



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월06일  
(11) 등록번호 10-2740480  
(24) 등록일자 2024년12월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 327/04 (2006.01) A61K 8/49 (2006.01)  
A61Q 13/00 (2006.01) C11B 9/00 (2021.01)
- (52) CPC특허분류  
C07D 327/04 (2013.01)  
A61K 8/49 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7024289
- (22) 출원일자(국제) 2019년01월23일  
심사청구일자 2022년01월21일
- (85) 번역문제출일자 2020년08월24일
- (65) 공개번호 10-2020-0134216
- (43) 공개일자 2020년12월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2019/051597
- (87) 국제공개번호 WO 2019/145347  
국제공개일자 2019년08월01일
- (30) 우선권주장  
1850613 2018년01월25일 프랑스(FR)
- (56) 선행기술조사문헌  
EP00105157 A1  
W02005042680 A1  
JP2001039972 A

- (73) 특허권자  
브이. 만느 피스  
프랑스 르 바르 쉬르 루 루뜨 드 그라스 620 (우:  
에프-06620)
- (72) 발명자  
뫼라토르 아그네스  
프랑스 06740 샤토뇌프 드 그라스 루뜨 드 그라스  
397-10  
그라세 파비앙  
프랑스 06130 그라스 불르마르 파스퇴르 119
- (74) 대리인  
유미특허법인

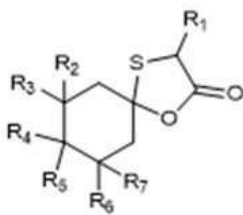
전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김용원

(54) 발명의 명칭 새로운 스피로옥사티올라는 화합물, 그 제조 방법 및 향수 및 향료 산업에서의 용도

(57) 요약

본 발명은 복숭아 노트, 과일 노트 및/또는 이국적인 과일 노트를 나타내지만 임의의 락톤 및 지방 특성은 없는 새로운 향 및 향료 화합물에 관한 것이다. 특히, 하기 일반식 (I)의 새로운 스피로옥사티올라는 화합물, 상기 화합물의 합성 방법 및 그 용도를 개시한다.



(I)

(52) CPC특허분류

*A61Q 13/00* (2013.01)

*C11B 9/0088* (2013.01)

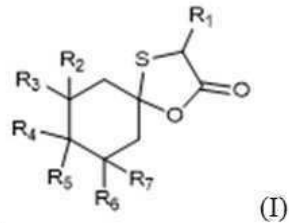
---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 일반식 (I)의 화합물:



상기 식에서,

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 기이고;
- R<sub>5</sub>는 수소 원자 또는 포화된 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기이고;
- R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 함께 사이클로펜틸 기를 형성할 수 있으며;
- 탄소 원자의 총 개수는 9개를 초과함.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

R<sub>5</sub>가 포화된 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기인 것을 특징으로 하는, 화합물.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>이 수소 원자인 것을 특징으로 하는, 화합물.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

탄소 원자의 총 개수가 10개 또는 11개인 것을 특징으로 하는, 화합물.

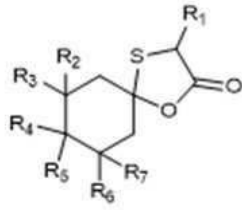
**청구항 5**

제1항에 있어서,

7,7-다이메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-에틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-에틸-3-메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8,8-다이메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 3-메틸-8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 스피로[4.5]데칸-8-온의 옥사티올라논, 7,7,9-트리메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온 및 8-펜틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 화합물.

**청구항 6**

하기 일반식 (I)의 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물:



상기 식에서,

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 기이고;
- R<sub>5</sub>는 수소 원자 또는 포화된 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기이고;
- R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 함께 사이클로펜틸 기를 형성할 수 있으며;
- 탄소 원자의 총 개수는 9개를 초과함.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

상기 조성물이 7,7-다이메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-에틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-에틸-3-메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8,8-다이메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 3-메틸-8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 스피로[4.5]데칸-8-온의 옥사티올라논, 7,7,9-트리메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온 및 8-펜틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는, 조성물.

**청구항 8**

제6항에 있어서,

상기 식 (I)의 화합물이 상기 조성물의 총량에 대해 0.000001 중량% 내지 50 중량%을 포함하는 농도로 존재하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 9**

제6항에 있어서,

하나 이상의 식 (I)의 화합물 및 하나 이상의 기타 가향 물질 (odorising substance)을 포함하는 향수 조성물 (perfume composition)인 것을 특징으로 하는, 조성물.

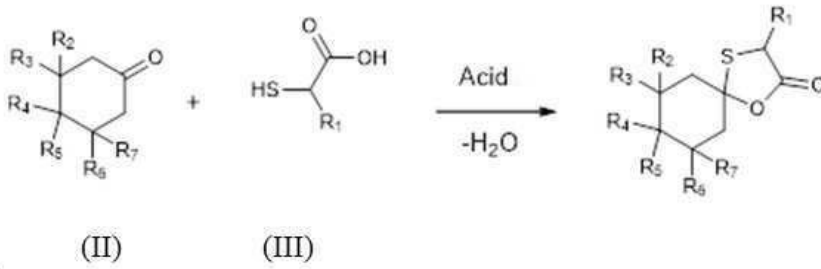
**청구항 10**

제6항에 있어서,

하나 이상의 식 (I)의 화합물 및 하나 이상의 기타 향료 물질을 포함하는 향료 조성물 (aromatic composition)인 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 11**

산의 존재 하에 식 (II)의 사이클로알카논과 식 (III)의 티올산 간의 고리화 반응에 의한, 제1항에 따른 식 (I)의 화합물의 제조 방법:



상기 식에서,

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 기이고;
- R<sub>5</sub>는 수소 원자 또는 포화된 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기이고;
- R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 함께 사이클로펜틸 기를 형성할 수 있으며;
- 탄소 원자의 총 개수는 9개를 초과함.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 티올산이 티오글리콜산인 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서,

상기 티올산이 티오락트산인 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 14**

제11항에 있어서,

사용되는 상기 산이 설폰 파라-톨루엔 산인 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 15**

입체이성질체 또는 입체이성질체 혼합물 또는 라세믹 혼합물 형태의 제1항에 따른 일반식 (I)의 하나 이상의 화합물을 포함하는,

물질, 조성물 또는 물품의 관능 특성을 부여, 수정 또는 보강하기 위한 조성물.

**청구항 16**

제15항에 있어서,

상기 일반식 (I)의 하나 이상의 화합물이 단독으로 또는 하나 이상의 다른 가향 물질 및/또는 하나 이상의 용매 및/또는 하나 이상의 첨가제와 조합하여 향제 (fragrant agent)로서 사용되는, 조성물.

**청구항 17**

제15항에 있어서,

상기 식 (I)의 하나 이상의 화합물이 단독으로 또는 하나 이상의 다른 향료 물질 및/또는 하나 이상의 용매 및/또는 하나 이상의 첨가제와 조합하여 향료 화합물로서 사용되는, 조성물.

**청구항 18**

제8항에 있어서,

상기 식 (I)의 화합물이 상기 조성물의 총량에 대해 0.000005 중량% 내지 20 중량%을 포함하는 농도로 존재하는

것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 19**

제8항에 있어서,

상기 식 (I)의 화합물이 7,7-다이메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-에틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-에틸-3-메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8,8-다이메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 3-메틸-8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 스피로[4.5]데칸-8-온의 옥사티올라논, 7,7,9-트리메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 및 8-펜틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

**발명의 설명**

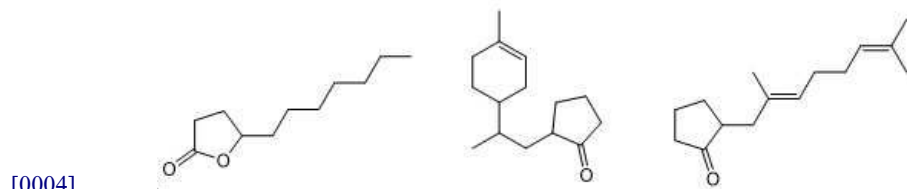
**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 유용한 관능 특성뿐 아니라 특수 파워 (particular power) 및 지속성을 가진, 과일 노트 (fruity note), 복숭아 노트 및/또는 이국적인 과일 노트를 가진 새로운 스피로옥사티올라논-타입의 화합물, 그 제조 방법 및 화학 산업, 특히 향수-제조, 코스메틱스, 파라-파마시 (para-pharmacy), 세계 산업뿐 아니라 식품에서의 그 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 조향사 (perfume-maker) 및 플래버리스트 (flavourist)가 창작물을 만들기 위해 이용가능한 노트 범위를 넓이기 위해, 향수 및 향료 산업계는 증가하는 규제 요건을 충족하면서도 입법자에 의해 부적합한 것으로, 심지어 허용 불가능한 것으로 식별된 화합물을 대체하는 관점에서, 새로운 관능성 화합물을 계속적으로 탐색하고 있다. 또한, 비용 제약도 점점 증가하고 있다.

[0003] 관능성 분자들 중에서, 과일 노트, 복숭아 노트 및/또는 이국적인 과일 노트를 가진 화합물은 매우 드물다. 가장 많이 사용되는 화합물들 중에는  $\gamma$ -운데카락톤, Nectaryl<sup>®</sup> (Givaudan) 또는 Apritone<sup>®</sup> (Bedoukian)이 있다:



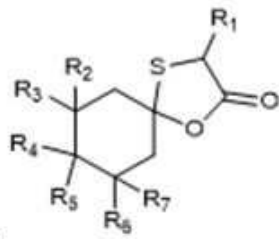
[0005]  $\gamma$ -운데카락톤                      Nectaryl<sup>®</sup>                      Apritone<sup>®</sup>

[0006] 그러나, 선행 기술 분야에서의 화합물, 특히 상기한 화합물들은, 유익하지 않은, 아로마 또는 향수에 비-천연성을 부여하는 지방성, 락톤, 크립 특성이 항상 동반되는 과일 노트 및/또는 이국적인 과일 노트를 가진다.

**발명의 내용**

[0007] 또한, 향수 및 향료 산업의 끊임없는 요구에 대처하고 조향사 및 플레이버리스트의 팔레트 (palette)를 확장하기 위해, 본 출원인은, 조성물에 천연적인 측면을 부여하는 이점을 가진, 오리지널 과일 노트, 복숭아 노트 및/또는 이국적인 과일 노트를 띠는 새로운 스피로옥사티올라논 화합물을 동정하게 되었다. 이들 화합물은 레디 투 유즈용 후각적 및 미각적 조성물 (ready-to-use olfactive and gustative compositions)에 매우 적은 최종 함량으로 사용할 수 있는 충분히 강력한 노트를 가진다.

[0008] 이들 스피로옥사티올라논 화합물은 하기 식 (I)에 해당하는 화합물이다:



[0009]

[0010]

[0011]

[0012]

[0013]

[0014]

[0015]

[0016]

[0017]

[0018]

[0019]

[0020]

[0021]

[0022]

[0023]

[0024]

[0025]

[0026]

상기 식에서,

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 기이고;

- R<sub>5</sub>는 수소 원자 또는 포화된 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기이고;

- R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 함께 사이클로펜틸 기를 형성할 수 있으며;

- 탄소 원자의 총 개수는 엄격하게는 9개를 초과한다.

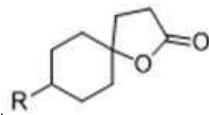
또한, 본 발명은 일반식 (I)의 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

또한, 본 발명의 3번째 목적은, 간단하고, 수율 측면에서 유익하며, 한 단계를 포함하며, 따라서 저렴한, 일반식 (I)의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

마지막으로, 본 발명의 마지막 목적은 물질, 조성물 또는 물질의 관능학적 특성을 부여, 수정 또는 보강하기 위한 일반식 (I)의 하나 이상의 화합물의 용도에 관한 것이다.

본 출원인이 인지하는 한, 일반식 (I)에 따른 화합물은 기존에 동정된 바 없다.

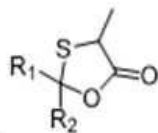
향수-제조에 사용되는 스피로락톤 화합물은 선행 기술 분야, 예를 들어 하기 식의 화합물을 개시한 특허 US 4519944에서 동정된 바 있다:



이들 화합물은 본 발명의 화합물과는 구조적으로 상이할 뿐 아니라 (바람직한 화합물의 경우) 우디 (woody), 밀키 (milky), 락톤, 파우더리 노트 (powdery note)를 나타내므로, 따라서 본 발명에 기술된 화합물과는 엄밀하게 상이하다.

아울러, 과학 간행물들에는 특정 스피로옥사티올란 화합물들이 개시되어 있지만, 이의 관능학적 특성에 대해서는 언급되어 있지 않다. 예를 들어, 7-메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온 및 3-메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온 (Tetrahedron, 1970, 26(19), 4641-4648)뿐 아니라 8-tert-부틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온 (Synth. Commun., 2003, 33(11), 1951-1961)이 언급되어 있다.

마지막으로, 특허 출원 JP 2001039972 (Hasegawa)에는 하기 일반식의 육향 (meaty), 견과류향 (nutty), 음식향 (culinary odour)을 가진 옥사티올라논이 개시되어 있으며:

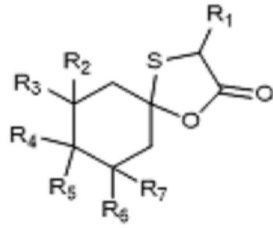


따라서, 본원에 기술된 화합물의 과일 노트, 복숭아 노트 및/또는 이국적인 노트와는 엄밀하게 거리가 멀다.

본 발명의 스피로옥사티올란 화합물은, 한편으로는 선행 기술 분야의 화합물과는 엄밀하게 구분되는 새로운 화학 구조를 가지며, 다른 한편으로 조성물에, 참조 화합물과 관련하여 천연적인 측면을 부여하는 과일 노트, 복숭아 노트 및/또는 이국적인 과일 노트를 가진다. 또한, 본 발명에 따른 화합물은 특히 γ-운데카라톤인 참조 화합물과 비교해, 향 검출 역치가 매우 낮다. 본 발명의 스피로옥사티올란 화합물은, 또한 γ-운데카라톤과 비

교해,  $\gamma$ -운데카라кт론 보다 현저하게 높은 (향의 휘발성/검출 역치 비율에 의해 구해지는) "냄새 값 (odour value)"을 가지며, 따라서 상기한 화합물의  $\gamma$ -운데카라кт론과 비교되는 파워 (power)가 입증되었다.

[0027] 이에, 본 발명은 하기 일반식 (I)의 스피로옥사티올라논 화합물에 관한 것이다:



[0028]

[0029] 상기 식에서,

[0029]

[0030] - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 기이고;

[0030]

[0031] - R<sub>5</sub>는 수소 원자 또는 포화된 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기이고;

[0031]

[0032] - R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 함께 사이클로헥틸 기를 형성할 수 있으며;

[0032]

[0033] - 탄소 원자의 총 개수는 엄격하게 9개를 초과한다.

[0033]

[0034] 본 발명의 의미에서, 용어 "C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬"은 탄소 원자를 1 내지 5개 포함하는 포화된 탄화 직쇄 (saturated linear carbonated chain)로부터 유래된 임의의 1가 라디칼, 즉 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 펜틸 기를 의미한다.

[0034]

[0035] 제1 구현예에서, R<sub>5</sub>는 포화된 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기이다. 바람직하게는, R<sub>5</sub>는 에틸 또는 프로필 기이다.

[0035]

[0036] 다른 바람직한 구현예에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 수소 원자이다.

[0036]

[0037] 보다 구체적으로, 탄소 원자의 총 개수는 10개 또는 11개이다.

[0037]

[0038] 다른 바람직한 구현예에서, 탄소 원자의 총 개수는 12개이다.

[0038]

[0039] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 화합물은 7,7-다이메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-에틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-에틸-3-메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8,8-다이메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 3-메틸-8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 스피로옥사티올라논[4.5]데칸-8-온, 7,7,9-트리메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온 및 8-펜틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온으로부터 선택된다.

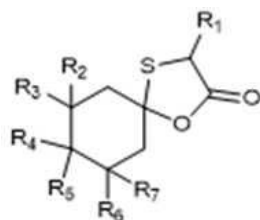
[0039]

[0040] 본 발명에 따른 식 (I)의 화합물의 구조에 비대칭적인 센터의 존재로 인해, 각각의 수종의 거울상 이성질체 형태 및/또는 부분입체이성질체 형태가 존재한다. 또한, 본 발명은 다양한 비율의 거울상 이성질체 혼합물 및/또는 부분입체이성질체 혼합물, 특히 라세믹 혼합물 형태의 일반식 (I)으로 표시되는 화합물을 포괄한다. 또한, 본 발명은 한가지 단일한 거울상 이성질체 및/또는 부분입체이성질체 형태의 식 (I)의 화합물을 포함한다. 거울상이성질체/부분입체이성질체 혼합물 또는 순수한 형태는, 선택적으로 농화된 (enriched) 또는 광학적으로 순수한, 출발 물질로부터 합성을 통해, 또는 결정화 또는 크로마토그래피에 의한 분리 방법을 이용함으로써, 수득할 수 있다.

[0040]

[0041] 본 발명의 제2 목적은 일반식 (I)의 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다:

[0041]



[0042]

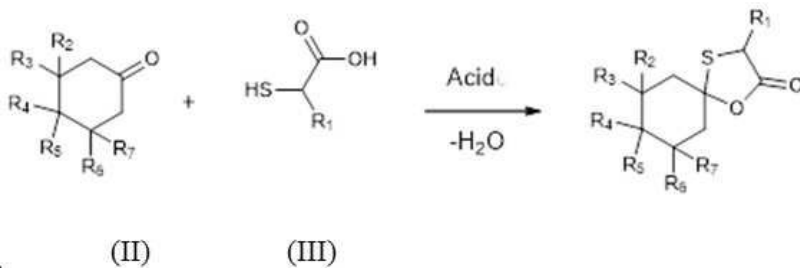
- [0043] 상기 식에서,
- [0044] -  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_6$  및  $R_7$ 은 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 기이고;
- [0045] -  $R_5$ 는 수소 원자 또는 포화된 선형  $C_1-C_5$  알킬 기이고;
- [0046] -  $R_4$  및  $R_5$ 는 함께 사이클로펜틸 기를 형성할 수 있으며;
- [0047] - 탄소 원자의 총 개수는 엄격하게 9개를 초과한다.
- [0048] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물은 7,7-다이메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-에틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-에틸-3-메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8,8-다이메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 3-메틸-8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온, 스피로옥사티올라논[4.5]데칸-8-온, 7,7,9-트리메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온 및 8-펜틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다.
- [0049] 이러한 조성물에 포함되는 본 발명의 화합물의 유효량은 조성물의 특성, 달성하고자 하는 가향 (odorising) 또는 발향 (flavouring) 작용의 특성, 및 존재가능한 기타 가향성 또는 발향성 화합물의 특성에 따른다. 이는 당해 기술 분야의 당업자에 의해 쉽게 결정되며, 0.000001 내지 50%, 특히 0.000005 내지 20%의 매우 광범위한 범위에서 달라질 수 있다. 상기한 %는 조성물의 총 중량을 기준으로 표시된다.
- [0050] 제1 특정 구현예에서, 본 발명에 따른 조성물은 일반식 (I)의 하나 이상의 화합물 및 하나 이상의 다른 가향 물질 (odorising substance)을 포함하는 향수 조성물이다. 본 발명의 화합물과 조합하여 사용할 수 있는 다른 가향 물질은 추출물, 에센셜 오일, 앵솔루트, 레지노이드 (resinoid), 수지, 콘크리트 (concretes) 등과 같은 천연 산물일 수 있으며, 또한 탄화수소, 알코올, 알데하이드, 케톤, 에테르, 산, 에스테르, 아세탈, 니트릴 등과 같은 합성 산물, 특히 포화 또는 불포화된, 지방족, 헤테로사이클릭 또는 카보사이클릭 화합물일 수 있다. 이러한 가향 물질은, 예를 들어, S. Arctander, "Perfume and Flavor Chemicals" (Montclair, N.J., 1969)에 언급되거나, 또는 "Common Fragrance and Flavor Materials", Wiley-VCH, Weinheim, 2006에도 언급되어 있다. 마지막으로, 본 발명의 수종의 화합물들은 하나의 동일 조성물 형태로 조합 사용될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 화합물은, 이것이 방출하는 기분좋은 향으로 인해, 향수-제조에 다수의 용도를 가진다. 용어 "향수-제조"는 본원에서 포괄적인 의미로 사용되는데; 전통적인 향수-제조 (알코올성이거나 또는 비-알코올성) 뿐 아니라 제품의 향이 중요한 다른 분야를 의미한다. 따라서, 통상적이고 전통적인 의미에서 향수-제조 조성물 (예, 향수 베이스 및 농축물, 향수, 콜론 (cologne), 조 드 투알레트 (eaux de toilette), 공기 청정제 (air freshener), 룸 프레이그런스 (room fragrance), 향초 (scented candles) 및 유사 제품), 국소, 특히 코스메틱 조성물 (예, 얼굴 및/또는 바디 크림, 탈컴 파우더 (talcum powder), 헤어 오일, 샴푸, 헤어 로션, 목욕 솔트 (bath salt) 및 오일, 샤워 및/또는 목욕 겔, 목욕용 비누, 땀 억제제 (antiperspirant) 및 바디 데오도란트, 면도용 로션 및 크림, 비누, 치약, 구강 세정제, 밤 및 유사 제품)뿐 아니라 유지 제품 (maintenance product), 특히 가정용 유지 제품 (예, 세정제, 세척제, 유연제, 공기 청결제, 룸 프레이그런스 및 유사 제품)을 들 수 있다.
- [0052] 따라서, 본 발명은 본 발명의 하나 이상의 화합물을 포함하는 향수 조성물로 확장된다. 특히, 전통적인 향수-제조 조성물, 코스메틱 조성물, 유지 제품 또는 최종 조성물 또는 최종 제품 (특히, 향수, 코스메틱 제품, 유지 제품)을 제조하는데 사용하기 위한 "소위 중간 조성물 (intermediate composition)"에 관한 것일 수 있다.
- [0053] 이러한 향수 조성물 (perfumed composition)은 일반적으로 베이스 제품으로부터 제조되는데, 본 발명의 화합물 (들)이 첨가된다. 베이스 제품은 고려되는 조성물 및 이의 고려되는 용도에 따라 당해 기술 분야의 당업자에 의해 쉽게 결정될 것이다. 이들 베이스 제품의 조성 및 용매(들) 및/또는 첨가제(들)와 같은 이의 통상적인 구성 성분들의 특성들은 당해 기술 분야의 당업자들에게 잘 알려져 있다.
- [0054] 이러한 향수 조성물에 포함되는 화합물, 특히 본 발명의 화합물은 불활성 지지 물질 내에 또는 불활성 지지 물질 상에 통합될 수 있다. 사용될 수 있는 지지 물질은 매우 많고, 다양하며, 예를 들어 극성 용매, 오일, 지방, 미분화된 고체, 사이클로텍스트린, 말토텍스트린, 검류, 수지 및 이러한 조성물에 대해 공지된 임의의 기타 지지 물질 (예, 비누, 양초, 밤, 직물, 와이프 (wipes), 향기나는 겔 등)이 있다.
- [0055] 다른 특정 구현예에서, 본 발명에 따른 조성물은 식 (I)의 하나 이상의 화합물 및 하나 이상의 기타 향료 물질을 포함하는 향료 조성물이다.

[0056] 보다 구체적으로, 향료 조성물 (aromatic composition)은 "식품", "식용 조성물" 및/또는 "음식물 제품"을 지칭하는 섭취가능한 제품이다. 향료 조성물은 또한 담배에 사용되는 것으로 의도될 수 있다. 이러한 섭취가능한 제품은 바람직하게는 비-제한적으로 인간 음식물로 의도된 제품, 동물 사료 (애완동물)용으로 의도된 제품 또는 약학적 조성물로 의도된 제품이다. 인간 음식물로 의도된 제품의 예로는 비-제한적으로 스낵, 사탕, 식물성 물질 및 필수 영양분을 공급할 수 있는 (또는 공급할 수 없는) 식사류 (meals)를 포함할 수 있다. 식물성 물질은 코코아, 코코아 빈, 커피, 커피 빈 및 차잎 또는 분말을 포함한다. 음식물 제품에 대한 비-제한적인 예로는 비네그레트 (vinaigrette), 소스, 마리네이드, 스틱, 영양바, 페스트리, 빵, 카라멜, 조리된 시리얼, 육가공품, 가축 제품 (poultry product), 육류, 가축, 어류, 해양 단백질 소스, 콩, 파스타, 사탕 제품, 짭짤한 스낵 (salted snack), 유제품, 치즈, 요거트, 버터, 마가린, 인스턴트 (ready-to-eat) 시리얼, 조미료 및 소스 및 음료를 포함한다. 특히, 용어 "음료"는, 비-제한적으로 알코올성 및 비-알코올성 인스턴트 음료 (ready-to-drink drink) 및 건조 분말 음료 등의 혼합물 및 농축물을 포함한다. 음료에 대한 비-제한적인 예는 피지 드링크 (fizzy drink), 양조 음료 (brewed drink), 유제품, 마시는 요거트, 우유, 커피용 화이트닝제 (whitening agent), 영양 음료 (nutritional drink)를 포함한다. 동물용으로 의도된 사료에 대한 비-제한적인 예로는, 애완동물용 사료, 특히 개 및 고양이 사료, 설취류 사료, 소 사료, 보바인 사료, 말 사료 및 유사 제품 등이 있다.

[0057] 본 발명의 3번째 목적은 전술한 바와 같은 식 (I)의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0058] 본 방법은 한 단계로 수행되고 원료를 대량 사용할 수 있다는 점에서 유익하다. 이 방법은 수율이 매우 높다 (거의 80%)는 점에서 또한 유익하다.

[0059] 본 발명의 화합물은 산 존재 하에 식 (II)의 사이클로알카논과 식 (III)의 티올산 간의 고리화 반응에 의해 수득된다:



[0060]

[0061] 상기 식에서,

[0062] - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 기이고;

[0063] - R<sub>5</sub>는 수소 원자 또는 포화된 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기이고;

[0064] - R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 함께 사이클로펜틸 기를 형성할 수 있으며;

[0065] - 탄소 원자의 총 개수는 엄격하게 9개를 초과한다.

[0066] 제1 구현예에서, 티올산은 티오글리콜산이다.

[0067] 제2 구현예에서, 티올산은 티오락트산이다.

[0068] 바람직하게는, 사용되는 산은 설펜 파라-톨루엔이다. 보다 더 바람직하게는, 설펜 파라-톨루엔은 반응물에 대해 1 내지 5 몰%로 사용된다. 반응은 특히 사이클로헥산 내에서 약 70°C에서 환류 하에 수행된다.

[0069] 마지막으로, 본 발명은 물질, 조성물 또는 물품의 관능학적 특성을 부여, 수정 또는 보강하기 위한, 입체이성질체 형태 또는 입체이성질체 혼합물의 형태 또는 라세믹 혼합물 형태의 본 발명에 따른 식 (I)의 화합물의 용도에 관한 것이다.

[0070] "관능학적 특성"은 물질, 조성물 또는 물품에 대한 사용자의 관능학적 인지를 수정, 개선 또는 보강할 것으로 보이는 임의의 특성을 의미한다.

[0071] 제1 구현예에서, 식 (I)의 하나 이상의 화합물은 향제로서 단독으로 또는 하나 이상의 다른 향기나는 물질 및/또는 하나 이상의 용매 및/또는 하나 이상의 첨가제와 조합하여 사용된다. 부가적인 향기나는 물질(들), 용매 및 첨가제들은 원하는 효과에 따라 가장 적합한 것을 선택할 수 있는 당해 기술 분야의 당업자들에게 공지되어

있다.

- [0072] 본원에서, 용어 "향 (fragrant)"은 기분을 좋게하는 향기로운 자극적인 관능적인 화합물을 지칭한다.
- [0073] 본 발명에 따른 화합물은 특히 은폐제 (masking agent) 또는 냄새 중화제 (odour neutralising agent)로서 사용할 수 있다. 용어 "은폐제" 또는 "냄새 중화제"는 제품의 조성물에 첨가되는 하나 이상의 분자에 의해 생기는 나쁜 냄새를 줄이거나 또는 없애는 것을 의미한다.
- [0074] 제2 구현예에서, 일반식 (I)의 하나 이상의 화합물은 향료 화합물로서 단독으로 또는 하나 이상의 다른 향료 물질 및/또는 하나 이상의 용매 및/또는 하나 이상의 첨가제와 조합하여 사용된다.
- [0075] 부가적인 향제 (aromatising agent), 용매 및 첨가제들은 원하는 효과에 따라 더 적합한 것을 선택할 수 있는 당해 기술 분야의 당업자들에게 공지되어 있다. 사용 용매는 식품 및 음료에서 본 발명에 따른 화합물의 정확한 정량 첨가 (dosing)뿐 아니라 식품 및 음료에서 본 발명에 따른 화합물의 균일한 배분 달성을 용이하게 한다. 적합한 용매는 물, 글리콜 프로필렌, 글리세롤, 에탄올 및 트리아세틴과 같은 친수성 용매 또는 식물성 오일과 같은 소수성 용매, 예를 들어, 팜유, 대두유, 유채유, 해바라기유, 땅콩유, 중쇄 트리글리세라이드 (medium chain triglyceride, MCT)일 수 있다. 중쇄 트리글리세라이드는 탄소 원자 6-12개를 포함하는 지방족의 지방산-계 트리글리세라이드이다.
- [0076] 향료는, 본 발명의 임의의 화합물을 사용해 임의의 액체 또는 고체, 인간 또는 동물 식품, 특히 음료, 유제품, 아이스크림뿐 아니라 향담배 (flavouring tobacco) 용도에 향을 가미하는 것을 의미한다.
- [0077] 특히, 본 발명에 따른 화합물은 개별적으로 또는 미각 및 감각적 인지를 변형시키는 맛-조절 화합물 (taste-modulating compound)과 조합하여 사용될 수 있다. 임의 경우에, 이러한 맛-조절 화합물의 특이성은 맛과 인지 가능한 향 특성이 없다 (맛 및 향기가 없음)는 것이다. 이러한 아로마 변형 화합물은 합성 기원 또는 천연 기원의 것일 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0078] 아래 실시예들은 본 발명의 화합물을 제조하기 위한 구체적인 방법뿐 아니라 실시예에 제시된 각각의 화합물의 후각적/아로마틱 프로파일을 예시한다. 이들 실시예는 예시 목적으로만 제공되는 것일 뿐 본 발명의 전체 범위를 제한하는 것으로 포함되어서는 안된다.

[0079] **실시예 1: 7,7-다이메틸-1-옥사-4-티아스포로[4.5]데칸-2-온의 제조**

[0080] 3,3-다이메틸사이클로헥산은 (제조 방법은 예를 들어, 특허 출원 WO 2010043522에 기술됨)을 1.1 당량의 티오글리콜산 및 4배 부피의 사이클로헥산에 투입하였다. 주변 온도에서, 설피온 파라-톨루엔 0.05 당량을 첨가하였다. 반응 매질을 환류하면서 생성되는 물은 공비 증류에 의해 제거하였다. 반응이 끝나면, 반응 매질을 중탄산나트륨 포화 수용액에 부었다. 유기 상을 최대 중성 pH 물로 행구었다. 황산마그네슘에서 건조시키고, 여과 및 농축한 다음 조산물을 감압 증류하였다: 0.26 torr에서 비등점 89°C.

[0081] 후각적 특성: 과일, 복숭아, 라즈베리 향.

[0082] 수득된 7,7-다이메틸-1-옥사-4-티아스포로[4.5]데칸-2-온은 하기와 같은 스펙트럼 특징을 나타낸다:

[0083] <sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3,73 (s, 1H), 3.72 (s, 1H), 2.10 - 1.90 (m, 2H), 1.85 - 1.58 (m, 4H), 1.46 - 1.29 (m, 1H), 1.34 - 1.16 (m, 1H), 1.04 (s, 3H), 0.97 (s, 3H).

[0084] <sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 172.34, 92.16, 51.31, 39.82, 37.74, 32.23, 31.11, 28.37, 19.90.

[0085] SM [EI<sup>+</sup>] (m/z) (%): 200 (M<sup>+</sup>, 9), 127(100), 109(55), 83(25), 69(34), 56(10), 55(35), 46(12), 43(26), 41(25), 39(10).

[0086] IR (pure, cm<sup>-1</sup>): 2946m, 1765s, 1455w, 1215m, 1144m, 1060m, 1025m, 993m, 954m, 914w, 811w, 797w, 607w.

[0087] **실시예 2: 8-에틸-1-옥사-4-티아스포로[4.5]데칸-2-온의 제조**

[0088] 3,3-다이메틸사이클로헥산은 대신 4-에틸사이클로헥산은을 사용해, 실시예 1에 기술된 프로토콜에 따라 8-에틸-1-옥사-4-티아스포로[4.5]데칸-2-온을 제조하였다. 54:46 비율의 2종의 부분입체이성질체 형태로 수득된 조산물

을 감압 증류하였다: 비등점은 0.18 torr에서 98°C임.

- [0089] 후각적 특성: 이국적인 과일, 망고, 구아바, 파파야.
- [0090] 수득된 8-에틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온은 하기와 같은 스펙트럼 특징을 나타낸다:
- [0091] 주 이성질체 (54%):
- [0092]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.62 (s, 2H), 2.21-2.06 (m, 1H), 2.05-1.88 (m, 2H), 1.80-1.60 (m, 3H), 1.40-1.23 (m, 1H), 1.26-1.04 (m, 4H), 0.81 (td,  $J = 7.2$  Hz, 3H).
- [0093]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 172.24, 94.34, 38.70, 37.43, 31.69, 39.34, 11.57.
- [0094] **SM** [ $\text{EI}^+$ ] ( $m/z$ ) (%): 200 (M+, 10), 127 (100), 109 (37), 67 (33), 55(41), 46(12), 43 (13), 41 (22).
- [0095] 소수 이성질체 (46%):
- [0096]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.69 (s, 2H), 2.21-2.06 (m, 1H), 2.05-1.88 (m, 2H), 1.80-1.60 (m, 3H), 1.40-1.23 (m, 1H), 1.26-1.04 (m, 4H), 0.81 (td,  $J = 7.2$  Hz, 3H).
- [0097]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 172.26, 91.48, 39.49, 37.17, 32.25, 29.12, 28.69, 11.47.
- [0098] **SM** [ $e/m$  (%): 200 (M+, 10), 129(10), 127 (100), 109 (35), 67 (33), 55(42), 46(12), 43 (14), 41 (23).
- [0099] **IR** (pure,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2926m, 1767s, 1442w, 1197m, 1139m, 1041m, 966m, 915w, 892w, 854w, 796w.
- [0100] **실시예 3: 8-에틸-3-메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온의 제조**
- [0101] 3,3-다이메틸사이클로헥사논 대신 4-에틸사이클로헥사논을, 티오글리콜산 대신 티오락트산 (1,3 당량)을, 사이클로헥산 대신 톨루엔을 사용해, 실시예 1에 기술된 프로토콜에 따라 8-에틸-3-메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온을 제조하였다. 42:58 비율의 2종의 부분입체이성질체 형태로 수득된 조산물을 감압 증류하였다: 비등점은 0.4 mbar에서 88°C임.
- [0102] 후각적 특성: 복숭아, 푸른색 채소 (green), 토마토 잎
- [0103] 수득된 8-에틸-3-메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온은 하기와 같은 스펙트럼 특징을 나타낸다:
- [0104] 주 이성질체 (58%):
- [0105]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.99 (q,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 2.28 - 2.09 (m, 1H), 2.09 - 1.61 (m, 5H), 1.57 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.52 - 0.95 (m, 5H), 0.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H).
- [0106]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 175.19, 91.63, 40.90, 39.61, 38.96, 37.52, 29.78, 29.15, 28.71, 18.40, 11.60.
- [0107] **SM** [ $\text{EI}^+$ ] ( $m/z$ ) (%): 210 (M+, 0.3), 195 (100), 137 (24), 109 (34), 101 (998), 93 (10), 91 (14), 81 (11), 79 (15), 76 (15), 67 (16), 43 (64), 41 (16).
- [0108] 소수 이성질체 (42%):
- [0109]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.99 (q,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 2.28 - 2.09 (m, 1H), 2.09 - 1.61 (m, 5H), 1.58 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.52 - 0.95 (m, 5H), 0.87 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H).
- [0110]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 175.25, 88.74, 41.43, 40.27, 39.74, 37.28, 29.23, 29.06, 28.76, 18.54, 11.50.
- [0111] **SM** [ $\text{EI}^+$ ] ( $m/z$ ) (%): 214 [ $\text{M}^+$ ] (6), 127 (100), 109 (19), 67 (12), 60 (20), 55 (23), 41 (15).

- [0112] IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1039m, 1209m, 1447s, 1761s, 2928m.
- [0113] **실시예 4: 8,8-다이메틸-1-옥사-4-티아스포로[4.5]데칸-2-온의 제조**
- [0114] 3,3-다이메틸사이클로헥사논 대신 4,4-다이메틸사이클로헥사논을 사용해, 실시예 1에 기술된 프로토콜에 따라 8,8-다이메틸-1-옥사-4-티아스포로[4.5]데칸-2-온을 제조하였다. 조산물을 감압 증류하였다: 이의 비등점은 0.39 torr에서 92°C임.
- [0115] 후각적 특성: 과일, 녹색 채소, 이국적인 과일
- [0116] 수득된 8,8-다이메틸-1-옥사-4-티아스포로[4.5]데칸-2-온은 하기와 같은 스펙트럼 특징을 나타낸다:
- [0117]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.71 (s, 2H), 2.19-2.01 (m, 2H), 1.98-1.80 (m, 2H), 1.63-1.30 (m, 4H), 0.94 (2s, 6H).
- [0118]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 172.35, 93.19, 36.05, 35.74, 31.95, 29.11.
- [0119] **SM** [ $\text{EI}^+$ ] ( $m/z$ ) (%): 200 ( $\text{M}^+$ , 12), 127(100), 109 (35), 71(15), 67 (16), 55(33), 46 (15), 43(24), 41 (24), 39(10).
- [0120] IR (pure,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950m, 1767s, 1444w, 1232m, 1215m, 1156m, 1045s, 1001m, 972m, 877m, 791w, 585w.
- [0121] **실시예 5: 8-프로필-1-옥사-4-티아스포로[4.5]데칸-2-온의 제조**
- [0122] 3,3-다이메틸사이클로헥사논 대신 4-프로필사이클로헥사논을 사용해, 실시예 1에 기술된 프로토콜에 따라 8-프로필-1-옥사-4-티아스포로[4.5]데칸-2-온을 제조하였다. 46:54 비율의 부분입체이성질체 2가지 형태로 수득된 조산물을 감압 증류하였다: 이의 비등점은 0.2 torr에서 106-110°C임.
- [0123] 후각적 특성: 복숭아, 살구, 주시 (juicy), 과육 (pulp).
- [0124] 수득된 8-프로필-1-옥사-4-티아스포로[4.5]데칸-2-온은 하기와 같은 스펙트럼 특징을 나타낸다:
- [0125] 주 이성질체 (54%):
- [0126]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.74 (s, 2H), 2.22-2.16 (m, 1H), 2.05-1.95 (m, 2H), 1.85-1.64 (m, 3H), 1.40-1.11 (m, 7H), 0.89-0.84 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H).
- [0127]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 172.38, 94.50, 38.79, 38.27, 31.78, 29.73, 20.12, 14.27.
- [0128] **SM** [ $\text{EI}^+$ ] ( $m/z$ ) (%): 214 ( $\text{M}^+$ , 7), 142(10), 141(100), 81(43), 67(20), 55(28), 46(10), 43(10), 41(18).
- [0129] 소수 이성질체 (46%):
- [0130]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.68 (s, 2H), 2.22-2.16 (m, 1H), 2.05-1.95 (m, 2H), 1.85-1.64 (m, 3H), 1.40-1.11 (m, 7H), 0.89-0.84 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H).
- [0131]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 172.38, 91.65, 39.58, 38.24, 32.24, 29.50, 20.00, 14.27.
- [0132] **MS** [ $e/m$  (%): 214 ( $\text{M}^+$ , 9), 141(100), 81(39), 67(19), 55(22), 41(15).
- [0133] IR (pure,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2926m, 1768s, 1443w, 1223m, 1193m, 1137w, 1043m, 969m, 912w, 842w, 796w, 589w.
- [0134] **실시예 6: 3-메틸-8-프로필-1-옥사-4-티아스포로[4.5]데칸-2-온의 제조**
- [0135] 3,3-다이메틸사이클로헥사논 대신 4-프로필사이클로헥사논을, 티오글리콜산 대신 티오락트산 (1,3 당량)을, 사이클로헥산 대신 톨루엔을 사용해, 실시예 1에 기술된 프로토콜에 따라, 3-메틸-8-프로필-1-옥사-4-티아스포로[4.5]데칸-2-온을 제조하였다. 44:56 비율의 부분입체이성질체 2가지 형태로 수득된 조산물을 감압 증류하였다: 이의 비등점은 0.4 mbar에서 95°C임.

- [0136] 후각적 특성: 복숭아, 과일, 녹색 채소.
- [0137] 수득된 3-메틸-8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온은 하기와 같은 스펙트럼 특징을 나타낸다:
- [0138] 주 이성질체 (56%):
- [0139]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.98 (q,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 2.26 - 1.61 (m, 6H), 1.56 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.51 - 0.95 (m, 7H), 0.87 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H).
- [0140]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 175.12, 91.56, 41.39, 40.86, 39.60, 38.95, 38.25, 35.48, 30.12, 20.11, 18.38, 14.26.
- [0141]  $\text{SM} [\text{EI}^+]$  ( $m/z$ ) (%): 228 [ $\text{M}^+$ ] (3), 142 (10), 141 (100), 81 (20), 67 (10)
- [0142] 소수 이성질체 (44%):
- [0143]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 4.06 (q,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 2.26 - 1.61 (m, 6H), 1.57 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.51 - 0.95 (m, 7H), 0.86 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H).
- [0144]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 175.18, 88.68, 41.39, 40.24, 39.73, 38.30, 35.22, 29.56, 29.40, 19.99, 18.52, 14.26.
- [0145]  $\text{SM} [\text{EI}^+]$  ( $m/z$ ) (%): 228 [ $\text{M}^+$ ] (3), 142 (10), 141 (100), 81 (20), 67 (10), 60 (13)
- [0146] IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1036m, 1224m, 1443m, 1755s, 1926m.
- [0147] **실시예 7: 스피로[4.5]데칸-8-온의 옥사티올라논의 제조**
- [0148] 3,3-다이메틸사이클로헥사논 대신 스피로[4.5]데칸-8-온을 사용해, 실시예 1에 기술된 프로토콜에 따라 스피로[4.5]데칸-8-온의 옥사티올라논을 제조하였다. 조산물을 사이클로헥산에서 재결정화하였다.
- [0149] 후각적 특성: 복숭아, 벨벳티 (velvety), 녹색 채소, 바닐라 향.
- [0150] 수득된 스피로[4.5]데칸-8-온의 옥사티올라논은 하기와 같은 스펙트럼 특징을 나타낸다:
- [0151]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (ppm) 3.74 (s, 2H), 2.16-2.07 (m, 2H), 1.97-1.88 (m, 2H), 1.69-1.59 (m, 6H), 1.54-1.43 (m, 6H).
- [0152]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 172.42, 93.38, 41.20, 37.02, 34.68, 32.00, 24.45, 24.39.
- [0153]  $\text{SM} [\text{EI}^+]$  ( $m/z$ ) (%): 226 ( $\text{M}^+$ , 6), 154(11), 153(100), 135(10), 67(14), 55(15).
- [0154] IR (pure,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2943m, 1771s, 1443m, 1267m, 1221s, 1209s, 1131m, 1041s, 978m, 933m, 900w, 838m, 794m, 608w.
- [0155] **실시예 8: 7,7,9-트리메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온의 제조**
- [0156] 3,3-다이메틸사이클로헥사논 대신 3,5,5-트리메틸사이클로헥사논을 사용해, 실시예 1에 기술된 프로토콜에 따라, 7,7,9-트리메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온을 제조하였다. 74:26 비율의 부분입체이성질체 2가지 형태로 수득된 조산물을 감압 증류하였다: 이의 비등점은 0.04 torr에서 87°C임.
- [0157] 후각적 특성: 복숭아, 우디, 캠퍼, 녹색 채소.
- [0158] 수득된 7,7,9-트리메틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온은 하기와 같은 스펙트럼 특징을 나타낸다:
- [0159] 주 이성질체 (74%):
- [0160]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.73 (s, 2H), 2.19-2.06 (m, 1H), 2.04-1.84 (m, 2H), 1.57-1.25 (m,

3H), 1.06 (s, 3H), 0.97-0.80 (m, 7H).

[0161]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 172.53, 91.83, 51.48, 48.37, 46.93, 33.48, 32.74, 32.18, 26.67, 25.98, 21.89.

[0162]  $\text{SM} [\text{EI}^+]$  ( $m/z$ ) (%): 214 ( $\text{M}^+$ , 7), 142(10), 141(100), 123(14), 83(85), 69(15), 55(25), 46(10), 43(11), 41(22).

[0163] 소수 이성질체 (26%):

[0164]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.65 (s, 2H), 2.19-2.06 (m, 1H), 2.04-1.84 (m, 2H), 1.57-1.25 (m, 3H), 1.04 (s, 3H), 0.97-0.80 (m, 7H).

[0165]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 171.99, 93.57, 49.67, 47.62, 47.15, 33.56, 32.46, 32.29, 26.59, 26.38, 21.64.

[0166]  $\text{SM} [\text{EI}^+]$  ( $m/z$ ) (%): 214 ( $\text{M}^+$ , 5), 142(11), 141(100), 123(16), 83(88), 69(16), 55(25), 46(10), 43(13), 41(24), 39(10).

[0167]  $\text{IR}$  (pure,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2951m, 1766s, 1456w, 1210m, 1167m, 1139w, 1022m, 1005m, 958m, 896w, 859w, 798w, 612w.

[0168] **실시예 9: 8-펜틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온의 제조**

[0169] 3,3-다이메틸사이클로헥사논 대신 4-펜틸사이클로헥사논을 사용해, 실시예 1에 기술된 프로토콜에 따라, 8-펜틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온을 제조하였다. 45:55 비율의 부분입체이성질체 2가지 형태로 수득된 조산물을 감압 증류하였다: 이의 비등점은 0.2 torr에서 135°C임.

[0170] 후각적인 특성: 복숭아, 후르티, 허베이셔스 (herbaceous).

[0171] 수득된 8-펜틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온은 하기와 같은 스펙트럼 특징을 나타낸다:

[0172] 주 이성질체 (55%):

[0173]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.67 (s, 2H), 2.21-2.14 (m, 1H), 2.06-1.90 (m, 2H), 1.84-1.64 (m, 3H), 1.40-1.11 (m, 11H), 0.88-0.83 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H).

[0174]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 172.32, 94.45, 38.79, 35.94, 35.76, 32.02, 31.99, 29.76, 22.60, 14.06.

[0175]  $\text{SM} [\text{EI}^+]$  ( $m/z$ ) (%): 242 ( $\text{M}^+$ , 4), 170(12), 169(100), 95(24), 81(24), 67(12), 55(24), 43(12), 41(23).

[0176] 소수 이성질체 (45%):

[0177]  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.73 (s, 2H), 2.21-2.14 (m, 1H), 2.06-1.90 (m, 2H), 1.84-1.64 (m, 3H), 1.40-1.11 (m, 11H), 0.88-0.83 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H).

[0178]  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 172.32, 91.61, 39.58, 35.97, 35.49, 32.31, 31.75, 29.53, 26.58, 22.62, 14.27.

[0179]  $\text{SM} [e/m]$  (%): 242 ( $\text{M}^+$ , 4), 170(12), 169(100), 95(21), 81(21), 67(12), 55(25), 43(13), 41(23).

[0180]  $\text{IR}$  (pure,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2922m, 2853m, 1769s, 1443w, 1209m, 1184m, 1133w, 1041m, 982m, 901w, 796w.

[0181] **실시예 10: 샴푸 베이스에 (0.6% 비율로) 사용되는 실시예 2, 5 또는 7에서 수득한 유도체를 포함하는 향수 조성물**

[0182] 아래 표에 따라 제조되는 로즈 매치 (rose match)에 하기를 첨가하였다:

- [0183] - 8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온 (화합물 16025-37, 실시예 5, Match B)
- [0184] - 8-에틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온 (화합물 16025-43, 실시예 2, Match C)
- [0185] - 스피로[4.5]데칸-8-온의 옥사티올라논 (화합물 16025-56, 실시예 7, Match D)

**표 1**

성분	A	B	C	D
시트로넬롤 (CITRONELLOL)	300	300	300	300
게라니올 (GERANIOL)	150	150	150	150
페닐에틸 알코올	150	150	150	150
페녹시에틸 이소부티레이트	80	80	80	80
다이페닐 옥사이드	80	80	80	80
네롤 (NERO)L	75	75	75	75
이소아밀 아세테이트 10% DPG	25	25	25	25
게라늄 ESS (GERANIUM ESS)	20	20	20	20
로즈 옥사이드 (ROSE OXIDE)	20	20	20	20
시트랄 (CITRAL)	15	15	15	15
옥사사이클로헥사데칸-2-온	15	15	15	15
MAGNOLAN™	7	7	7	7
다마세논 (DAMASCENONE) 10% DPG	7	7	7	7
FRUCTONE™	5	5	5	5
라즈베리 케톤	5	5	5	5
메틸 페닐에틸 에테르 10% DPG	5	5	5	5
옥산 50% TEC	3	3	3	3
다이메틸 설페이트	3	3	3	3
바닐린 (VANILLINE)	1	1	1	1
다이프로필렌 글리콜 (DIPROPYLENE GLYCOL) - DPG	34	29	29	29
화합물 16025-37	-	5	-	-
화합물 16025-43	-	-	5	-
화합물 16025-56	-	-	-	5
	1000	1000	1000	1000

[0187] 매치 A에 화합물 16025-37을 5부 첨가하여, 매치의 후르티-로즈 효과 (fruity-rose effect)를 우아하게 부스팅 하여, 꽃잎, 천연 효과를 부여하고, 또한 화합물 16025-43을 동일한 비율로 첨가하여 나무 및 복숭아 효과를 더 강화하여, 더 풍부하고 화려한 로즈를 부여하였다. 화합물 16026-56을 첨가하여 전체 녹색 채소 노트에 "단단한" 특성을 부여하였다. 이 매치는 앞의 2가지 경우 보다 덜 로지 (rosy)하였으며, 과일향이 더 강하고, 자몽향이었으며, 매치 A보다 여전히 파워가 더 강하였다.

[0188] 이들 2가지 경우에서, 본 발명에 따른 분자를 첨가하여, 향수 조성물의 전체 매치와 잘 블렌딩되는 강한 그린 노트를 부여하였다.

**실시예 11: 세탁 유연제 베이스에 (1% 비율로) 사용되는 실시예 2, 5 또는 7에서 수득되는 유도체를 포함하는 향수 조성물**

[0190] 아래 표에 따라 제조한 과일향-구르메 (fruity-gourmet) 매치 (매치 A)에 하기를 첨가하였다:

- [0191] - 8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온 (화합물 16025-37, 실시예 5, 매치 B)
- [0192] - 8-에틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온 (화합물 16025-43, 실시예 2, 매치 C)
- [0193] - 스피로[4.5]데칸-8-온의 옥사티올라논 (화합물 16025-56, 실시예 7, 매치 D)

**표 2**

성분	A	B	C	D
핵실신나믹 알데하이드	125	125	125	125
메틸 다이하이드로 자스모네이트	80	80	80	80
에틸 바닐린	75	75	75	75

ISO E	45	45	45	45
핵실 살리실레이트	45	45	45	45
4 tBu 사이클로핵실 아세테이트	40	40	40	40
하바놀라이드	40	40	40	40
바닐린	38	38	38	38
베르달 아세테이트	35	35	35	35
2 tBu 사이클로핵실 아세테이트 50% DPG	30	30	30	30
로사픽스 (ROSAFIX)	25	25	25	25
테트라하이드롤리나롤	25	25	25	25
아니스 알데하이드	25	25	25	25
FLOROL™	25	25	25	25
페녹시에틸 이소부티레이트	25	25	25	25
오렌지 테르펜	25	25	25	25
게라니올	23	23	23	23
γ-운데카락톤	23	23	23	23
페닐에틸 알코올	18	18	18	18
에틸 메틸 페닐 글리시데이트	17	17	17	17
γ-노나락톤	17	17	17	17
에틸 말톨	14	14	14	14
SILVIAL™ 10% DPG	14	14	14	14
α-이소메틸 이오논	12	12	12	12
게라닐 아세테이트 10% DPG	12	12	12	12
리날릴 아세테이트	10	10	10	10
1-(2,3-다이메틸-바이사이클로[2.2.1]헵트-2-일)-에타논 1% DPG	9	9	9	9
쿠마린	7	7	7	7
CIS-3-핵센일 살리실레이트	7	7	7	7
벤질 아세테이트	6	6	6	6
메틸 안트라닐레이트	6	6	6	6
프람비논 (FRAMBINONE)	6	6	6	6
DMBC 부티레이트	6	6	6	6
에틸 신나메이트	6	6	6	6
MADERAL™	5	5	5	5
다마세논 10% DPG	5	5	5	5
LIFFAROME™ 10% DPG	5	5	5	5
에틸 메틸발레레이트 10% DPG	4	4	4	4
δ-다마스콘 (DELTA DAMASCONE)	4	4	4	4
헬리오트로핀 (HELIOTROPINE)	4	4	4	4
사이클로갈바네이트™10% DPG	4	4	4	4
패츨리 (PATCHOULY) EO	2	2	2	2
6-[2,4,4-트리메틸-사이클로펜틸리덴]-헥사날 1% DPG	2	2	2	2
ORCANOX™	2	2	2	2
화합물 16025-37	-	3	-	-
화합물 16025-43	-	-	3	-
화합물 16025-56	-	-	-	3
다이프로필렌 글리콜 - DPG	50	47	47	47
	1000	1000	1000	1000

[0195] 매치 A에 화합물 16025-37을 첨가하면 파워가 더 강해지고 더 자연적인 퓨징 노트 (fusing note)가 부여되는 반면, 화합물 16025-43을 첨가하면 노트가 보다 더 다듬어지면서 더 기분좋은 구르메, 바닐라향이 부여되었다.

[0196] 또한, 화합물 16025-56을 첨가하면 매치가 다듬어졌으며 과일향 노트가 도세지 (dosage)로 약화되었다.

[0197] 실시예 12: 요거트에 (0.08% 비율, 즉 160 ppb) 사용되는 실시예 5에서 수득한 유도체를 포함하는 향료 조성물

표 3

[0198] 성분	A	B
아세틸 메틸 카르비놀 50% PG	2	2
스트로베리 푸라논 30% PG	3	3
프로피온산	12.5	12.5
부티르산	15	15
부틸 알코올	15.5	15.5
$\gamma$ -데카락톤	17.5	17.5
C02 아세트산	20	20
에틸 아세테이트	20	20
리날롤	25	25
C05 메틸 2 부티르산	25	25
APRICOT B.P.L.	48.5	48.5
글리콜 프로필렌	796	794.5
화합물 16025-37 10% PG	-	2
	1000	1000

[0199] 요거트에 화합물 16025-37을 160 ppb로 첨가하면, 더 실제 같은, 다듬어진 복숭아 과일즙 프로파일의 복숭아향이 부여되었다.

[0200] 실시예 13: 요거트에 (0.02% 비율, 즉 140 ppb로) 사용되는 실시예 5에서 수득한 유도체를 포함하는 향료 조성물

표 4

[0201] 성분	A	B
부티르산	15	15
$\gamma$ -데카락톤	7	7
C02 아세트산	12	12
리날롤	1.5	1.5
C05 부티릭 메틸 2 산	6	6
티아졸 이소프로필 메틸 1% ALC	1	1
부추 에센스 데테르펜 (BUCHU ESSENCE DETERPENE) 1% ALC	1.4	1.4
게라닐 아세테이트	1.5	1.5
$\gamma$ -헥사락톤 S	2.5	2.5
헥실 아세테이트	3	3
벤조익 알데하이드	3	3
$\delta$ -데카락톤	3	3
말톨	3	3
$\gamma$ -도데카락톤 S	3.5	3.5
헥세놀 CIS 3	4.5	4.5
헥센일 CIS 3 아세테이트	9	9
리모넨	9	9
이소아밀 아세테이트	15	15
C02 에틸 알코올	899.1	897.1
화합물 16025-37 10% PG		7
	1000	1000

[0202] 화합물 16025-37을 140 ppb 비율로 첨가하면, 살구 프로파일이 가미되고, 훨씬 자연적인 측면, 살구 과육, 즙, 풍미가 강해졌다. 이러한 살구향 프로파일은 매우 특별하며, 선행 기술 분야의 다른 화합물로는 재현할 수 없다.

[0203] 실시예 14: 후각 검사

- [0204] 일반적으로, 분자의 후각적 파워 (olfactive power)를 고려하여, 냄새의 검출 역치에 대한 휘발성의 비율로, 단위없이 "냄새 값"을 구할 수 있는 것으로 용인된다. 그 값이 높을수록, 대상 분자는 더 강력한 것이다. 냄새 값을 계산하기 위해, 휘발성 물질과 검출 역치를 결정하여야 한다.
- [0205] 본 실험에서, 선행 기술 분야의 참조 분자,  $\gamma$ -운데카라톤에 대한 파워를 (냄새 값을 통해) 결정하기 위해, 본 발명의 분자 2종을 검사하였다. 본 발명에 따른 2종의 검사 분자는 실시예 2 (8-에틸-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온) 및 실시예 5 (8-프로필-1-옥사-4-티아스피로[4.5]데칸-2-온)이다.
- [0206] 먼저, 실시예 2의 분자와 실시예 5의 분자의 20°C에서의 휘발성 수치를 이불리오메트리 (ebulliometry)로 측정하였다. 그 값은 각각  $19.8 \mu\text{g.l}^{-1}$  및  $7.8 \mu\text{g.l}^{-1}$ 이었다.
- [0207] 다음으로, 본 발명에 따른 분자 2종과  $\gamma$ -운데카라톤의 검출 역치를 결정하기 위해, 정신감각 (psychosensory) 실험을 수행하였다.
- [0208] 검출 역치 값은 표준 ISO 13725 및 ISO 13301의 가이드라인에 따라 구성된 다이나믹 후각측정기 (olfactometer)를 사용해 구하였다. 이는, 둘 중 강제 선택 모델 (model of a forced choice)에 따라, 22-57세로 다양한 최소 18명의 패널리스트로 구성된 세트에서 긍정적인 반응을 촉발하기 위한 임계 통계학적 기체 농도 (critical statistical gaseous concentration)에 해당한다. 상기한 선택들 중 한가지는 원료 물질에 포화된 기류의 조절 희석 (controlled dilution of an airflow saturated in raw material)이고, 다른 선택은 중화 기류 (neutral airflow)이다. 세트는 5-8가지 기체 농도에서 이러한 선택을 랜덤 반복하였으며, 따라서 수득한 데이터를 통계학적으로 처리하여 검출 역치를 결정할 수 있다. 이에, 실시예 2 및 실시예 5의 분자의 검출 역치가 결정되었으며, 각각  $0.016 \text{ ng.l}^{-1}$  및  $0.075 \text{ ng.l}^{-1}$ 이었다.
- [0209] 따라서, 측정한 후, 본 발명에 따른 분자의 냄새 값을  $\gamma$ -운데카라톤과 비교 계산할 수 있다.
- [0210] 
$$\text{냄새 값} = \text{휘발성 값} / \text{검출 역치}$$
- [0211] 냄새 값은 실시예 2의 분자의 경우 1222223이고, 실시예 5의 분자의 경우에는 104133이었다. 그러나,  $\gamma$ -운데카라톤의 경우에는 동일한 실험 조건에서 구한 냄새 값은 5473이었다.
- [0212] 결론적으로, 본 발명에 따른 분자 (실시예 2 및 실시예 5)의 냄새 값은  $\gamma$ -운데카라톤보다 매우 명확하게 높았으며, 이는 본 발명에 따른 화합물들이  $\gamma$ -운데카라톤 보다 확실히 강력하다는 것을 의미한다.
- [0213] 아울러, 패널리스트들에 의해 평가된 직접성 (substantivity)은 실시예 2의 분자가 2.59, 실시예 5의 분자가 2.62이었다.