

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-505049

(P2007-505049A)

(43) 公表日 平成19年3月8日(2007.3.8)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
C07C 33/025 (2006.01)	C 07 C 33/025	C S P 4 C 08 3
C11B 9/00 (2006.01)	C 11 B 9/00	C 4 H 00 6
A61K 8/34 (2006.01)	A 61 K 8/34	4 H 05 9
A61Q 13/00 (2006.01)	A 61 Q 13/00	1 O 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-525601 (P2006-525601)	(71) 出願人	501105842 ジボダン エス エー イスラエルニエ、 シュ マン ド ラ パルフェムリー 5番
(86) (22) 出願日	平成16年9月10日 (2004.9.10)	(74) 代理人	100102842 弁理士 喬和 清司
(85) 翻訳文提出日	平成18年5月9日 (2006.5.9)	(72) 発明者	ベルクーシュルツ, カチャ イスラエルニエ-4303、カイザ ーアオグスト、アオフ デア シャンツ 51 (72) 発明者
(86) 國際出願番号	PCT/CH2004/000570		バユグロヴィッツ, イエルジー, アー イスラエルニエ-8053 チュー リッヒ、ヴィーゼルレイアッヒャー-45
(87) 國際公開番号	W02005/026092		
(87) 國際公開日	平成17年3月24日 (2005.3.24)		
(31) 優先権主張番号	0321313.9		
(32) 優先日	平成15年9月12日 (2003.9.12)		
(33) 優先権主張国	英國(GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 4-メチルデカ-4-エン-3-オールおよびフレグラランス組成物

(57) 【要約】

本発明は、4-メチルデカ-4-エン-3-オールおよびそのフレグラランス成分としての使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オール。

【請求項 2】

4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールのフレグランス成分としての使用。

【請求項 3】

4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールを含むフレグランス組成物。

【請求項 4】

4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールを取り入れるステップを含む、フレグランス用品の製造方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オール (4-methyldec-4-en-3-ol)、その製造方法およびそれを含むフレグランス組成物に関する。 20

フレグランス産業において、香りのノート (odour notes) を高めるか、改善する、または新しい香りのノートを与える新規化合物に、コンスタントな需要がある。

古典的な自然の匂いへ回帰する一般的な傾向から、フローラル、フルーティー、グリーンの香りのノートを高める化合物に特に関心が払われている。驚くべきことに、本発明者らは、4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールがこの需要を満たすことを見出した。したがって、本発明は、その一面において、4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールのフレグランスとしての使用に関する。 20

【0002】

4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールは、単独で、または基剤 (base material) と組合させて用いることができる。ここで用いたように、「基剤」には、エッセンシャルオイル、アルコール、アルデヒドおよびケトン、エーテルおよびアセタール、エステルおよびラクトン、大環状分子 (macrocycles) および複素環などの広範な天然産物および近年利用可能な合成分子から選択される全ての既知の着臭剤分子、および／または、例えば、一般的に当該分野で用いられる担体および他の助剤などのフレグランス組成物において着臭剤と従来から併用して用いられる1種または2種以上の成分または賦形剤の混合物が含まれる。 30

【0003】

以下のリストは、本発明の化合物と組み合わせ得る既知の着臭剤分子の例を含む：

エーテル油および抽出物、例えば、ツリーモスマブソリュート、バジル油、海狸香、カスタスルート油、マートル油、オークモスマブソリュート、ゼラニウム油、ジャスミンアブソリュート、パチュリー油、ローズ油、サンダルウッド油、ワームウッド油、ラベンダー油またはイランイラン油など；

アルコール、例えば、シトロネロール、Ebanol (登録商標)、オイゲノール、ファルネソール、グラニオール、Super Muguet (登録商標)、リナロオール、フェニルエチルアルコール、Sandalore (登録商標)、テルピネオールまたはTimberol (登録商標) など。 40

【0004】

アルデヒドおよびケトン、例えば、- アミル桂皮アルデヒド、Georgywood (登録商標)、ヒドロキシシトロネラール、Iso E Super (登録商標)、Isoraldeine (登録商標)、Hedione (登録商標)、マルトール、メチルセドリルケトン、メチルイオノンまたはバニリンなど；

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

エステルおよびラクトン、例えば、ベンジルアセテート、セドリルアセテート、- デカラクトン、Heivetolide (登録商標)、- ウンデカラクトンまたはベチベニルアセテート (Vetivenyl acetate) など。 50

大環状分子、例えば、アンブレットリド、エチレンプラシエートまたはExaltolide(登録商標)など。

複素環、例えば、イソブチルキノリンなど。

【0005】

本発明の化合物は、広範囲のフレグランス利用品(fragrance applications)において、例えば、香水、家庭用品、ランドリー製品、ボディケア製品および化粧品などのファインおよび機能的な香料の任意の分野において用いられ得る。本化合物は、特定の利用品に応じて、また、他の着臭剤成分の性質および分量に応じて、広く異なる量で用いることができる。割合は、典型的には、利用品に対し、0.001~20重量%である。一態様において、4-メチルデカ-4-エン-3-オールは、0.001~0.05重量%の量で、柔軟仕上げ剤に用いることができる。他の態様において、4-メチルデカ-4-エン-3-オールは、ファイン香料に0.1~20重量%、より好ましくは、0.1~5重量%の量で用いられ得る。しかしながら、経験豊かな調香師はまた、より低い濃度もしくはより高い濃度で効果を達成するか、または新規な調合を創出し得るので、これらの数値は、一例としてだけ示されるものである。

【0006】

本発明の化合物は、単に直接的にフレグランス組成物をフレグランス利用品と混合することによって、フレグランス利用品に用いられることができ、また初期の段階で、例えば、ポリマー、カプセル、マイクロカプセルおよびナノカプセル、リポソーム、膜形成剤(film formers)、炭素またはゼオライトなどの吸収剤、環状オリゴ糖およびそれらの混合物などの捕捉材料に捕捉されることができ、また利用品の光や酵素などの外部刺激により、4-メチルデカ-4-エン-3-オールを放出し、次いで、該利用品と混合するように基質と化学的に結合していくてもよい。

【0007】

したがって本発明はさらに、4-メチルデカ-4-エン-3-オールをフレグランス成分として組み込むことを含む、またそれを直接的に利用品に混ぜることにより、もしくは、4-メチルデカ-4-エン-3-オールを含み、次いで従来の技術および方法を用いてフレグランス利用品に混合され得るフレグランス組成物を混ぜることにより、フレグランス利用品を製造する方法を提供する。

【0008】

ここで用いるように、「フレグランス利用品」は、例えば香水およびオードトワレなどのファイン香料、皿洗い機用・表面洗浄機用洗剤などの家庭用品、柔軟材、漂白剤、洗剤などのランドリー製品、シャンプー、シャワー用ジェルなどのボディケア製品、並びに、着臭剤を含む、防臭剤、バニシングクリームなどの化粧品などの任意の製品を意味する。この製品のリストは、一例として示され、何ら限定するものとみなされるものではない。

【0009】

4-メチルデカ-4-エン-3-オールは、例えば、例1に記載した方法に従い、エチルマグネシウムプロマイドの存在下での、2-メチルオクト-2-エナール(2-methyloct-2-enal)のアルキル化によって製造し得る。

【0010】

例1：4-メチルデカ-4-エン-3-オール

ジエチルエーテル(10ml)中、2-メチルオクト-2-エナール(2.7g、19mmol)の溶液を、ジエチルエーテル(7.0ml、21mmol)中、エチルマグネシウムプロマイドの3M溶液を、0~5で窒素下、同溶液(10ml)で希釈したものに、窒素下でゆっくりと添加した。反応混合物を24時間室温で攪拌し、氷冷した2N HCl溶液に注ぎ、MTBE(100ml)で抽出した。有機層を併せて塩水で洗浄し(2×100ml)、乾燥し(MgSO₄)、減圧下で濃縮した。粗生成物(1.8g、収率55%)を、フラッシュクロマトグラフィーにより精製し(シリカゲル；n-ヘキサン/MTBE 4:1)、嗅覚的に純粋なサンプルを得た(B.p.99/10mbar)。

10

20

30

40

【表1】

¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃): δ 0.82 (*t*, *J* = 7.5, 3H), 0.89 (*t*, *J* = 7.0, 3H), 1.22-1.42 (*m*, 6H), 1.53 (*m*, 2H), 1.56 (*s*, 3H), 2.01 (*q*, *J* = 7.2, 2H), 2.73 (*s*, 1H), 3.85 (*t*, *J* = 6.8, 1H), 5.34 (*t*, *J* = 7.2, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, in CDCl₃): δ 9.9 (*q*), 10.7 (*q*), 13.8 (*q*), 22.4 (*t*), 27.3 (*t*), 27.4 (*t*), 29.1 (*t*), 31.4 (*t*), 79.2 (*d*), 126.6 (*d*), 136.7 (*s*). IR (neat): λ_{max} 3356, 2959, 2929, 2873, 2858, 1458, 1335, 1099, 1002, 963 cm⁻¹.

香りの記載：フローラル、ロージー、ファッティー、フレッシュ、メタリック、グリー 10
ン。

【0 0 1 1】

例2：石鹼用フレグランス組成物

【表2】
成分

	重量部
アグルメクス (Agrumex)	15
4-tブチルシクロヘキシリアセテート	50
カルビトール	302
p-クレゾール	12
DPG中ダマセノン1%	15
DPG中ダマスコンデルタ 1%	20
エチルマルトール	2
フルクトン	10
ヘリオトロピン	10
ヒドロキシシトロネラル	20
4-(p-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン	5
イオノンベータ	300
Iso E Super	50
リリアール	20
リナロオール	40
メチルイオノン	500
ネオフォリオン (Neofolion)	10
TEC 中ノナジエナール 10%	2
サンデラ (Sandela)	50
テルペノイルアセテート	20
p-トルルアルデヒド	2
バニリン	5
ベンジルアセテート	20
4-メチルデカ-4-エン-3-オール	20
	1500

4 - メチルデカ - 4 - エン - 3 - オールによって、この組成物は、グリーンな自然な感じを与え、より丸みのある、より豊かな、よりクリーミー、そしてフルーティーな匂いになる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/CH2004/000570									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C33/03 C11B9/00											
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C C11B											
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 086 945 A (L. GIVAUDAN & CIE SOCIETE ANONYME) 31 August 1983 (1983-08-31) claims 1-19</td> <td style="padding: 2px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 045 453 A (L. GIVAUDAN & CIE SOCIETE ANONYME) 10 February 1982 (1982-02-10) claims 1-21</td> <td style="padding: 2px;">1-4</td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	EP 0 086 945 A (L. GIVAUDAN & CIE SOCIETE ANONYME) 31 August 1983 (1983-08-31) claims 1-19	1-4	A	EP 0 045 453 A (L. GIVAUDAN & CIE SOCIETE ANONYME) 10 February 1982 (1982-02-10) claims 1-21	1-4
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	EP 0 086 945 A (L. GIVAUDAN & CIE SOCIETE ANONYME) 31 August 1983 (1983-08-31) claims 1-19	1-4									
A	EP 0 045 453 A (L. GIVAUDAN & CIE SOCIETE ANONYME) 10 February 1982 (1982-02-10) claims 1-21	1-4									
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.									
^a Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed											
Date of the actual completion of the international search 3 February 2005		Date of mailing of the international search report 11/02/2005									
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kleidernigg, O									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/CH2004/000570

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0086945	A	31-08-1983	DE EP JP JP JP US	3360016 D1 0086945 A1 1772833 C 4065814 B 58128332 A 4572795 A	17-01-1985 31-08-1983 14-07-1993 21-10-1992 30-07-1983 25-02-1986
EP 0045453	A	10-02-1982	BR CA DE EP ES US US JP JP JP	8104839 A 1177094 A1 3162292 D1 0045453 A1 8203811 A1 4482762 A 4585662 A 1680166 C 3046455 B 57058636 A	13-04-1982 30-10-1984 22-03-1984 10-02-1982 16-07-1982 13-11-1984 29-04-1986 13-07-1992 16-07-1991 08-04-1982

フロントページの続き

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

(72)発明者 ボダン , ジョシアンヌ

フランス共和国 エフ - 7 4 1 0 0 アンヌマッス、リュー エール . ノダン 6

F ターム(参考) 4C083 AC091 BB41 CC01 EE03

4H006 AA01 AA03 AB14 FC74 FE11

4H059 BA12 BB03 DA09 EA36