数の信号); 20.7 (q); 20.0 (q); 19.8 (q).

40

【 0 0 9 8 】

c) トリス - [1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル] 1, 3, 5 - ベンゼントリカルボキシレート

1, 3, 5 - ベンゼントリカルボニルトリクロリドから溶剤として $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ を用いて 54% の収率。

【 0 0 9 9 】

【表 1 2】

¹H-NMR (H の数 : x 3): 0.87-1.10 (4 s + 2 d, 9 H); 1.38-1.47(m, 3 H); 1.65-1.75 (m, 1 H); 1.93-2.04 (m, 1 H); 2.28 (m, 1 H); 2.52 (m, 1 H); 2.60-2.88(m, 1 H); 2.95-3.23 (m, 1 H); 5.45 (m, 1 H); 5.54 (m, 1 H), 5.66 (m, 1 H); 8.72-8.78 (m, 1 H).

¹³C-NMR: 211.3 (s); 164.1 (s); 134.3 (d); 131.6 (d); 131.4 (s); 124.2 (d); 68.2(d); 63.1 (d); 53.2 (t); 41.7 (t); 33.1 (s); 31.6 (d); 29.8 (q); 20.1 (q); 20.0 (q); 19.9(q).

10

【 0 1 0 0】

d) ビス - [1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル] オキサレート

塩化オキサリルから収率 8 0 %。

【 0 1 0 1】

【表 1 3】

¹H-NMR (H の数 : x 2): 0.90 (d, J=7, 3 H); 0.90-1.06 (4 s, 6 H); 1.36(2 d, 3 H); 1.64-1.74 (m, 1 H); 1.92-2.02 (2 b, 1 H); 2.22 (m, 1 H); 2.51(m, 1 H); 2.52-2.62 (m, 1 H); 2.85-3.15 (m, 1 H); 5.40-5.58 (m, 3 H).

20

¹³C-NMR: 210.7-211.1(5つのシグナル, s); 156.9(s); 131.6(d); 124.1 (d); 69.95(d); 63.1 (d); 52.7 (t); 41.6 (t); 33.1 (s); 31.6 (d); 29.7 (q); 20.7 (q); 19.8 (q); 19.5(q).

【 0 1 0 2】

e) ビス - [1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル] ドカンジオオエート

ドデカンジオオエートの二酸塩化物から収率 5 9 %。

【 0 1 0 3】

【表 1 4】

¹H-NMR (H の数 : x 2): 0.87/0.90 (d, J=7, 3 H); 0.92-1.03 (4 s, 6 H); 1.27(m, 9 H); 1.58 (m, 2 H); 1.70 (m, 1 H); 1.96 (2 b, 1 H); 2.22(m, 3 H); 2.43-3.02 (m, 3 H); 5.34 (m, 1 H); 5.45 (m, 1 H); 5.53 (m, 1 H).

30

¹³C-NMR: 211.4(s); 172.9 (s); 131.7 (d); 124.1 (d); 66.3 (d); 63.0(d); 53.2(t); 41.7(t); 34.5 (t); 33.0 (s); 31.5 (d); 29.7 (q); 29.1-29.4 (複数の t); 25.0(t); 20.7(q); 19.9 (q); 19.8 (q).

【 0 1 0 4】

f) エチル 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピルカーボネート

ピリジン (1 . 8 5 g、2 3 . 4 ミリモル) 中の 3 - ヒドロキシ - 1 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン (8 . 0 ミリモル) の溶液を 0 でクロロギ酸エチル (1 . 2 4 g、2 3 . 4 ミリモル) を用いて処理した。反応溶液を室温で 3 6 時間攪拌し、5 % 水性 H C l で処理し、かつエーテルで 2 回抽出し、洗浄 (H ₂ O、飽和 N a H C O ₃ 水溶液、次いで塩水) し、N a ₂ S O ₄ 上で乾燥させ、かつ濃縮した。S i O ₂ (1 0 0 g) を用いて油状物 (2 . 3 8 g) をフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。収率 : 2 . 0 6 g (7 8 %) 。

40

【 0 1 0 5】

50

【表 15】

MS: 192(47); 177(10); 151(11); 123(55); 122(41); 107(45); 91(11); 81(22); 69(100).
¹H-NMR: 0.89 (d, J=7, 3 H); 0.92-1.03 (4 s, 6 H); 1.23-1.37 (m, 6 H); 1.70 (m, 1H);
 1.96 (m, 1 H); 2.18-2.28 (m, 1 H); 2.50 (m, 1.5 H); 2.67 (m, 0.5H); 2.87 (m,
 0.5 H); 3.03 (m, 0.5 H); 4.18 (m, 2 H); 5.21 (m, 1 H); 5.42-5.48 (m, 1H);
 5.54 (m, 1 H).
¹³C-NMR: 211.4 (s); 154.4 (s); 131.7 (d); 124.2 (d); 70.5 (d); 63.8(t); 63.1(d); 53.1
 (t); 41.7 (t); 33.1 (s); 31.6 (d); 29.7 (q); 20.7 (q); 20.0 (q); 19.8(q); 14.3(q).

10

【0106】

例 4

出発材料として - ダマスコンを使用することによる式 (I) の化合物の合成

a) 3 - (ドデシルチオ) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノンの合成

THF (150 ml) 中の - ダマスコン (10.0 g、52.1 ミリモル) および 1 - ドデカンチオール (8.42 g、41.7 ミリモル) の溶液を DBU (7.92 g、52.1 ミリモル) で処理し、かつ 45 で 90 分処理した。反応溶液を 5 % の水性 HCl で処理し、エーテルで 2 回抽出し、H₂O、飽和 NaHCO₃ 水溶液、次いで塩水で洗浄し、Na₂SO₄ により乾燥させ、かつ 70 / 0.01 ミリパールで濃縮した。粗生成物の収率: 16.2 g (99%)。

20

【0107】

【表 16】

¹H-NMR: 0.84-0.92 (m, 6 H); 0.93-1.02 (4 s, 6 H); 1.26 (m, 16 H); 1.29 (m, 3H); 1.36 (m, 2 H); 1.58 (m, 2 H); 1.69 (m, 1H); 1.96 (2 b, 1 H); 2.22 (m, 1H); 2.50 (m, 3.5 H); 2.70 (m, 1 H); 2.90 (m, 0.5 H); 3.30 (m, 1 H); 5.43 (m, 1H);
 5.53 (m, 1 H).
¹³C-NMR: 212.4/5 (s); 131.8/9 (d); 124.1/2 (d); 62.9/63.0 (d); 55.2/3 (t); 41.7(t); 34.1 (d); 33.0/2 (s); 31.9 (t); 31.6/8 (d); 30.9 (t); 29.8 (q); 29.0-29.8 (複数の t); 22.7 (t); 21.6/8 (q); 20.7 (q); 19.9 (q); 14.1 (q).

30

【0108】

b) 3 - (ドデシルスルフィニル) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノンの合成

MeOH (20 ml) 中の 3 - (ドデシルチオ) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン (2.00 g、5.10 ミリモル) の溶液を 0 で H₂O (11 ml) 中の NaIO₄ (1.14 g、5.30 ミリモル) の溶液に添加した。温度を室温にし、かつ EtOH (30 ml) を添加した。懸濁液を 15 時間攪拌し、かつ表題化合物を抽出した (エーテル / 塩水)。有機相を NaHSO₃ 水溶液、H₂O、飽和 NaHCO₃ 水溶液、次いで塩水で洗浄し、Na₂SO₄ 上で乾燥させ、かつ濃縮した (16.2 g)。SiO₂ (40 g) 上でのフラッシュクロマトグラフィー (シクロヘキサン / 酢酸エチル = 7 : 1、次いで 1 : 1) により表題化合物 803 mg が得られた (38%)。

40

【0109】

【表 17】

¹H-NMR: 0.85-0.94 (m, 6 H); 0.95-1.03 (4 s, 6 H); 1.25 (m, 19 H); 1.45(m, 2H);
 1.65-1.83 (m, 3H); 1.97 (2 b, 1 H); 2.28 (m, 1 H); 2.46-2.62(m, 2.5H); 2.67
 (m, 1 H); 2.78 (m, 0.5 H); 2.98 (m, 0.5 H); 3.15-3.27 (m, 1.5H); 5.45(m, 1
 H); 5.54 (m, 1 H).
¹³C-NMR: 211.8 (s); 131.5 (d); 124.3 (d); 62.9 (d); 49.1 (t); 48.0 (d); 41.6(t); 33.2(s);
 31.9 (t); 31. 8 (d); 29.8 (q); 29.0-29.8 (複数の t); 23.2 (t); 22.7(t); 21.7(q);
 20.7 (q); 19.9 (q); 14.1 (q); 10.3/4 (q).

10

【0110】

c) 3 - (ドデシルスルホニル) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノンの合成

H₂O (50 ml) 中の KHSO₅ (62.1 ミリモル) の溶液を氷冷下で MeOH (100 ml) 中の 3 - (ドデシルチオ) - 1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1 - ブタノン (5.00 g, 12.7 ミリモル) の溶液に添加した。温度を 40 に昇温させた。懸濁液を 2 時間攪拌し、かつ表題化合物をエーテル / 塩水で抽出した。有機相を H₂O、飽和 NaHCO₃ 水溶液、次いで塩水で洗浄し、かつ Na₂SO₄ で乾燥させ、かつ濃縮した。SiO₂ (130 g) 上でのフラッシュクロマトグラフィー (シクロヘキサン / 酢酸エチル 95 : 5) により生成物 2.59 g (48%) が得られた。

20

【0111】

【表 18】

¹H-NMR: 0.84-0.92 (m, 6 H); 0.95-1.02 (3 s, 6 H); 1.26 (m, 16 H); 1.38(m, 3H); 1.43
 (m, 2 H); 1.72 (m, 1H); 1.85 (m, 2 H); 1.98 (2 b, 1 H); 2.29(m, 1H); 2.52
 (m, 1 H); 2.60 (m, 0.5 H); 2.83 (m, 0.5 H); 2.95 (t, J = 8, 2H); 3.12(m, 0.5
 H); 3.35 (m, 0.5 H); 3.63 (m, 1 H); 5.46 (m, 1 H); 5.55 (m, 1 H).
¹³C-NMR: 210.7 (s); 131.4 (d); 124.4 (d); 63.1 (d); 52.1 (d); 50.2 (t); 45.8(t); 41.6(t);
 33.2 (s); 28.6-32.1 (複数の信号); 22.7 (t); 21.6 (t); 20.7(q); 19.9(q);
 14.5/6 (q); 14.1 (q).

30

【0112】

例 5

出発材料としてその他の付香成分を使用することによる式 (I) の化合物の合成

40

a) シス - 4, 4 - ジメチル - 2 - (4 - ペンテノイル) シクロヘキシルベンゾエートの合成

エチルビニルエーテル (10.5 g) をゆっくり添加し、かつ 6 - カルボメトキシ - 4, 4 - ジメチルシクロヘキサン - 1 - オール (25 g) を含有する Et₂O 50 ml を 0 で窒素下に滴加した。30 分後に該混合物を飽和 NaHCO₃ 水溶液で洗浄した。蒸留 (Bp 110 ~ 120 / 10 トル) 後に、2 - カルボメトキシ - 4, 4 - ジメチル - 1 - (2 - メチル - 1, 3 - ジオキサペンチ - 1 - イル) シクロヘキサン 34 g が得られた (収率 98%)。

【0113】

【表 19】

$^1\text{H-NMR}$: 0.87-2.10 (18H); 2.35-2.80 (1H); 3.20-3.80 (5H); 4.00-4.30(1H); 4.50-4.90 (1H).

【0114】

THF 10 ml 中の 2 - カルボメトキシ - 4 , 4 - ジメチル - 1 - (2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサペンチ - 1 - イル) シクロヘキサン (5 . 16 g) の溶液を 15 分間で THF 20 ml 中の臭化ビニルマグネシウム (1 . 2 g) および臭化ビニル (5 . 35 g) の溶液に 65 で滴加した。4 時間後、該混合物を冷却し、かつ冷たい 20 % の水性 HCl (40 ml) に注いだ。Et₂O による混合物の抽出、溶剤の除去および SiO₂ クロマトグラフィー (CH₂Cl₂ / AcOEt) により純粋な 1 - (2 - ヒドロキシ - 5 , 5 - ジメチル - 1 - シクロヘキシル) - 4 - ペンテン - 1 - オンが得られた (収率 60 %)

10

【0115】

【表 20】

$^1\text{H-NMR}$: 0.96 (6H); 1.00-1.95 (6H); 2.20-2.80 (5H); 3.36 (1H); 4.19 (1H); 4.83-5.20 (2H); 5.83 (m, 1H)

【0116】

塩化ベンゾイル (12 . 8 g、91 ミリモル) を CH₂Cl₂ (380 ml) 中の 1 - (2 - ヒドロキシ - 5 , 5 - ジメチル - 1 - シクロヘキシル) - 4 - ペンテン - 1 - オン (16 g、75 ミリモル)、Et₃N (10 g、99 ミリモル) および DMAP (1 . 8 g、15 ミリモル) の溶液に 20 で窒素下に攪拌下で滴加した。該溶液を 22 時間、45 に加熱し、室温に冷却し、かつ 5 % 水性 HCl、10 % 水性 Na₂CO₃ および再度水で連続的に洗浄した。有機相を Na₂SO₄ 上で乾燥させ、かつ褐色の油状物が得られた。クロマトグラフィー (SiO₂、AcOEt / シクロヘキサン 1 : 9) により表題化合物 6 . 7 g が得られた (収率 = 28 %)。

20

【0117】

【表 21】

MS (電子噴霧) : 314 (M⁺+1, 1), 259 (5), 192 (14), 137 (39), 105 (100).

$^1\text{H-NMR}$: 0.96 (s, 3H); 1.06 (s, 3H); 1.25 (m, 1H); 1.50 (m, 2H); 1.82 (m, 1H); 1.90 (d.d., J=15.2 Hz, 1H); 2.05 (m, 1H); 2.27 (m, 2H); 2.59 (m, 2H); 2.74 (m, 1H); 4.86 (br.d., J=10 Hz, 1H); 4.95 (br.d., J=17 Hz, 1H); 5.68-5.78 (2H); 7.40 (m, 2H); 7.55 (m, 1H); 7.97 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$: 209.1 (s); 165.6 (s); 137.1 (d); 133.0 (d); 130.3 (s); 129.6 (d); 128.4 (d); 115.2 (t); 69.5 (d); 49.5 (d); 39.6 (t); 34.8 (t); 33.0 (q); 32.8 (t); 29.9 (s); 27.6 (t); 26.7 (t); 23.9 (q).

40

【0118】

b) 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 2 , C - 3 , T - 6 - テトラメチル - R - 1 - シクロヘキシル) プロピルベンゾエートの合成

公知の方法により 3 - (ベンジルオキシ) - 1 - (2 , 2 , C - 3 , T - 6 - テトラメチル - R - 1 - シクロヘキシル) - 1 - ブタノンが収率 56 % で得られた (C. Fehr, O. Guntern, Helv. Chim. Acta 1992, 75, 1023)。

【0119】

50

【表 2 2】

MS: 210 (30), 167 (27), 139 (55), 124 (76), 91 (100), 83 (69), 69 (35).

¹H-NMR: 0.70-1.04 (m, 13 H); 1.15-1.45 (m, 5 H); 1.67 (m, 1H); 1.84(m, 1H), 2.02 (m, 1 H); 2.37 (m, 0.5 H); 2.62 (m, 0.5 H); 2.82 (m, 0.5 H); 3.00 (m, 0.5 H); 3.05(s, 1 H); 4.10 (m, 1 H); 4.52 (m, 2 H); 7.20-7.38 (m, 5 H).

【 0 1 2 0】

E t O H (2 3 m l) 中の純度 8 2 % のベンジルエーテル (2 . 8 2 g 、 7 . 3 0 ミリ
モル) および 1 0 % の P d / C (2 8 2 m g) の懸濁液の処理を H₂ 雰囲気下で振とうし
て行った。5 時間後、反応混合物をセライトにより濾過し、かつ濃縮した。S i O₂ (8
0 g) を用いて 3 - ヒドロキシ - 1 - (2 , 2 , C - 3 , T - 6 - テトラメチル - R - 1
- シクロヘキシル) - 1 - ブタノンをフラッシュクロマトグラフィーにより精製した (シ
クロヘキサン / A c O E t = 9 8 : 2 、次いで 9 : 1) 。収率 : 9 6 9 m g (5 6 %) 。

10

【 0 1 2 1】

【表 2 3】

MS: 226 (5), 167 (18), 139 (57), 124 (28), 87 (25), 83 (100), 69 (55), 55 (26), 43(26).

¹H-NMR: 0.73-1.04 (m, 13 H); 1.15-1.45 (m, 6 H); 1.70 (m, 1H); 1.85(m, 1H), 2.03
(m, 1 H); 2.41 (m, 0.5 H); 2.53 (m, 0.5 H); 2.64 (m, 0.5 H); 2.74(m, 0.5 H);
3.30-3.65 (m, 1 H); 4.22 (m, 1 H).

20

【 0 1 2 2】

例 1 . a) に記載した方法と同じ実験手順を使用して 3 - ヒドロキシ - 1 - (2 , 2 ,
C - 3 , T - 6 - テトラメチル - R - 1 - シクロヘキシル) - 1 - ブタノンおよび塩化ベ
ンゾイルから表題化合物が 5 1 % の収率で得られた。

【 0 1 2 3】

【表 2 4】

MS: 208(18), 191(17); 167(32), 124(44), 105(100), 83(81), 77(28), 69(84), 55(23).

¹H-NMR: 0.73-0.86 (m, 9 H); 0.93 (s, 3 H); 0.93-1.05 (m, 1 H); 1.15-1.35(m, 2H);
1.41 (m, 4 H); 1.66 (m, 1H); 1.84 (m, 1 H), 2.05 (m, 1 H); 2.79(m, 1H);
2.96 (m, 1 H); 5.57 (m, 1 H); 7.40 (m, 2 H); 7.53 (m, 1 H); 8.00 (m, 2 H).

30

【 0 1 2 4】

c) 3 - オキシシクロペンタデシルベンゾエートの合成

例 1 . a) に記載された方法と同じ実験手順を使用して、3 - ヒドロキシシクロペンタ
デカノンおよび塩化ベンゾイルから 3 - オキシシクロペンタデシルベンゾエートが 8 0 %
の収率で得られた。

40

【 0 1 2 5】

【表 2 5】

MS: 344 (痕跡), 239 (7), 222 (47), 122 (36), 105 (100), 96 (26), 77 (34).

¹H-NMR: 1.18-1.48 (m, 18 H); 1.55-1.88 (m, 4 H); 2.50 (m, 2 H); 2.86(m, 2H); 5.48 (m, 1H); 7.43 (m, 2 H); 7.55 (m, 1 H); 8.03 (m, 2 H).

¹³C-NMR: 208.4 (s); 133.0 (d); 130.4 (s); 129.6 (2 d); 128.4 (2 d); 70.8(d); 47.2(t); 42.4 (t); 32.6 (t); 27.7 (t); 26.2-26.8 (7 t); 23.1 (t); 23.0 (t).

【 0 1 2 6】

d) 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 1 , 3 - シクロヘキサジエン - 1 - イル) プロピルベンゾエートの合成

例 1 . a) に記載された方法と同じ実験手順を使用して 3 - ヒドロキシ - 1 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 1 , 3 - シクロヘキサジエン - 1 - イル) - 1 - ブタノンおよび塩化ベンゾイルから表題化合物が 6 0 % の収率で得られた。

【 0 1 2 7】

【表 2 6】

¹H-NMR: 1.08 (2 s, 6 H); 1.45 (d, 3 H); 1.75 (s, 3 H); 2.08 (m, 2 H); 2.79(m, 1H); 3.20 (m, 1 H); 5.66 (m, 1 H); 5.79 (m, 1 H); 5.84 (m, 1 H); 7.42(m, 2H), 7.53 (m, 1 H), 8.02 (m, 2 H).

¹³C-NMR: 206.4 (s); 165.7 (s); 141.5 (s); 132.8 (d); 130.5 (s); 129.5 (2 d); 128.3(2d); 128.1 (d); 127.9 (d); 127.8 (d); 67.5 (d); 51.2 (t); 39.7 (t); 33.9(s); 26.2(q); 26.1 (q); 20.2 (q); 19.1 (q).

【 0 1 2 8】

例 6

出発材料として - ダマスコン誘導体を使用することによる式 (I) のポリマー化合物の合成

a) 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル - 4 - ビニルベンゾエート
CH₂Cl₂ 10 ml 中の DCC (3 . 6 0 g 、 1 7 . 5 ミリモル) の溶液を CH₂Cl₂ 30 ml 中の 4 - ビニル安息香酸 (2 . 3 5 g 、 1 5 . 9 ミリモル) 、 DMAP (1 . 5 5 g 、 1 2 . 7 ミリモル) および 3 - ヒドロキシ - 1 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) - ブタノン (4 . 0 0 g 、 1 9 . 1 g) の氷冷溶液に添加した。反応混合物を室温で 5 日間撹拌した。沈殿物を濾別し、かつ濾液を CH₂Cl₂ 中にとり、10 % の水性 HCl で 2 回、飽和 Na₂CO₃ 水溶液および飽和 NaCl 水溶液で洗浄した。有機相を Na₂SO₄ 上で乾燥させ、かつ濃縮した。SiO₂ 上でのフラッシュクロマトグラフィー (ヘプタン / エーテル 9 : 1) により所望の化合物 4 . 0 2 g が得られた (収率 : 7 4 %) 。

【 0 1 2 9】

10

20

30

40

【表 2 7】

MS : 193 (11), 192 (72), 177 (10), 149 (6), 148 (12), 135 (5), 132(10),131(100),124 (5), 123 (29), 122 (24), 121 (5), 108 (6), 107 (23), 103 (19), 102(5),91(6),81 (13), 79 (5), 77 (15), 69 (52), 41 (7).

¹H-NMR: 0.89 (d, J=7, 3 H); 0.93 (s, 3 H); 1.02 (s, 3 H); 1.41(2 d,J=7,6, 3H);1.70 (m, 1 H); 1.98 (m, 1 H); 2.27 (t, J=10, 1 H); 2.50 (m,1H);2.63/3.00(dd, J=18, 6, 1 H); 2.79/3.15 (dd, J=18, 7, 1 H); 5.37 (d, J=10,1H);5.44(m,1 H); 5.55 (m, 2 H); 5.85 (d, J=17, 1 H); 6.74 (dd, J=18, 11,1H);7.44(d, J=9, 2 H); 7.95 (d, J=8, 2 H).

¹³C-NMR: 211.5 (s); 165.4 (s); 141.8 (s); 136.0 (d); 131.8 (d);129.8(d);129.7(s); 126.0 (d); 124.2 (d); 116.4 (t); 67.4/2 (d); 63.0 (d); 53.3(t);41.7(2t);33.1 (2 s); 31.6 (2 d); 29.8 (q); 20.7 (q); 20.1 (q); 19.9 (q).

【 0 1 3 0】

b) 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル - 4 - ビニルベンゾエートと 4 - ビニル安息香酸とのランダムコポリマー (約 1 : 3)

無水 THF 20 ml 中の 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2 , 6 , 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル - 4 - ビニルベンゾエート (1 . 00 g、 2 . 9 ミリモル)、 4 - ビニル安息香酸 (1 . 30 g、 8 . 8 ミリモル) および 2 , 2 - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) (0 . 10 g、 0 . 6 ミリモル) の溶液を N₂ 下に 80 で 2 日間加熱した。さらに AIBN 0 . 10 g を添加し、かつ 2 日後に、反応混合物を濃縮し、粗生成物を THF 3 ml 中に溶解し、かつヘプタン 4 ml (3 回) で沈澱させた。高真空 (0 . 3 ミリバール) 下で所望の化合物 1 . 93 g が得られた (収率 : 84 %)。

【 0 1 3 1】

【表 2 8】

IR (neat): 2925m (br.), 2870w, 2644w (br.), 2537w (br.), 1685s, 1606s, 1573m, 1508w, 1448w, 1419m, 1368m, 1311m, 1271s(br.),1176s,1101m,1046m, 1016m, 936w, 882w, 854m, 800m, 774s, 705s, 684w, 670w.

THF-D₈ 中の ¹³C-NMR: 211.6(s, br.); 167.6(s, br.); 165.7 (s, br.); 150.6 (s, br.); 132.7 (d); 130.6 (d, br.); 129.8 (s, br.); 128.4 (d, br.); 125.0(d);124.9(d);63.3(d); 54.0 (t); 44.5 (t, br.); 42.5 (t); 41.7 (d, br.); 33.7 (s); 32.6 (d); 30.0 (q); 21.1 (q); 20.2 (q, br.).

【 0 1 3 2】

c) 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エチル - 4 - ビニルベンゾエート 例 6 a) に記載したように DCC (3 . 1 g、 14 . 9 ミリモル)、 4 - ビニル安息香酸 (2 . 0 g、 13 . 5 ミリモル)、 DMA P (1 . 3 g、 10 . 8 ミリモル) および 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エタノール (3 . 3 g、 20 . 3 ミリモル) を 2 日間反応させることにより化合物が得られた。 SiO₂ 上でのフラッシュクロマトグラフィー (ヘプタン / エーテル勾配) および高真空下での乾燥により帯黄色の油状物 3

10

20

30

40

50

. 1 g が得られた (収率 : 78%)。

【0133】

【表29】

MS: 176 (8), 175 (63), 174 (5), 148 (13), 132 (11), 131 (100), 103 (26), 102 (8), 89 (7),

87 (7), 77 (16), 59 (24), 58 (15), 45 (7).

¹H-NMR: 3.36 (s, 3 H); 3.53 (m, 2 H); 3.66 (m, 4 H); 3.71 (m, 2 H); 3.83 (m, 2 H);
4.48 (m, 2 H); 5.38 (d, J=11, 1 H); 5.86 (d, J=17, 1 H); 6.75 (dd, J=11, 18, 1
H); 7.45 (d, J=9, 2 H); 8.01 (d, J=8, 2 H).

10

¹³C-NMR : 166.3 (s); 142.0 (s); 136.0 (d); 130.0 (d); 129.3 (s); 126.1 (d); 116.5 (t);
71.9 (t); 70.7 (t); 70.6 (t); 70.6 (t); 69.2 (t); 64.1 (t); 59.0 (q).

【0134】

d) 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル - 4 - ビニルベンゾエートおよび 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エチル 4 - ビニルベンゾエートのランダムコポリマー (約 1 : 2)。

【0135】

無水 THF 5 ml 中の 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル 4 - ビニルベンゾエート (0.29 g、0.85 ミリモル) および 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エチル 4 - ビニルベンゾエート (0.50 g、1.7 ミリモル) の溶液を攪拌下に無水 THF 5 ml 中の AIBN 0.05 g (0.3 ミリモル) の溶液に N₂ 下で迅速に添加した。反応混合物を 80 で 90 時間加熱した。室温に冷却後、メタノール 1 ml を添加し、かつ混合物を濃縮した。粗生成物を THF 2 ml にとり、かつヘプタン 4 ~ 6 ml で抽出した。ヘプタン相をデカントし、かつこの手順を 2 回繰り返した。ヘプタン相の濃縮および高真空下での乾燥により高粘性の油状物 0.53 g が得られた (収率 : 67%)。平均分子量 (GPC) : 約 8000 g / モル。

20

【0136】

【表30】

IR (ニト): 3013w, 2922m, 2870m, 1710s, 1651w, 1607m, 1573w, 1507w, 1451m,
1418m, 1374m, 1365m, 1352m, 1307m, 1270s, 1197m, 1179m, 1135m,
1098s, 1029m, 1016m, 999w, 986w, 940m, 826w, 852m, 771m, 707s,
682m.

30

¹³C-NMR: 211.7 (s, br.); 166.1 (s); 165.3 (s); 149.2 (s, br.); 131.7 (d); 129.6 (d, br.);
128.6 (d, br.); 128.1 (d, br.); 127.4 (d, br.); 124.3 (d); 124.2 (d); 71.9 (t);
70.6 (t); 70.6 (t); 69.2 (t); 67.3 (d, br.); 64.0 (t); 62.9 (d); 59.0 (q); 53.3 (t);
41.7 (t); 40.7 (d, br.); 33.1 (s); 31.6 (d); 29.8 (q); 20.7 (q); 20.1 (q); 19.9 (q).

40

【0137】

e) 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル 4 - ビニルベンゾエートおよび 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エチル 4 - ビニルベンゾエートのランダムコポリマー (約 1 : 3)

例 6 c) に記載したとおりに 1 - メチル - 3 - オキソ - 3 - (2, 6, 6 - トリメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - イル) プロピル 4 - ビニルベンゾエート 0.19 g (0.

50

57ミリモル)、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル4-ビニルベンゾエート(0.50g、1.7ミリモル)およびAIBN(0.3ミリモル)を反応させることによりポリマーが得られ、高粘性の油状物0.39gが生じた(収率:56%)。平均分子量(GPC):約6100g/モル。

【0138】

【表31】

IR (ニート): 2927m, 2869m, 1711s, 1650w, 1607m, 1573w, 1507w, 1451m, 1418m, 1373m, 1366m, 1352m, 1307m, 1270s, 1197m, 1179m, 1098s, 1029m, 1016m, 998w, 985w, 940m, 853m, 772m, 707m, 683m.

¹³C-NMR: 166.1 (s); 165.3 (s); 149.3 (s, br.); 131.7 (d); 129.6 (d, br.); 128.2(d, br.); 124.3 (d); 71.9 (t); 70.6 (t); 70.6 (t); 69.2 (t); 68.0 (t); 64.0(t); 62.9(d); 59.0 (q); 53.3 (t); 41.7 (t); 40.7 (d, br.); 33.1 (s); 21.6 (d); 29.8(q); 20.7(q); 20.1 (q); 19.9 (q).

【0139】

例7

非イオン界面活性剤および本発明によるポリマーを含有する緩衝水溶液からの付香成分の放出

水160mlおよびアセトニトリル40mlの混合物中にホウ酸緩衝錠剤pH=9.2を2つおよびTriton (R) X100 (Union Carbide社製)を溶解することにより非イオン界面活性剤1質量%を含有するアルカリ性緩衝液を準備した。最終反応溶液の正確なpH値を測定するために緩衝液10mlをアクリロニトリル2mlで希釈し(水/アクリロニトリル2:1の混合物が得られ)、かつpH値は10.5と測定された。

【0140】

THF中の試験化合物0.25M溶液50μlを上記のアルカリ性緩衝液(水/アセトニトリル4:1)5mlに添加し、かつアセトニトリル1mlで希釈した(水/アセトニトリル2:1の最終混合物が得られる)。試料を室温で3日間攪拌し、次いでヘプタン1mlで抽出し、かつ30分間デカントさせた。Fisons AS 800オートサンプラーおよびJ & W Scientific DB1キャピラリーカラムを備えたCarlo Erba MFC 500ガスクロマトグラフ中に、ヘプタン相(0.5μl)を3回、70で10分間注入し、次いで260(10/分)、ヘリウム圧50kPa、注入温度250、検出器温度280であった。放出されたダマスコンの量をヘプタン中で5つの異なった濃度から、それぞれの校正点に関して5回の注入の平均を使用して外部標準校正により測定した。この結果は次の表にまとめられている:

【0141】

【表32】

例の化合物	放出されたダマスコンの量(モル%)
6b)	9
6d)	9
6e)	15

【0142】

表に記載した化合物は酸性媒体中で安定していることが判明した一方で、-ダマスコンは全ての実験においてアルカリ性条件下で放出された。この結果は放出されるダマスコ

ンの速度は前駆物質の構造をわずかに変更することにより、たとえばポリマー主鎖に組み込まれる親水性モノマーの量を増大することにより最終的な適用の特別な要求に適合させることができることを示している。

【 0 1 4 3 】

例 8

式 (I) の化合物を含有する繊維柔軟剤基材

次の成分を混合することにより繊維柔軟剤基材を製造した：

成分	質量部
Stepantex VK 90ジエステルコート ¹⁾	1 6 . 5
塩化カルシウム	0 . 2
脱イオン水	8 1 . 8
合計	1 0 0

10

1) 製造元：Stepan Europe、フランス

試験すべき化合物を上記の繊維柔軟剤基材 3 5 g に 0 . 1 5 ~ 1 ミリモルの範囲の量で添加した。強力に攪拌した後、混合物をMiele Novotronic W900-79 CH洗濯機の繊維柔軟剤入れに投入した。次いで 1 7 枚の小さいテリータオル (1 8 c m × 1 8 c m、それぞれ約 3 0 g) および大きな木綿タオル 2 . 3 k g (5 0 c m × 7 0 c m のタオル 1 1 枚) をショートサイクルのプログラムおよび香料無添加の洗剤Henkel "ECE Colour fastness Test Detergent 77" 1 3 6 g を使用して 4 0 で洗濯した。

【 0 1 4 4 】

20

洗濯の終了後に 1 7 枚の小さいテリータオルを乾燥室中で 2 4 時間乾燥させ、かつ次いでアルミニウムホイルで緩く包んで 2 0 人のパネルが洗濯の 2 4 時間後、3 日後および 7 日後に評価した。

【 0 1 4 5 】

それぞれのパネリストは試験した種々のテリータオルを 1 ~ 7 の強度評点 (1 : においなし、2 : 弱いにおい、3 : わずかに弱いにおい、4 : 中程度のにおい、5 : わずかに強いにおい、6 : 強いにおい、7 : 極めて強いにおい) で評価するように指示された。

【 0 1 4 6 】

比較として同じ方法で試験した純粋な - ダマスコン 1 ミリモルを含有する繊維柔軟剤基材を使用した。

30

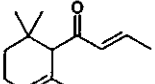
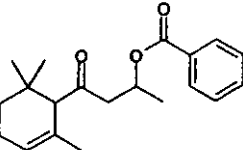
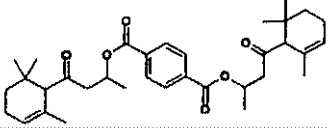
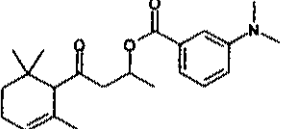
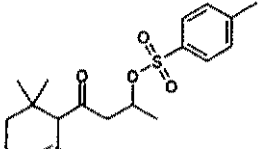
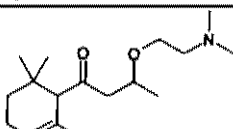
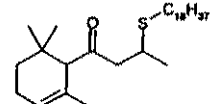
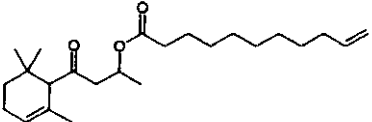
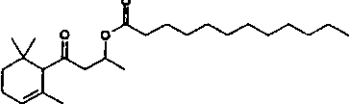
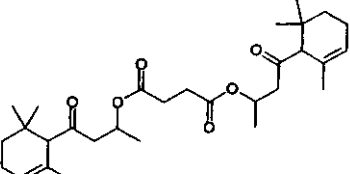
【 0 1 4 7 】

その結果は異なった付香エノンに関して次の表にまとめられている：

1) - ダマスコン対式 (I) のその誘導体

【 0 1 4 8 】

【表 3 3】

試験した分子	量 ¹⁾	ミリモル ²⁾	平均的な強度 ³⁾
 比較例	0.55	1.0	2.8
	0.2	0.365	2.7
	0.90	1.0	4.7
	0.30	0.334	4.4
	0.15	0.167	4.1
	0.79	0.5	5.0
	1.02	1.0	3.9
	1.04	1.0	4.5
	0.80	1.0	3.3
	1.37	1.0	3.4
	1.08	1.0	4.5
	1.12	1.0	4.1
	0.72	0.5	4.0

【 0 1 4 9 】

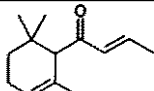
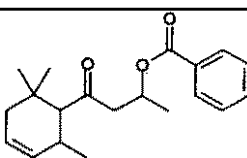
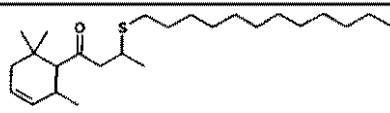
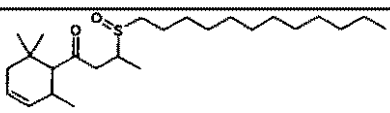
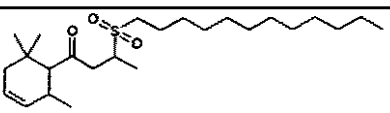
- 1) 繊維柔軟剤基材 35 g に添加した量、質量部、
- 2) 繊維柔軟剤基材 35 g に添加したミリモル、
- 3) 洗濯後、1日～7日の範囲の期間における乾燥した布のにおいの強さの平均値。

【 0 1 5 0 】

- 2) - ダマスコン対式 (I) の誘導体 :

【 0 1 5 1 】

【表 3 4】

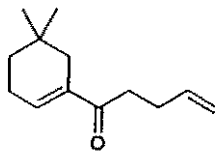
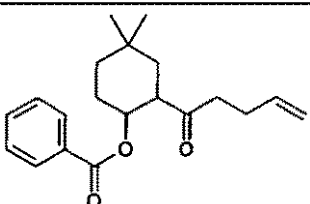
試験した分子	量 ¹⁾	ミリモル ²⁾	平均的な強度 ³⁾
 比較例	0.55%	1.0	3.2
	0.90%	1.0	4.5
	1.13	1.0	4.5
	1.17	1.0	4.6
	1.22	1.0	4.2

【 0 1 5 2 】

3) Dynascone (R) (製造元: Firmenich SA、スイス) 対式 (I) の誘導体:

【 0 1 5 3 】

【表 3 5】

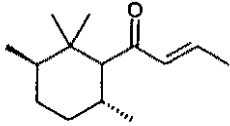
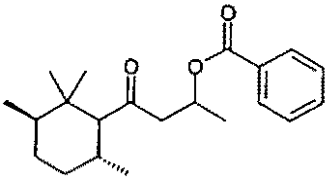
試験した分子	量 ¹⁾	ミリモル ²⁾	平均的な強度 ³⁾
 比較例	0.55	1.0	3.3
	0.89	1.0	5.4

【 0 1 5 4 】

4) 1 - (2 , 2 , 3 , 6 - テトラメチル - 1 - シクロヘキシル) - 2 - ブテン - 1 - オン (製造元: Firmenich SA、スイス) 対式 (I) の誘導体

【 0 1 5 5 】

【表 3 6】

試験した分子	量 ¹⁾	ミリモル ²⁾	平均的な強度 ³⁾
 比較例	0.59	1.0	3.3
 比較例	0.54	0.58	3.8

10

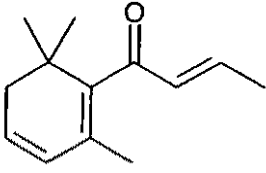
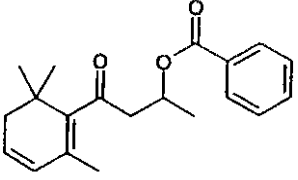
【 0 1 5 6 】

5) 1 - (2 , 2 , 3 - トリメチル - 1 , 3 - シクロヘキサジエン - 1 - イル) - 2 - ブテン - 1 - オン対式 (I) の誘導体 :

【 0 1 5 7 】

20

【表 3 7】

試験した分子	量 ¹⁾	ミリモル ²⁾	平均的な強度 ³⁾
 比較例	0.54	1.0	3.4
 比較例	0.92	1.0	4.1

30

【 0 1 5 8 】

例 9

式 (I) の化合物を含有する顆粒状の繊維用洗剤

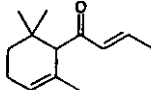
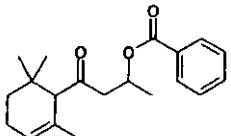
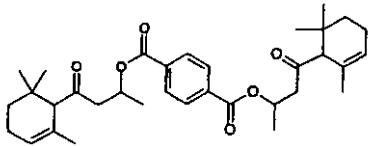
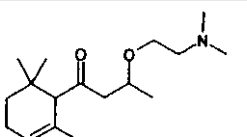
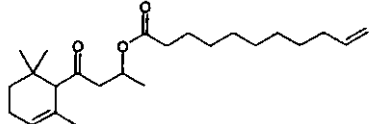
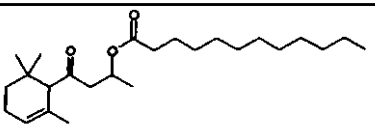
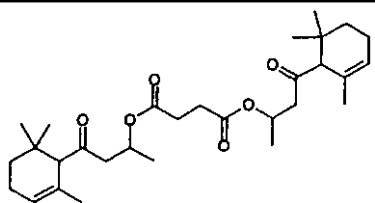
試験すべき化合物 2 ミリモル (またはテレフタレート誘導体に関して 0 . 0 0 1 モル) を香料無添加の洗剤 Henkel "ECE Colour fastness Test Detergent 77" 1 0 0 g に添加した。混合後、新たな洗剤基材を Miele Novotronic W900-79 CH 洗濯機の入りに投入した。繊維柔軟剤は使用しなかった。次いで 1 7 枚の小さいテリータオル (1 8 c m × 1 8 c m、それぞれ約 3 0 g) および大きな木綿タオル 2 . 3 k g (5 0 c m × 7 0 c m のタオル 1 1 枚) をショートサイクルのプログラムを使用して 4 0 ° C で洗濯した。乾燥、貯蔵および嗅覚的評価を例 8) に記載したとおりに実施し、その結果を次の表にまとめた :

40

1) - ダマスコン対式 (I) の誘導体 :

【 0 1 5 9 】

【表 3 8】

試験した分子	量 ¹⁾	ミリモル ²⁾	平均的な強度 ³⁾
 比較例	0.38	2.0	2.3
	0.63	2.0	4.6
	0.55	1.0	3.2
	0.56	2.0	2.8
	0.75	2.0	4.6
	0.78%	2.0	4.0
	0.50	1.0	4.6

【 0 1 6 0 】

- 1) 繊維織物洗剤基材 1 0 0 g に添加した量、質量部、
- 2) 繊維織物洗剤基材 1 0 0 g に添加したミリモル、
- 3) 洗濯後、1 日 ~ 7 日の範囲の期間における乾燥した布のにおいの強さの平均値。

【 0 1 6 1 】

- 2) - ダマスコン対式 (I) の誘導体 :

【 0 1 6 2 】

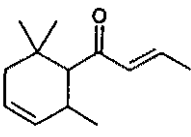
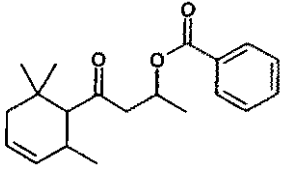
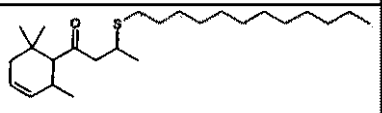
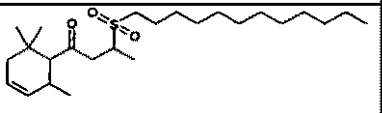
10

20

30

40

【表 3 9】

試験した分子	量 ¹⁾	ミリモル ²⁾	平均的な強度 ³⁾
 比較例	0.39	2.0	2.6
	0.63	2.0	4.4
	0.79	2.0	3.2
	0.53	1.25	3.6

10

20

フロントページの続き

- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 シャルル フェール
スイス国 ヴェルソワ シュマン ラヴー 6
- (72)発明者 アルノー ストリュイウ
フランス国 フェルネー - ヴォルテール リュ ド ジュネーヴ 2 1
- (72)発明者 ホセ ガリンド
スイス国 レ ザヴァンシェ リュ カルクロン 6

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 米国特許第 0 3 4 0 3 6 8 6 (U S , A)
特開 2 0 0 1 - 0 8 1 6 6 6 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 1 0 6 9 6 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 2 5 1 3 8 (J P , A)
米国特許第 0 5 1 5 8 9 4 1 (U S , A)
特開昭 5 6 - 0 6 5 8 4 2 (J P , A)
特開昭 5 5 - 1 3 6 2 4 9 (J P , A)
特開昭 5 1 - 0 7 9 7 3 8 (J P , A)
特開昭 5 7 - 1 9 7 2 6 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 9 7 0 3 4 (J P , A)
Fehr, Charles; Guntern, Olivie, Efficient synthesis of enantiomerically pure -ionone
from (R)- and (S)- -damascone, Helvetica Chimica Acta, 1 9 9 2 年, 75(4), 1023-8

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C11B 9/00
A61Q 13/00
C11D 3/50
CA/REGISTRY(STN)