

(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2017-530126

(P2017-530126A)

(43) 公表日 平成29年10月12日(2017.10.12)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------------|-------------|-------------|
| C07D 309/10 (2006.01) | C07D 309/10 | CSP 4C062 |
| A61Q 13/00 (2006.01) | A61Q 13/00 | 101 4C076 |
| A61K 8/49 (2006.01) | A61K 8/49 | 4C083 |
| A61Q 19/10 (2006.01) | A61Q 19/10 | 4H003 |
| A61Q 19/00 (2006.01) | A61Q 19/00 | 4H059 |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2017-516116 (P2017-516116) | (71) 出願人 | 508020155 |
| (86) (22) 出願日 | 平成27年9月25日 (2015.9.25) | | ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成29年4月25日 (2017.4.25) | | ア |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2015/072083 | | BASF SE |
| (87) 国際公開番号 | W02016/046360 | | ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ |
| (87) 国際公開日 | 平成28年3月31日 (2016.3.31) | | イヒスハーフェン・アム・ライン カール |
| (31) 優先権主張番号 | 14186627.7 | | -ボッシュ-シュトラッセ 38 |
| (32) 優先日 | 平成26年9月26日 (2014.9.26) | | Carl-Bosch-Strasse |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | 38, 67056 Ludwigsha |
| | | | fen am Rhein, Germa |
| | | | ny |
| | | (74) 代理人 | 100091096 |
| | | | 弁理士 平木 祐輔 |
| | | (74) 代理人 | 100118773 |
| | | | 弁理士 藤田 節 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 異性体として純粋な又は高度に異性体濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル) アセテートの使用

(57) 【要約】

本発明は、香料化合物としての、異性体として純粋な又は高度に異性体濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチル-テトラヒドロピラン-4-イル)アセテートの使用に関する。本発明は、さらに、異性体として純粋な又は高度に異性体濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチル-テトラヒドロピラン-4-イル)アセテートを生産するための方法、及び前記方法を使用して得ることができる製品に関する。本発明は、さらに、異性体として純粋な又は高度に異性体濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチル-テトラヒドロピラン-4-イル)アセテートを含むフレグランス又は香料組成物、製品に芳香又はフレーバーを与える且つ/又は製品のそれを強化するための方法、及び異性体として純粋な又は高度に異性体濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチル-テトラヒドロピラン-4-イル)アセテートを含む香り付け又はフレーバー付けされた製品に関する。

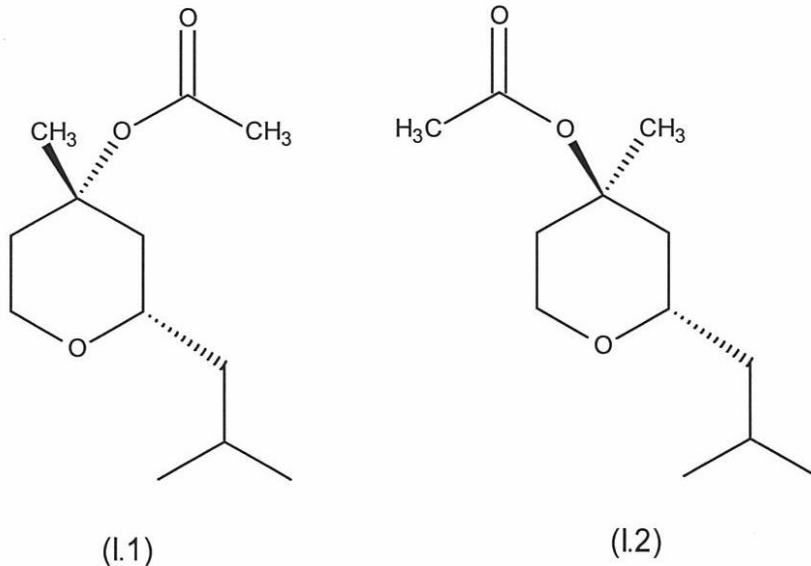
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物

【化1】



10

20

の、香料化合物としての使用であって、異性体混合物を使用する場合、

cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲、又は

30

cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である使用。

【請求項2】

香料、洗剤及び洗浄剤、化粧品組成物、ボディケア組成物、衛生用品、口腔及び歯科衛生用製品、香りディスペンサー及びフレグランスから選択される組成物中での、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

フローラル、木質又はシトラス様香の香りを生み出すための、異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物の、請求項1又は2に記載の使用。

40

【請求項4】

ジャスミン様香、レザー様香又は強いフルーツ様香の香りを生み出すための、異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量

50

に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物の、請求項1又は2に記載の使用。

【請求項5】

式(1.1)の化合物を、立体異性体として純粋な形態で、又は(2S,4S)-及び(2R,4R)-異性体混合物として使用する、請求項1~4のいずれか一項に記載の使用。

【請求項6】

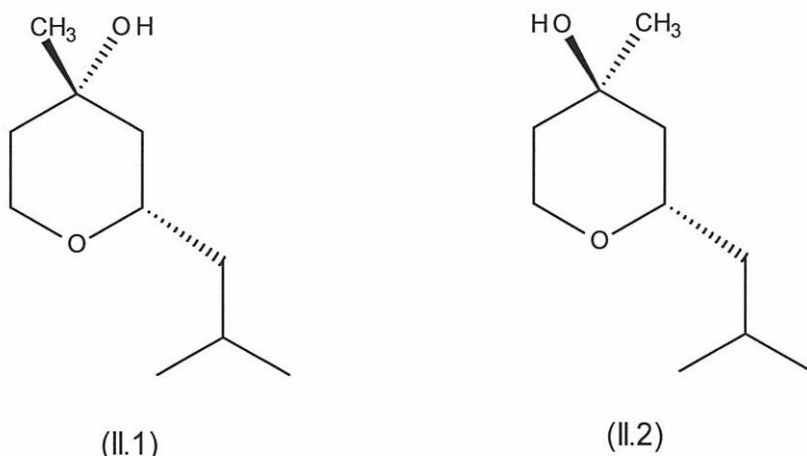
式(1.2)の化合物を、立体異性体として純粋な形態で、又は(2S,4R)-及び(2R,4S)-異性体混合物として使用する、請求項1~5のいずれか一項に記載の使用。

【請求項7】

異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又は(1.1)及び(1.2)の全重量に対する異性体混合物中の(1.1)の重量分率又は(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である(1.1)及び(1.2)の異性体混合物を製造するための方法であって、

i) cis-2-(2-メチルプロピル)-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(II.1)とtrans-2-(2-メチルプロピル)-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(II.2)の異性体混合物

【化2】



を式 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ (式中、XはCl、Br又は $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}$ である)の化合物と反応させ、

ii) 場合により、ステップi)で得られた反応混合物を分離にかけて、異性体として純粋な(1.1)若しくは異性体として純粋な(1.2)又は(1.1)及び(1.2)の異性体混合物を含む少なくとも1つの画分を生成させ、(1.1)及び(1.2)の全重量に対する異性体混合物中の(1.1)の重量分率又は(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である方法。

【請求項8】

異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲であるcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物。

【請求項9】

異性体として純粋な式(1.1)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート

(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲であるcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物。

【請求項10】

a)異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、或いはcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲であるcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物、

b)場合により、化合物(1.1)及び(1.2)とは異なる少なくとも1種の異なる香料化合物、並びに

c)場合により少なくとも1種の希釈剤を含み、

但し、組成物が少なくとも1つの成分b)又はc)を含む、フレグランス又は香料物質組成物。

【請求項11】

組成物の全重量に対して0.1~70重量%、好ましくは1~50重量%の重量分率で成分a)を含む、請求項10に記載の組成物。

【請求項12】

アイリス様香、ベルガモット様香、酢酸リナリル様香、木質香又はコショウ/ナツメグ様香で製品に香気又は風味を付与する且つ/又はそれを強化するための方法であって、製品を、感覚刺激的に有効な量の、異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物と接触させる方法。

【請求項13】

ジャスミン様香、レザー様香又は強いフルーツ様香で製品に香気又は風味を付与する且つ/又はそれを強化するための方法であって、製品を、感覚刺激的に有効な量の、異性体として純粋な式(1.1)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物と接触させる方法。

【請求項14】

感覚刺激的に有効な量の、請求項1~6のいずれか一項に記載の異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物を含む、或いは感覚刺激的に有効な量の、請求項10又は11に記載のフレグランス又は香料物質組成物を含む、香り付けされ又は芳香化された製品。

10

20

30

40

50

【請求項15】

香りディスペンサー及びフレグランス香料、洗剤及び洗浄剤、化粧品組成物、ボディケア組成物、衛生用品、口腔及び歯科衛生用製品、香りディスペンサー、フレグランス、医薬組成物及び作物保護組成物から選択される、請求項14に記載の製品。

【請求項16】

酢酸リナリルを含むフレグランス若しくは香料物質組成物又は酢酸リナリルで芳香化若しくは香り付けされた製品中の酢酸リナリルの部分的又は完全な置き換えのための、異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物の使用。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、香料化合物(aroma chemical)として使用するための、異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートの使用に関する。本発明は、さらに、異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートを製造するための方法及びこの方法によって得ることができる製品に関する。本発明は、さらに、異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートを含むフレグランス(fragrance)又は香味(flavor)組成物、製品の香気又は香味を付与する且つ/又は強化する方法に関し、また、異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートを含む香り付け又は香味付けされた製品にも関する。

20

【背景技術】

【0002】

既存の多数の香料化合物(フレグランス及び香味剤)にも関わらず、極めて多様な用途分野に望まれる多くの特性を満足できるようにするための、新規成分に対する絶え間ない需要が存在する。これらには、まず、感覚刺激特性が含まれる。すなわち、その化合物は、有利な香気を放つ(嗅覚的な)又は味覚的な特性を有していなければならない。しかし、さらに、香料化合物は、追加の有益な二次的特性、例えば効率的な製造方法、他のフレグランスとの相乗効果の結果としてより良好な感覚プロファイルを提供する可能性、特定の応用条件下でのより高い安定性、より高い拡張性、より良好な持久力等も有していなければならない。

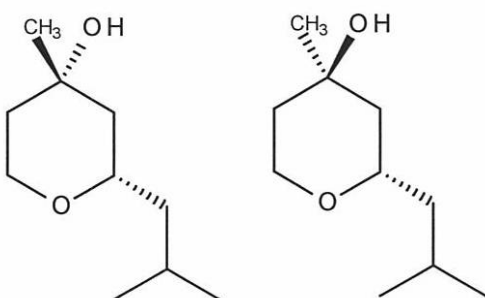
30

【0003】

2-置換4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランは、香料化合物として使用するための公知の有益な化合物である。したがって、例えば2-(2-メチルプロピル)-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランのcis/transジアステレオマー混合物

40

【化1】



50

は、心地良いスズランの香り(scent)によって区別され、例えばフレグランス組成物を生産するための香料化合物として使用するため、特に適している。これらの2-置換4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランの簡単な誘導化によって更なる香料化合物を生産でき、その結果、新規なコスト効率の高い製品が逐次得られた場合、それは望ましい。また、2-置換4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランと組み合わせて、有利な感覚プロファイルを有する化合物も望ましい。

【0004】

EP 0383446 A2は、多数の異なる2,4,4-三置換テトラヒドロピラニルエステルの合成及び嗅覚的特性を記載している。実施例IXは、メタンスルホン酸の存在下での2-イソブチル-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランの無水酢酸でのエステル化による、2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イルアセテートの合成を記載している。反応生成物を分別蒸留にかけているが、得られた留分は、そこに存在する成分に関しても、また、それらの嗅覚的特性に関しても分析がなされていなかった。表示されているNMRスペクトル(図17)は、75:25~80:20の範囲のcis/trans比を提示している。合わせた留分11~17について、バックダン様でフローラルなバラ様の香気プロファイルが記述されている。この文献は、異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートの製造及び特性への言及を含んではいない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【特許文献1】EP 0383446 A2

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、有利な特性を有する新規な香料化合物を提供することである。これらは、特に、心地良い香気を放つ特性を有していなければならない。さらに、それらは、他の香料化合物と一緒に、新規の有利な感覚プロファイルを提供できるものでなければならない。さらに、それらは、効果的に製造し且つ/又は単離することが可能でなければならない。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

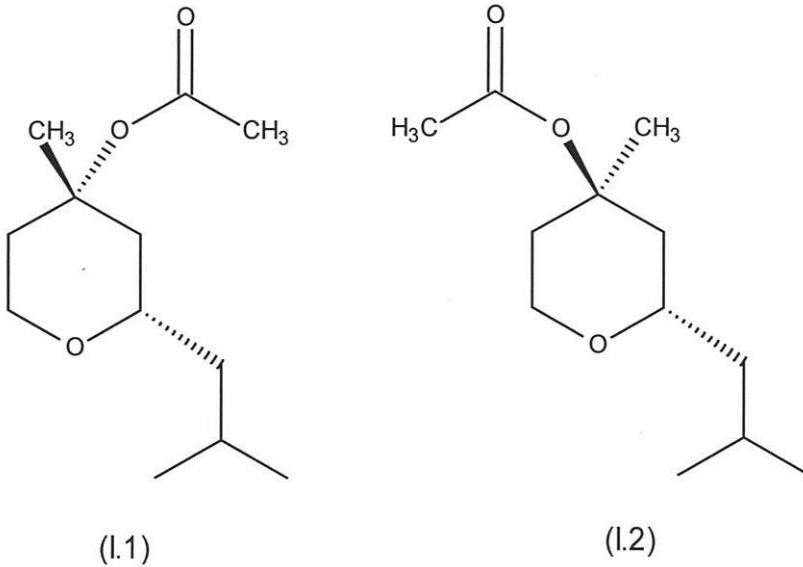
驚くべきことに、この目的は、異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、及び香料化合物としてのその使用によって達成されることがここに分かった。

【0008】

本発明は、異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物

40

【化2】



10

の、香料化合物としての使用であって、
異性体混合物を使用する場合、

cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(I.1)及びtrans-(2-
イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(I.2)の全重量に対するcis-
(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(I.1)の重量分率が90重
量%~100重量%未満の範囲である、又は

cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(I.1)及びtrans-(2-
イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(I.2)の全重量に対するtran
s-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(I.1)の重量分率が90
重量%~100重量%未満の範囲である、
使用を提供する。

20

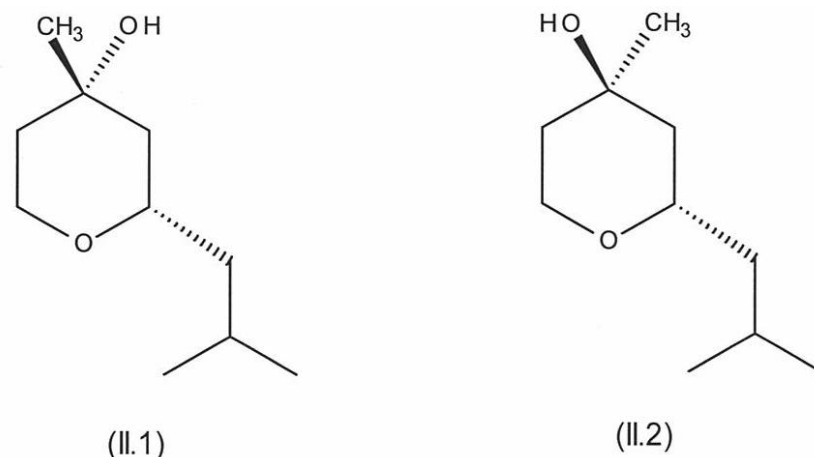
【0009】

本発明は、さらに、異性体として純粋な式(I.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラ
ヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(I.2)のtrans-(2-イソブ
チル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート又は(I.1)及び(I.2)の異性体混合
物を製造するための方法であって、(I.1)及び(I.2)の全重量に対する異性体混合物中の(I
.1)の重量分率又は(I.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲であり、

30

i) cis-2-(2-メチルプロピル)-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(II.1)とtrans-
2-(2-メチルプロピル)-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(II.2)の異性体混合物

【化3】



40

を、式 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ の化合物(式中、XはCl、Br又は $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}$ である)と反応させ、

ii) 場合により、ステップi)で得られた反応混合物を分離にかけて、異性体として純粋な(

50

1.1)若しくは異性体として純粋な(1.2)又は(1.1)及び(1.2)の異性体混合物を含む少なくとも1つの画分を生成させ、(1.1)及び(1.2)の全重量に対するその異性体混合物中の(1.1)の重量分率又は(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である、方法を提供する。

【0010】

本発明は、さらに、異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートを提供する。

【0011】

本発明は、さらに、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物であって、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物を提供する。

10

【0012】

本発明は、さらに、異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートを提供する。

【0013】

本発明は、さらに、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物であって、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物を提供する。

20

【0014】

本発明は、さらに、

a)異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又は、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である、或いはcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物、

30

b)場合により、化合物(1.1)及び(1.2)とは異なる少なくとも1種の更なる香料化合物、並びに

40

c)場合により少なくとも1種の希釈剤

を含み、但し、少なくとも1つの成分b)又はc)を含む、フレグランス又は香味剤化合物を提供する。

【0015】

本発明は、さらに、新鮮なフローラル香、特にアイリス様香、シトラス香、特にベルガモット様香、例えば、酢酸リナリル若しくは酢酸エチルリナリル香、木質香又はコショウ/ナツメグ様香で製品に香気又は香味を付与し且つ/又はそれを置き換え且つ/又はそれを強化する方法であって、前記製品を、感覚刺激的に有効な量の、異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブ

50

チル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物と接触させる、方法を提供する。

【0016】

本発明は、さらに、ジャスミン様香、レザー様香又は強いフルーツ様香で製品に香気又はフレーバーを付与する且つ/又はそれを強化する方法であって、前記製品を、感覚刺激的に有効な量の、異性体として純粋な式(1.1)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物と接触させる、方法を提供する。

10

【0017】

本発明は、さらに、感覚刺激的に有効な量の、異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート又は異性体として高度に濃縮された(1.1)若しくは異性体として高度に濃縮された(1.2)を含む、或いは、感覚刺激的に有効な量の、上記及び以下に定義される本発明によるフレグランス又は香味剤組成物を含む、香り付け又は香味付けされた製品を提供する。

20

【0018】

本発明は、さらに、酢酸リナリルを含むフレグランス若しくは香味剤組成物中又は酢酸リナリルで香味付け又は香り付けされた製品中の酢酸リナリルの部分的又は完全な置き換えのための、異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物の使用を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は以下の利点を有する：

- 異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートで、非常に有利な嗅覚的特性を提供する香料化合物として、特にフレグランスとして使用するために、新規な化合物を提供する。異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、及び少なくとも90重量%のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートの重量分率を有する異性体混合物は、フローラル及びシトラス様香、例えばアイリス様香、ベルガモット様香、酢酸リナリル様香(酢酸リナリルは、ラベンダー油及びベルガモット油中の主成分の1つである)、木質香又はコショウ/ナツメグ香などで香りを生み出すのに適している。異性体として純粋な式(1.1)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、及び少なくとも90重量%のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートの重量分率を有する異性体混合物は、ジャスミン様香、レザー様香又は強いフルーツ様香の香りを生み出すのに適している。これらの香気特性は、欧州特許第0383446号による混合物に帰属するものとは大幅に異なる。

30

40

- 異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートは、他の着香剤との相乗効果の結果としての多面的(facet-rich)な感覚プロファイルの提供を可能にする。したがって、例えば異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートを2-置換4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラ

50

ンと組み合わせると、ベルガモット及びフルーツの特徴を有するフローラルな組成物に適した香気プロファイルが得られる。異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートと酢酸リナリルの組合せについては、同様に非常に多面的な香気プロファイルをもたらす。

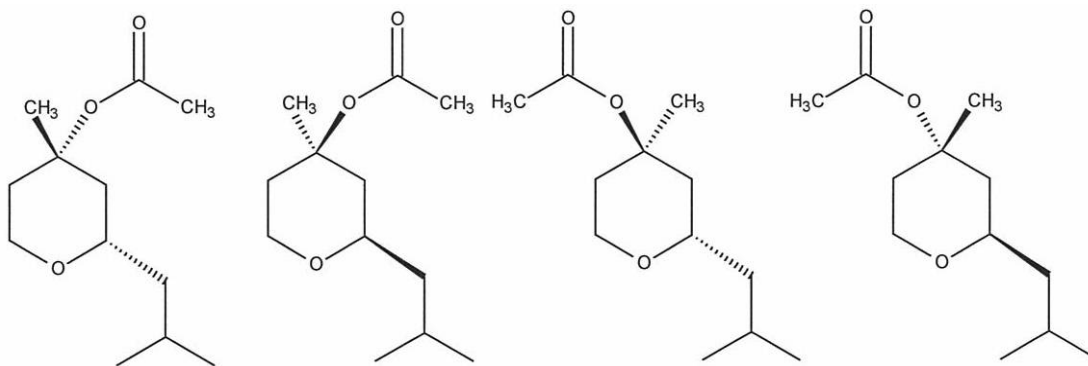
- 異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートの製造は、容易に、2-イソブチル-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランの製造に組み込むことができる。この製造は、例えば2-イソブチル-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランから出発して、エステル化、続くエステル化生成物の分別蒸留によって実施される。

【0020】

以下でより詳細に記述されない限り、

cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)という用語は、これらの化合物のすべての純粋な形態のエナンチオマー、それらの化合物のエナンチオマーの光学的に活性な混合物を指し、また、光学的に不活性なcis-(1.1)及びtrans-(1.2)のラセミ化合物も指す。化合物(1.1)又は(1.2)のcis-及びtrans-ジアステレオマーに関する以下の記述のいずれにおいても、各場合においてエナンチオマー形態の1つのみを示す。2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートの異性体を、単に例示の目的で、以下に再度示す：

【化4】



(2S,4S)-(1.1)

(2R,4R)-(1.1)

(2S,4R)-(1.2)

(2R,4S)-(1.2)

【0021】

式(1.1)の化合物は、立体異性体として純粋な形態で、又は(2S,4S)-及び(2R,4R)-異性体混合物として使用することができる。

【0022】

式(1.2)の化合物は、立体異性体として純粋な形態で、又は(2S,4R)-及び(2R,4S)-異性体混合物として使用することができる。

【0023】

特定の実施形態では、光学的に不活性なラセミ化合物は、本発明に従って使用される。

【0024】

以下において、cis-2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物を、「異性体として高度に濃縮されたcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート」又は「異性体として高度に濃縮された(1.1)」と称する。

10

20

30

40

50

【0025】

以下において、異性体として純粋なcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)は、純粋なcis異性体を指すために使用される用語である。異性体として純粋なcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロ-ピラン-4-イル)アセテート(1.1)は、trans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロ-ピラン-4-イル)アセテート(1.2)を含まない(すなわち、0重量%)。この関連で、「異性体として純粋な」という用語は、cis/trans異性だけを指し、鏡像異性は指さない。

【0026】

以下において、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物を、「異性体として高度に濃縮されたtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート」又は「異性体として高度に濃縮された(1.2)」と称する。

【0027】

以下において、異性体として純粋なtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)は、純粋なtrans異性体を指すために使用される用語である。異性体として純粋なtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロ-ピラン-4-イル)アセテート(1.2)は、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロ-ピラン-4-イル)アセテート(1.1)を含まない(すなわち、0重量%)。この関連で、「異性体として純粋な」という用語は、cis/trans異性だけを指し、鏡像異性は指さない。

【0028】

異性体として高度に濃縮された(1.1)は、90~99.999重量%、特に好ましくは92~99.99重量%、特に95~99.9重量%の、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率を有することが好ましい。

【0029】

異性体として高度に濃縮された(1.2)は、90~99.999重量%、特に好ましくは92~99.99重量%、特に95~99.9重量%の、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の重量分率を有することが好ましい。

【0030】

本発明の関連において、感覚刺激的に有効な量は、目的通りに適用したら、使用者又は消費者に対して香りの印象をもたらす量を意味すると理解されたい。異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮された(1.1)を使用した場合、これは、具体的にはアイリス、ベルガモット油又は酢酸リナリルの心地良い香気の影響である。異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮された(1.2)を使用した場合、それは、具体的にはジャスミンの心地良い香気の影響である。

【0031】

異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮された(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートの製造

異性体として純粋な又は異性体として濃縮された(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートの製造は、一般式(11)の2-イソプロピル-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランのエステル化を含むことが好ましい。2-イソプロピル-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(11)の対応する一般式(1)の酢酸エステルへの変換は、以下のスキーム。

10

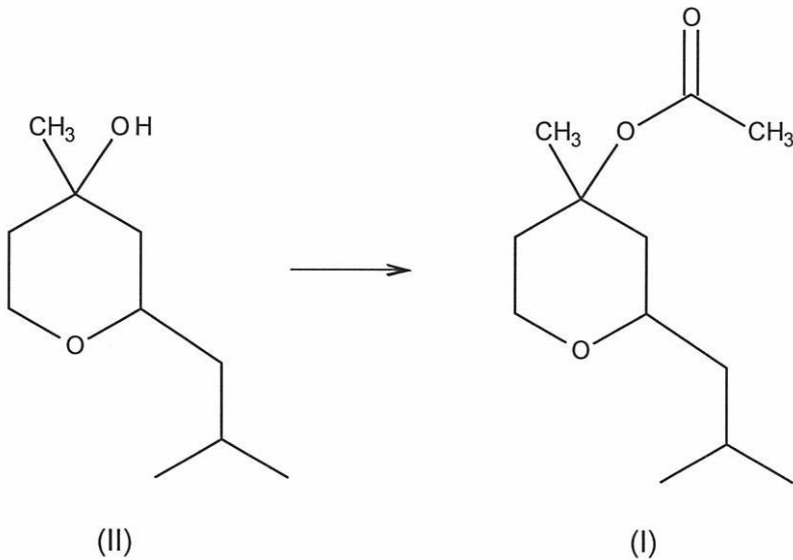
20

30

40

50

【化5】



10

に従って、当業者に公知の慣用的な方法で行うことができる。

【0032】

エステル化反応の間、使用されるアルコール成分(II)の配置(configuration)は通常変化しない。第1の実施形態において、異性体として純粋な又は異性体として濃縮された(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートを製造するためには、したがって、異性体として純粋なアルコール成分(II)、又は所望の異性体がすでに十分高度に濃縮されているアルコール成分(II)から出発することが可能である。第2の実施形態では、所望の異性体がまだ十分には濃縮されていない異性体混合物をエステル化のために使用し、次いで、所望の異性体が十分に濃縮されている画分を、エステル化生成物から単離する。

20

【0033】

したがって、本発明は、異性体として純粋な(1.1)若しくは異性体として純粋な(1.2)又は異性体として高度に濃縮された(1.1)若しくは異性体として高度に濃縮された(1.2)の製造のための方法であって、

30

i) *cis*-2-(2-メチルプロピル)-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(II.1)と *trans*-2-(2-メチルプロピル)-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(II.2)の異性体混合物を、式 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ の化合物(式中、XはCl、Br又は $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}$ である)と反応させ、

ii) 場合により、ステップi)で得られた反応混合物を分離にかけて、異性体として純粋な(1.1)若しくは異性体として純粋な(1.2)又は異性体として高度に濃縮された(1.1)若しくは異性体として高度に濃縮された(1.2)を含む少なくとも1つの画分を得る方法をさらに提供する。

【0034】

例えばイソプレノールとプレナールの反応、続く水素化による2-イソプロピル-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(II)の製造のための方法は当業者に公知である。適切な方法は、例えばWO2011/147919、WO2011/154330及びWO2010/133473に記載されている。これについて、本明細書では、その全体において参照を行う。

40

【0035】

エステル化のために、一般式(II)の2-イソプロピル-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランを、酢酸又は適切なその誘導体と反応させることができる。適切な誘導体は、例えばその酸ハロゲン化物や酸無水物である。すなわち、化合物(II)を、式 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ の化合物(式中、XはCl、Br又は $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}$ である)と反応させる。

【0036】

エステル化は、エステル化触媒の存在下で行うことが好ましい。使用できるエステル化触媒は、この目的に慣用的な触媒、例えば硫酸及びリン酸などの鉱酸;メタンスルホン酸

50

及びp-トルエンスルホン酸などの有機スルホン酸；両性触媒、特にチタン、スズ(IV)又はジルコニウム化合物、例えばテトラアルコキシチタン、例えばテトラブトキシチタン及び酸化スズ(IV)である。エステル化触媒は、通常、酸成分(又は無水物)及びアルコール成分の合計に対して0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲である効果的な量で使用する。

【0037】

エステル化は、一般に、周囲圧又は減圧若しくは加圧にて行うことができる。エステル化は、周囲圧又は減圧にて実施することが好ましい。

【0038】

エステル化は、添加される溶媒の非存在下か、又は有機溶媒の存在下で実施することができる。エステル化を溶媒の存在下で実施する場合、それは、反応条件下で不活性な有機溶媒であることが好ましい。これらには、例えば、脂肪族炭化水素、ハロゲン化脂肪族炭化水素、芳香族及び置換芳香族炭化水素又はエーテルが含まれる。溶媒は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、リグロイン、石油エーテル、シクロヘキサン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジブチルエーテル、THF、ジオキサン及びそれらの混合物から選択されることが好ましい。

10

【0039】

エステル化は、通常、0~200℃、好ましくは10~150℃の範囲の温度で実施される。

【0040】

エステル化は、不活性ガスの非存在下又は存在下で行うことができる。一般に、不活性ガスは、上記の反応条件下で、出発原料、試薬若しくはその反応に関与する溶媒又は得られる生成物とのいかなる反応にも至らないガスを意味するものと理解すべきである。これらには、例えば窒素又はアルゴンが含まれる。

20

【0041】

特定の実施形態では、異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又は異性体として高度に濃縮された(1.1)若しくは異性体として高度に濃縮された(1.2)を製造するために、(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート合成の反応混合物を、分離にかけて、異性体として純粋なcis-(1.1)若しくは異性体として純粋なtrans-(1.2)を単離する画分、又はcis異性体又はtrans異性体が豊富な画分を得る。

30

【0042】

(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートの製造のための慣用的な上記方法は、約80:20~20:80の範囲のcis/trans比を有する反応生成物をもたらす。したがって、(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート合成の反応混合物も、通常、約80:20~20:80の範囲のcis/trans比を有する。2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イルアセテートを製造するために、もちろん、原則として、所望の任意のcis/trans比で2-イソプロピル-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランを使用することができる。これらは、例えば2-イソプロピル-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランの合成又はそれらの後処理による技術的に利用可能な流れであることができる。

40

【0043】

異性体として純粋な(1.1)若しくは異性体として純粋な(1.2)又は異性体として高度に濃縮された(1.1)若しくは異性体として高度に濃縮された(1.2)を含む画分の単離(=ステップii))は、分別蒸留によって行うことが好ましい。

【0044】

蒸留による分離のための適切な装置は、泡鐘、篩プレート、篩トレイ、配列充填物、不規則充填物(dumped packing)、弁、側部取り出し口(side take-off)等を備え得るトレイ塔などの蒸留塔、蒸発器、例えば薄膜蒸発器、流下膜式蒸発器、強制循環蒸発器、Sambay蒸発器等及びそれらの組合せを含む。

50

【0045】

蒸留塔は、好ましくは、分離トレイ、配列充填物、例えばシートメタル又は織布充填物、例えばSulzer Mellapak(登録商標)、Sulzer BX、Montz B1若しくはMontz A3又はKuhni Rombopak、又は不規則充填物の不規則ベッド、例えばDixonリング、ラシヒリング、大流量リング若しくはラシヒスーパーリングから選択される分離効果の高い内容物を有することができる。100~750m²/m³、特に250~500m²/m³の比表面積を有する配列充填物、好ましくはシートメタル又は織布充填物は特に有用であることが証明されている。それらは、低い圧力損失と併せて高い分離効率を可能にする。

【0046】

異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートの使用

上記方法は、異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートの提供を可能にする。

【0047】

本発明によって使用される式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートは、90~100重量%、好ましくは90~99.999重量%、特に好ましくは92~99.99重量%、特に95~99.9重量%の、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率を有する。

【0048】

本発明によって使用される式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートは、90~100重量%、好ましくは90~99.999重量%、特に92~99.99重量%、特に95~99.9重量%の、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の重量分率を有する。

【0049】

好ましい実施形態は、アイリス様香、ベルガモット様香、酢酸リナリル様香、木質香又はコショウ/ナツメグ様香の香りを生み出すための異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮された(1.1)の使用である。

【0050】

更なる好ましい実施形態は、ジャスミン様香、レザー様香又は強いフルーツ様香の香りを生み出すための異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮された(1.2)の使用である。

【0051】

更なる好ましい実施形態は、酢酸リナリルを含むフレグランス若しくはフレーバー組成物、又は酢酸リナリルでフレーバー付け又は香り付けされた製品中の酢酸リナリルの部分的な又は完全な置き換えのための異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮された(1.1)の使用である。

【0052】

他の香料化合物:

本発明の好ましい実施形態では、本発明による、又は本発明によって使用される異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートを、化合物(1.1)及び(1.2)と異なる少なくとも1種の更なる香料化合物と一緒に使用する。化合物(1.1)及び(1.2)と異なる香料化合物は着香剤であることが好ましい。次いで、本発明による着香剤組成物は、例えば1、2、3、4、5、6、7、8種以上の更なる着香剤を含む。

【0053】

更なるフレーバー及び具体的な着香剤は、例えば、自費出版されているS. Arctander,

10

20

30

40

50

Perfume and Flavor Chemicals, Vol. I and II, Montclair, N. J., 1969、又はK.Bauer, D. Garbe and H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 4th. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001にみることができる。

【 0 0 5 4 】

具体的には、以下のものを挙げる事ができる：

精油、コンクリート、アブソリュート、樹脂、レジノイド、バルサム、チンキなどの天然原料からの抽出物、例えば、

アンバーgrisチンキ、アミリス油、アンジェリカ種子油、アンジェリカ根油、アニス油、パレリアン油、パジル油、フロウソウアブソリュート、ベイ油、ヨモギ油、ベンゾイン樹脂、ベルガモット油、ミツロウアブソリュート、樺タール油、苦扁桃油、セイバリー油、ブッコ葉油(buchu leaf oil)、カブレウバ油、カデ油、カラムス油(calmus oil)、ショウノウ油、カナンガ油、カルダモン油、カスカリラ油、カシヤ油、カシヤアブソリュート、カストリウムアブソリュート、セダーリーフ油、セダーウッド油、ゴジアオイ油(cistus oil)、シトロネラ油、レモン油、コパイバルサム、コパイバルサム油、コリアンダー油、コスタス根油、クミン油、サイプレス油、ダバナ油、ディルウィード油、ディル種子油、オーデブローアブソリュート、オークモスアブソリュート、エレミ油、タラゴン油、ユーカリシトリオドラ油、ユーカリ油、フェネル油、松葉油、ガルバナム油、ガルバナム樹脂、ゼラニウム油、グレープフルーツ油、グアヤクウッド油、ガージャンバルサム、ガージャンバルサム油、ヘリクリサムアブソリュート、ヘリクリサム油、ジンジャー油、アイリス根アブソリュート、アイリス根油、ジャスミンアブソリュート、カラムス油、カモミール油ブルー、ローマンカモミール油、ニンジン種子油、カスカリラ油、松葉油、スペアミント油、キャラウェイ油、ラダナム油、ラバダナムアブソリュート、ラダナム樹脂、ラバンディンアブソリュート、ラバンディン油、ラベンダーアブソリュート、ラベンダー油、レモングラス油、ラビジ油、蒸留ライム油、圧搾ライム油、リナロール油、リトシークベバ油、ローレルリーフ油、メース油、マジョラム油、マンダリン油、マッソイアパーク油(massoa bark oil)、ミモザアブソリュート、ムスク種子油(musk seed oil)、ムスクチンキ(musk tincture)、サルビアセージ油、ナツメグ油、ミルラアブソリュート、ミルラ油、ミルテ油(myrtle oil)、クローブリーフ油、クローブフラワー油、ネロリ油、オリバナムアブソリュート、オリバナム油、オボバナックス油、オレンジブロッサムアブソリュート、オレンジ油、オリガナム油、パルマローザ油、パチヨリ油、エゴマ油、ベルバルサム油、パセリ葉油、パセリ種子油、プチグレン油、ペパーミント油、コショウ油、ピメント油、パイン油、ペニローヤル油、ローズアブソリュート、ローズウッド油、ローズ油、ローズマリー油、ダルマチアンセージ油、スパニッシュセージ油、ビャクダン油、セロリ種子油、スパイクラベンダー油、スターアニス油、スチラクス油、タゲテス油、ファーニードル油、ティーツリー油、テレピン油、タイム油、トルーバルサム、トンカアブソリュート、チュベローズアブソリュート、バニラ抽出物、バイオレットリーフアブソリュート、パーベナ油、ベチベル油、ジュニパーベリー油、ワインリース油、ワームウッド油、ウインターグリーン油、イランイラン油、ヒソップ油、シベットアブソリュート、シナモンリーフ油、シナモンパーク油及びその画分又はそれから単離された構成要素など；

炭化水素の群からの個々のフレグランス、例えば3-カレン、アルファ-ピネン、ベータ-ピネン、アルファ-テルピネン、ガンマ-テルピネン、p-シメン、ピサボレン、カンフェン、カリオフィレン、セドレン、ファルネセン、リモネン、ロンギホレン、ミルセン、オシメン、パレンセン、(E,Z)-1,3,5-ウンデカトリエン、スチレン、ジフェニルメタンなど；脂肪族アルコール、例えばヘキサノール、オクタノール、3-オクタノール、2,6-ジメチルヘプタノール、2-メチル-2-ヘプタノール、2-メチル-2-オクタノール、(E)-2-ヘキセノール、(E)-及び(Z)-3-ヘキセノール、1-オクテン-3-オール、3,4,5,6,6-ペンタメチル-3/4-ヘプテン-2-オールと3,5,6,6-テトラメチル-4-メチレンヘプタン-2-オールの混合物、(E,Z)-2,6-ノナジエノール、3,7-ジメチル-7-メトキシオクタン-2-オール、9-デセノール、10-ウンデセノール、4-メチル-3-デセン-5-オールなど；

10

20

30

40

50

脂肪族アルデヒド及びそのアセタール、例えばヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール、ウンデカナール、ドデカナール、トリデカナール、2-メチルオクタナール、2-メチルノナナール、(E)-2-ヘキセナール、(Z)-4-ヘプテナール、2,6-ジメチル-5-ヘプテナール、10-ウンデセナール、(E)-4-デセナール、2-ドデセナール、2,6,10-トリメチル-9-ウンデセナール、2,6,10-トリメチル-5,9-ウンデカジエナール、ヘプタナールジエチルアセタール、1,1-ジメトキシ-2,2,5-トリメチル-4-ヘキセン、シトロネリルオキシアセトアルデヒド、(E/Z)-1-(1-メトキシプロボキシ)-ヘキサ-3-エンなど；脂肪族ケトン及びそのオキシム、例えば2-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、5-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノンオキシム、2,4,4,7-テトラメチル-6-オクテン-3-オン、6-メチル-5-ヘプテン-2-オンなど；

10

脂肪族硫黄含有化合物、例えば3-メチルチオヘキサノール、3-メチルチオヘキシルアセテート、3-メルカプトヘキサノール、3-メルカプトヘキシルアセテート、3-メルカプトヘキシルブチレート、3-アセチルチオヘキシルアセテート、1-メンテン-8-チオールなど；

脂肪族ニトリル、例えば2-ノネンニトリル；2-ウンデセンニトリル、2-トリデセンニトリル、3,12-トリデカジエンニトリル、3,7-ジメチル-2,6-オクタジエンニトリル、3,7-ジメチル-6-オクテンニトリルなど；

脂肪族カルボン酸のエステル、例えば(E)-及び(Z)-3-ヘキセニルホルメート、アセト酢酸エチル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、3,5,5-トリメチルヘキシルアセテート、3-メチル-2-ブテニルアセテート、(E)-2-ヘキセニルアセテート、(E)-及び(Z)-3-ヘキセニルアセテート、酢酸オクチル、酢酸3-オクチル、1-オクテン-3-イルアセテート、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸イソアミル、酪酸ヘキシル、(E)-及び(Z)-3-ヘキセニルイソブチレート、クロトン酸ヘキシル、イソ吉草酸エチル、エチル2-メチルペンタノエート、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸アリル、ヘプタン酸エチル、ヘプタン酸アリル、オクタン酸エチル、エチル(E,Z)-2,4-デカジエノエート、メチル2-オクチネート、メチル2-ノニネート、アリル2-イソアミルオキシアセテート、メチル-3,7-ジメチル-2,6-オクタジエノエート、4-メチル-2-ペンチルクロトネートなど；

20

非環式テルペンアルコール、例えばゲラニオール、ネロール、リナロール、ラバンデュロール、ネロリドール、ファルネソール、テトラヒドロリナロール、2,6-ジメチル-7-オクテン-2-オール、2,6-ジメチルオクタン-2-オール、2-メチル-6-メチレン-7-オクテン-2-オール、2,6-ジメチル-5,7-オクタジエン-2-オール、2,6-ジメチル-3,5-オクタジエン-2-オール、3,7-ジメチル-4,6-オクタジエン-3-オール、3,7-ジメチル-1,5,7-オクタトリエン-3-オール、2,6-ジメチル-2,5,7-オクタトリエン-1-オールなど；並びにそれらのギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、酪酸、イソ吉草酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、クロトン酸、チグリン酸及び3-メチル-2-ブテン酸エステル；

30

非環式テルペンアルデヒド及びケトン、例えばゲラニアル、ネラール、シトロネラル、7-ヒドロキシ-3,7-ジメチルオクタナール、7-メトキシ-3,7-ジメチルオクタナール、2,6,10-トリメチル-9-ウンデセナール、ゲラニルアセトン；並びにゲラニアル、ネラール、7-ヒドロキシ-3,7-ジメチルオクタナールのジメチル-及びジエチルアセタールなど；環状テルペンアルコール、例えばメントール、イソプレゴール、アルファ-テルピネオール、テルピン-4-オール、メンタン-8-オール、メンタン-1-オール、メンタン-7-オール、ボルネオール、イソボルネオール、リナロオール酸化物など；ノポール、セドロール、アンブリノール、ベチペロール、グアヨール、及びそのギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、酪酸、イソ吉草酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、クロトン酸、チグリン酸及び3-メチル-2-ブテン酸エステル；

40

環状テルペンアルデヒド及びケトン、例えばメントン、イソメントン、8-メルカプトメンタン-3-オン、カルボン、ショウノウ、フェンコン、アルファ-イオノン、ベータ-イオノン、アルファ-n-メチルイオノン、ベータ-n-メチルイオノン、アルファ-イソメチルイオノン、ベータ-イソメチルイオノン、アルファ-イロン、アルファ-ダマスコン、ベータ-ダマスコン、ベータ-ダマセノン、デルタ-ダマスコン、ガンマ-ダマスコン、1-(2,4,4-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)-2-ブテン-1-オン、1,3,4,6,7,8a-ヘキサヒドロ-1,1,5

50

,5-テトラメチル-2H-2,4a-メタノナフタレン-8(5H)-オン、2-メチル-4-(2,6,6-トリメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)-2-ブテナール、ヌートカトン、ジヒドロヌートカトン、4,6,8-メガスチグマトリエン-3-オン、アルファ-シネンサール、ベータ-シネンサール、アセチル化されたシダーウッド油(メチルセドリルケトン)など;

環状アルコール、例えば4-tert-ブチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、3-イソカンフィルシクロヘキサノール、2,6,9-トリメチル-Z2,Z5,E9-シクロドデカトリエン-1-オール、2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロ-2H-ピラン-4-オールなど;

シクロ脂肪族アルコール、例えばアルファ-3,3-トリメチルシクロヘキシルメタノール、1-(4-イソプロピルシクロヘキシル)エタノール、2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンタ-1-イル)ブタノール、2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンタ-1-イル)-2-ブテン-1-オール、2-エチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンタ-1-イル)-2-ブテン-1-オール、3-メチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンタ-1-イル)ペンタン-2-オール、3-メチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンタ-1-イル)-4-ペンテン-2-オール、3,3-ジメチル-5-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンタ-1-イル)-4-ペンテン-2-オール、1-(2,2,6-トリメチルシクロヘキシル)ペンタン-3-オール、1-(2,2,6-トリメチルシクロヘキシル)ヘキサン-3-オールなど;

環状及び脂環式エーテル、例えばシネオール、セドリルメチルエーテル、シクロドデシルメチルエーテル、1,1-ジメトキシシクロドデカン、(エトキシメトキシ)シクロドデカン、アルファ-セドレンエポキシド、3a,6,6,9a-テトラメチルドデカヒドロナフト[2,1-b]フラン、3a-エチル-6,6,9a-トリメチルドデカヒドロナフト[2,1-b]フラン、1,5,9-トリメチル-13-オキサビシクロ-[10.1.0]トリデカ-4,8-ジエン、ローズオキシド、2-(2,4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-イル)-5-メチル-5-(1-メチルプロピル)-1,3-ジオキサンなど;

環状及び大環状ケトン、例えば4-tert-ブチルシクロヘキサノン、2,2,5-トリメチル-5-ペンチルシクロペンタノン、2-ヘプチルシクロペンタノン、2-ペンチルシクロペンタノン、2-ヒドロキシ-3-メチル-2-シクロペンテン-1-オン、3-メチル-cis-2-ペンテン-1-イル-2-シクロペンテン-1-オン、3-メチル-2-ペンチル-2-シクロペンテン-1-オン、3-メチル-4-シクロペンタデセノン、3-メチル-5-シクロペンタデセノン、3-メチルシクロペンタデカノン、4-(1-エトキシビニル)-3,3,5,5-テトラメチルシクロヘキサノン、4-tert-ペンチルシクロヘキサノン、5-シクロヘキサデセン-1-オン、6,7-ジヒドロ-1,1,2,3,3-ペンタメチル-4(5H)-インダノン、8-シクロヘキサデセン-1-オン、7-シクロヘキサデセン-1-オン、(7/8)-シクロヘキサデセン-1-オン、9-シクロヘプタデセン-1-オン、シクロペンタデカノン、シクロヘキサデカノンなど;

脂環式アルデヒド、例えば2,4-ジメチル-3-シクロヘキセンカルバルデヒド、2-メチル-4-(2,2,6-トリメチルシクロヘキセン-1-イル)-2-ブテナール、4-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセンカルバルデヒド、4-(4-メチル-3-ペンテン-1-イル)-3-シクロヘキセンカルバルデヒドなど;

脂環式ケトン、例えば1-(3,3-ジメチルシクロヘキシル)-4-ペンテン-1-オン、2,2-ジメチル-1-(2,4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-イル)-1-プロパノン、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、2,3,8,8-テトラメチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ-2-ナフタレニルメチルケトン、メチル2,6,10-トリメチル-2,5,9-シクロドデカトリエニルケトン、tert-ブチル(2,4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-イル)ケトンなど;

環状アルコールのエステル、例えば2-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート、4-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート、2-tert-ペンチルシクロヘキシルアセテート、4-tert-ペンチルシクロヘキシルアセテート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアセテート、デカヒドロ-2-ナフチルアセテート、2-シクロペンチルシクロペンチルクロトネート、3-ペンチルテトラヒドロ-2H-ピラン-4-イルアセテート、デカヒドロ-2,5,5,8a-テトラメチル-2-ナフチルアセテート、4,7-メタノ-3a,4,5,6,7,7a-ヘキサヒドロ-5又は6-インデニルアセテート、4,7-メタノ-3a,4,5,6,7,7a-ヘキサヒドロ-5又は6-インデニルプロピオネート、4,7-メタノ-3a,4,5,6,7,7a-ヘキサヒドロ-5又は6-インデニルイソブチレート、4,7-メタノオ

10

20

30

40

50

クタヒドロ-5又は6-インデニルアセテートなど;

脂環式アルコールのエステル、例えば1-シクロヘキシルエチルクロトネートなど;

脂環式カルボン酸のエステル、例えばアリル3-シクロヘキシルプロピオネート、アリルシクロヘキシルオキシアセテート、cis-及びtrans-メチルジヒドロジャスモネート、cis-及びtrans-メチルジャスモネート、メチル2-ヘキシル-3-オキソシクロペンタンカルボキシレート、エチル2-エチル-6,6-ジメチル-2-シクロヘキセンカルボキシレート、エチル2,3,6,6-テトラメチル-2-シクロヘキセンカルボキシレート、エチル2-メチル-1,3-ジオキサラン-2-アセテートなど;

芳香脂肪族アルコール、例えばベンジルアルコール、1-フェニルエチルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロパノール、2-フェニルプロパノール、2-フェノキシエタノール、2,2-ジメチル-3-フェニルプロパノール、2,2-ジメチル-3-(3-メチルフェニル)プロパノール、1,1-ジメチル-2-フェニルエチルアルコール、1,1-ジメチル-3-フェニルプロパノール、1-エチル-1-メチル-3-フェニルプロパノール、2-メチル-5-フェニルペンタノール、3-メチル-5-フェニルペンタノール、3-フェニル-2-プロペン-1-オール、4-メトキシベンジルアルコール、1-(4-イソプロピルフェニル)エタノールなど;

芳香脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステル、例えば酢酸ベンジル、プロピオン酸ベンジル、イソ酪酸ベンジル、イソ吉草酸ベンジル、2-フェニルエチルアセテート、2-フェニルエチルプロピオネート、2-フェニルエチルイソブチレート、2-フェニルエチルイソバレレート、1-フェニルエチルアセテート、アルファ-トリクロロメチルベンジルアセテート、アルファ,アルファ-ジメチルフェニルエチルアセテート、アルファ,アルファ-ジメチルフェニルエチルブチレート、酢酸シンナミル、2-フェノキシエチルイソブチレート、4-メトキシベンジルアセテートなど;

芳香脂肪族エーテル、例えば2-フェニルエチルメチルエーテル、2-フェニルエチルイソアミルエーテル、2-フェニルエチル1-エトキシエチルエーテル、フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール、フェニルアセトアルデヒドジエチルアセタール、ヒドラトロパルデヒドジメチルアセタール、フェニルアセトアルデヒドグリセロールアセタール、2,4,6-トリメチル-4-フェニル-1,3-ジオキサン、4,4a,5,9b-テトラヒドロインデノ[1,2-d]-m-ジオキシン、4,4a,5,9b-テトラヒドロ-2,4-ジメチルインデノ[1,2-d]-m-ジオキシンなど;

芳香族及び芳香脂肪族アルデヒド、例えばベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、3-フェニルプロパナール、ヒドラトロパルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、4-メチルフェニルアセトアルデヒド、3-(4-エチルフェニル)-2,2-ジメチルプロパナール、2-メチル-3-(4-イソプロピルフェニル)プロパナール、2-メチル-3-(4-tert-ブチルフェニル)プロパナール、2-メチル-3-(4-イソブチルフェニル)プロパナール、3-(4-tert-ブチルフェニル)プロパナール、シンナムアルデヒド、アルファ-ブチルシンナムアルデヒド、アルファ-アミルシンナムアルデヒド、アルファ-ヘキシルシンナムアルデヒド、3-メチル-5-フェニルペンタナール、4-メトキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-3-エトキシベンズアルデヒド、3,4-メチレンジオキシベンズアルデヒド、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド、2-メチル-3-(4-メトキシフェニル)プロパナール、2-メチル-3-(4-メチレンジオキシフェニル)プロパナールなど;

芳香族及び芳香脂肪族ケトン、例えばアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、4-tert-ブチル-2,6-ジメチルアセトフェノン、4-フェニル-2-ブタノン、4-(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン、1-(2-ナフタレニル)エタノン、2-ベンゾフラニルエタノン、(3-メチル-2-ベンゾフラニル)エタノン、ベンゾフェノン、1,1,2,3,3,6-ヘキサメチル-5-インダニルメチルケトン、6-tert-ブチル-1,1-ジメチル-4-インダニルメチルケトン、1-[2,3-ジヒドロ-1,1,2,6-テトラメチル-3-(1-メチルエチル)-1H-5-インデニル]エタノン、5',6',7',8'-テトラヒドロ-3',5',5',6',8',8'-ヘキサメチル-2-アセトナフトンなど;

芳香族及び芳香脂肪族カルボン酸及びそれらのエステル、例えば安息香酸、フェニル酢酸、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ヘキシル、安息香酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、フェニル酢酸エチル、フェニル酢酸ゲラニル、フェニルエチルフェニルアセテ

10

20

30

40

50

ート、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸ベンジル、フェニルエチルシンナメート、ケイ皮酸シンナミル、アリルフェノキシアセテート、サリチル酸メチル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸ヘキシル、サリチル酸シクロヘキシル、cis-3-ヘキセニルサリシレート、サリチル酸ベンジル、フェニルエチルサリシレート、メチル2,4-ジヒドロキシ-3,6-ジメチルベンゾエート、エチル3-フェニルグリシデート、エチル3-メチル-3-フェニルグリシデートなど；

窒素含有芳香族化合物、例えば2,4,6-トリニトロ-1,3-ジメチル-5-tert-ブチルベンゼン、3,5-ジニトロ-2,6-ジメチル-4-tert-ブチルアセトフェノン、シンナモニトリル、3-メチル-5-フェニル-2-ペンテノニトリル、3-メチル-5-フェニルペンタノニトリル、アントラニル酸メチル、メチル-N-メチルアントラニレート、アントラニル酸メチルの7-ヒドロキシ-3,7-ジメチルオクタナール、2-メチル-3-(4-tert-ブチルフェニル)プロパナール又は2,4-ジメチル-3-シクロヘキセンカルバルデヒドとのシッフ塩基、6-イソプロピルキノリン、6-イソブチルキノリン、6-sec-ブチルキノリン、2-(3-フェニルプロピル)ピリジン、インドール、スカトール、2-メトキシ-3-イソプロピルピラジン、2-イソブチル-3-メトキシピラジンなど；

フェノール、フェニルエーテル及びフェニルエステル、例えばエストラゴール、アネトール、オイゲノール、オイゲニルメチルエーテル、イソオイゲノール、イソオイゲニルメチルエーテル、チモール、カルバクロール、ジフェニルエーテル、ベータ-ナフチルメチルエーテル、ベータ-ナフチルエチルエーテル、ベータ-ナフチルイソブチルエーテル、1,4-ジメトキシベンゼン、酢酸オイゲニル、2-メトキシ-4-メチルフェノール、2-エトキシ-5-(1-プロペニル)フェノール、フェニル酢酸p-クレシルなど；

複素環式化合物、例えば2,5-ジメチル-4-ヒドロキシ-2H-フラン-3-オン、2-エチル-4-ヒドロキシ-5-メチル-2H-フラン-3-オン、3-ヒドロキシ-2-メチル-4H-ピラン-4-オン、2-エチル-3-ヒドロキシ-4H-ピラン-4-オンなど；

ラクトン、例えば1,4-オクタノリド、3-メチル-1,4-オクタノリド、1,4-ノナノリド、1,4-デカノリド、8-デセン-1,4-オリド、1,4-ウンデカノリド、1,4-ドデカノリド、1,5-デカノリド、1,5-ドデカノリド、4-メチル-1,4-デカノリド、1,15-ペンタデカノリド、cis-及びtrans-11-ペンタデセン-1,15-オリド、cis-及びtrans-12-ペンタデセン-1,15-オリド、1,16-ヘキサデカノリド、9-ヘキサデセン-1,16-オリド、10-オキサ-1,16-ヘキサデカノリド、11-オキサ-1,16-ヘキサデカノリド、12-オキサ-1,16-ヘキサデカノリド、エチレン1,12-ドデカンジオエート、エチレン1,13-トリデカンジオエート、クマリン、2,3-ジヒドロクマリン、オクタヒドロクマリンなど。

【 0 0 5 5 】

化合物(1.1)及び(1.2)と異なる更なる香料化合物は、好ましくは、2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロ-2H-ピラン-4-オール、酢酸リナリル、7-ヒドロキシ-3,7-ジメチルオクタナール、4-イソプロピルシクロヘキシルメタノール、4-(オクタヒドロ-4,7-メタノ-5H-インデン-5-イリデン)ブタナール、4-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセン-1-カルボキサルデヒド、3-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセン-1-カルボキサルデヒド、2,5,7,7-テトラメチルオクタナール、2-メチル-3-(4-tert-ブチルフェニル)プロパナール、3-(4-tert-ブチルフェニル)プロパナール、リナロール、エチルリナロール、テトラヒドロリナロール及び2-メチル-4-フェニル-2-ブタノール)から選択される。

【 0 0 5 6 】

フレグランス又はフレーバー組成物

本発明は、さらに、

a)異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、或いはcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4

10

20

30

40

50

-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である、cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物、

b)場合により、化合物(1.1)及び(1.2)とは異なる少なくとも1種の異なる香料化合物、並びに

c)場合により少なくとも1種の希釈剤、

を含み、但し、該組成物が少なくとも1つの成分b)又はc)を含む、フレグランス又はフレーバー組成物を提供する。

【0057】

本発明によるフレグランス又はフレーバー組成物は、成分a)を、その組成物の全重量に対して0.1~95重量%、特に好ましくは0.1~90重量%、特に0.1~80重量%の重量分率で含むことが好ましい。

【0058】

本発明によるフレグランス又はフレーバー組成物は、成分a)を、その組成物の全重量に対して0.1~70重量%、より好ましくは1~50重量%の重量分率で含むことがより好ましい。特定の実施形態では、本発明によるフレグランス又はフレーバー組成物は、成分a)を、組成物の全重量に対して2~30重量%、より特別には3~15重量%の重量分率で含む。

【0059】

好ましい実施形態では、本発明によるフレグランス又はフレーバー組成物は、成分a)を唯一の香料化合物として含む。

【0060】

さらに好ましい実施形態では、本発明によるフレグランス又はフレーバー組成物は、化合物(1.1)及び(1.2)とは異なる少なくとも1種の異なる香料化合物b)を含む。

【0061】

適切な異なる香料化合物b)は上記したものである。これについて、本明細書では、その全体において参照を行う。

【0062】

成分a)と成分b)の定量的重量比は、100:1~1:100、特に好ましくは50:1~1:50の範囲であることが好ましい。

【0063】

フレグランス又はフレーバー組成物は、場合により、少なくとも1種の希釈剤c)を含むことができる。適切な希釈剤は、個別的に、又は2種若しくは2種超の希釈剤の混合物として使用することができる。適切な希釈剤は、フレグランス又はフレーバー用の溶媒として慣用的に使用されるものである。

【0064】

フレグランス又はフレーバー組成物は、希釈剤c)として、20、1013ミリパールで液体である少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。

【0065】

成分a)の化合物は、20で少なくとも0.1mg/ml、特に好ましくは少なくとも0.5mg/mlの成分c)中への溶解度を有することが好ましい。存在する場合、成分b)の化合物は、20で少なくとも0.1mg/ml、特に好ましくは少なくとも0.5mg/mlの成分c)中への溶解度を有することが好ましい。

【0066】

成分c)は、好ましくは脂肪族及び脂環式モノアルコール、ポリオール、開鎖脂肪族エーテル、環状エーテル、ポリオールモノ-及びポリエーテル、エステル及びそれらの混合物から選択される。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

適切な脂肪族及び脂環式モノアルコールは、例えばエタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール及びシクロヘキサノールである。

【 0 0 6 8 】

適切なポリオールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール又はグリセロールである。

【 0 0 6 9 】

適切な開鎖脂肪族エーテル及び環状エーテルは、例えばジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン又はモルホリンである。

10

【 0 0 7 0 】

適切なポリオールモノ-及びポリエーテルは、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル又はジエチレングリコールモノエチルエーテルである。

【 0 0 7 1 】

適切なエステルは、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸tert-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、酪酸エチル、乳酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、クエン酸トリエチル、ミリスチン酸イソプロピル、フタル酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のジアルキルエステル、特に1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステル(Hexamoll(登録商標)DINCH、BASF SE)等である。

20

【 0 0 7 2 】

香り付け又はフレーバー付けされた製品

本発明による、且つ本発明によって使用される異性体として純粋な又は異性体として高度に濃縮されたcis-又はtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテートは、一連の製品に混ぜ込むことができ、且つ/又はそうした製品に適用することができる。

30

【 0 0 7 3 】

本発明による着香剤は、香り付けされた物品の生産において使用することができる。本発明による着香剤の、材料特性(そうした製品の慣用的な溶媒中への溶解度及び更なる慣用的な構成要素との適合性など)のような嗅覚的特性並びに毒物学的認容性は、言及された使用目的についてのそれらの具体的な適切性を明確に示す。その肯定的な特性は、本発明によって使用される着香剤及び本発明による着香剤組成物が、香料製品、ボディケア製品、衛生用品、繊維用洗剤、及び固体表面用の洗浄剤において特に好ましく使用されるという事実に基づいている。

【 0 0 7 4 】

香り付けされた物品は、例えば、香料製品、ボディケア製品、衛生用品、繊維用洗剤及び固体表面用の洗浄剤から選択される。本発明による好ましい香り付けされた物品は：香料抽出物、オードパルファン、オードトワレ、オードコロン、オードソリッド、エクストレドパルファム(Extrait Parfum)、液体形態、ゲル様形態又は固体担体に適用される形態のエアーフレッシュナー、エアゾールスプレー、香り付けされた洗浄剤及び油から選択される香料製品；

40

アフターシェーブ、プレシェーブ製品、スブラッシュコロン、固形及び液体せっけん、シャワー用ジェル、シャンプー、シェービング用せっけん、シェービングフォーム、バスオイル、水中油型、油中水型及び水中油中水型の化粧用乳液、例えばスキนครリーム及びローション、フェイスクリーム及びローション、サンスクリーンクリーム及びローション、アフターサンクリーム及びローション、ハンドクリーム及びローション、フットクリーム

50

及びローション、除毛クリーム及びローション、アフターシェーブクリーム及びローション、タンニングクリーム及びローションなど、ヘアケア用品、例えばヘアスプレー、ヘアジェル、ヘアセット用ローション、ヘアコンディショナー、ヘアシャンプー、パーマネント及びセミパーマネント毛髪着色剤、ヘアシェーピング組成物、例えばコールドウェーブ及びヘアスムージング組成物、ヘアトニック、ヘアクリーム及びヘアローションなど、デオドラント(deodorant)及び制汗剤、例えばアンダーアームスプレー、ロールオン、デオドラントスティック、デオドラントクリームなど、装飾化粧品、例えばアイシャドウ、マニキュア液、メイクアップ用品、口紅、マスカラ、練り歯磨き、デンタルフロスなどから選択されるボディケア製品;

キャンドル、ランプオイル、線香、殺虫剤、忌避剤(repellent)、プロペラント、錆落とし剤、香り付けされたフレッシュニングワイプ、脇の下パッド、幼児用おむつ、生理用ナプキン(sanitary towel)、トイレトペーパー、化粧用ワイプ、ポケットティッシュ、食器洗い機用脱臭剤から選択される衛生用品;

香り付けされた酸性、アルカリ性及び中性洗浄剤、例えば床用洗浄剤、窓用洗浄剤、食器洗い用洗浄剤、浴室及びサニタリー洗浄剤、スカーリングミルク(scouring milk)、固体及び液体トイレ洗浄剤、粉末及び泡状カーペット洗浄剤など、例えば家具用艶出し剤、床用ワックス、靴ずみ、消毒剤、表面消毒剤及びサニタリー洗浄剤、ブレーキ洗浄剤、パイプ洗浄剤、水垢除去剤、グリル及びオープン洗浄剤、藻及びコケの除去剤、カビ取り剤、ファサード洗浄剤などのワックス及び艶出し剤から選択される固体表面用の洗浄剤;

液体洗浄剤、粉末洗浄剤、洗濯用前処理剤、例えば漂白剤、ソーキング剤及び染み抜き剤、繊維柔軟剤、洗濯せっけん、洗濯用タブレットから選択される繊維用洗浄剤の中からも選択される。

【0075】

更なる態様によれば、本発明によって使用される着香剤及び本発明による着香剤組成物は、界面活性剤含有の香り付けされた物品において使用するのに適している。これは、ムスク香及び顕著な自然らしさを有する着香剤及び/又は着香剤組成物が、特に界面活性剤含有配合物、例えば洗浄剤(特に食器用洗浄剤及び汎用洗浄剤)などの香り付けのためにしばしば求められるからである。

【0076】

更なる態様によれば、本発明によって使用される着香剤及び本発明による着香剤組成物は、パラのような香気香を有する(a)毛髪又は(b)織物繊維を提供するための薬剤として使用することができる。

【0077】

したがって、本発明によって使用されることになる着香剤及び本発明による着香剤組成物は、界面活性剤含有の香り付けされた物品において使用するのに特に良く適している。

【0078】

香り付けされた物品が以下のもの:

- 汎用洗浄剤、床用洗浄剤、窓用洗浄剤、食器用洗浄剤、浴室及びサニタリー洗浄剤、スカーリングミルク、固体及び液体トイレ洗浄剤、粉末及び泡状カーペット洗浄剤、液体洗浄剤、粉末洗浄剤、洗濯用前処理剤、例えば漂白剤、ソーキング剤及び染み抜き剤、繊維柔軟剤、洗濯せっけん、洗濯用タブレット、消毒剤、表面消毒剤からなる群から特に選択される酸性、アルカリ性及び中性洗浄剤、
- 液体形態、ゲル様形態又は固体担体に適用される形態の、又はエアゾールスプレーとしてのエアフレッシュナー、
- 家具用艶出し剤、床用ワックス及び靴ずみからなる群から特に選択されるワックス又は艶出し剤、或いは、
- シャワー用ジェル及びシャンプー、シェーピング用せっけん、シェーピングフォーム、バスオイル、水中油型、油中水型及び水中油中水型の化粧用乳液、例えばスキンクリーム及びローション、フェイスクリーム及びローション、サンスクリーンクリーム及びローション、アフターサンクリーム及びローション、ハンドクリーム及びローション、フット

10

20

30

40

50

クリーム及びローション、除毛クリーム及びローション、アフターシェーブクリーム及びローション、タンニングクリーム及びローションなど、ヘアケア用品、例えばヘアスプレー、ヘアジェル、ヘアセット用ローション、ヘアコンディショナー、パーマメント及びセミパーマメント毛髪着色剤、ヘアシェーピング組成物、例えばコールドウェーブ及びヘアスミージング組成物、ヘアトニック、ヘアクリーム及びヘアローションなど、デオドラント及び制汗剤、例えばアンダーアームスプレー、ロールオン、デオドラントスティック、デオドラントクリームなど、装飾化粧品からなる群から特に選択されるボディケア組成物の1つであれば好ましい。

【0079】

好ましくは、本発明によって使用される着香剤又は本発明による着香剤組成物と一緒にできる構成要素は、例えば：防腐剤、研磨剤、抗ニキビ剤、皮膚の老化に効く薬剤、抗菌剤、抗脂肪沈着剤、フケ防止剤、抗炎症剤、炎症防止剤、炎症緩和剤、抗微生物剤、酸化防止剤、収斂剤、発汗抑制剤、消毒剤、帯電防止剤、結合剤、緩衝剤、担体材料、キレート剤、細胞刺激剤、清浄剤、ケア剤(care agent)、脱毛剤、表面活性物質、脱臭剤、制汗剤、皮膚軟化剤、乳化剤、酵素、精油、繊維、膜形成剤、固定剤、発泡剤、泡安定剤、発泡防止のための物質、破泡剤、殺菌剤、ゲル化剤、ゲル形成剤、ヘアケア剤、ヘアシェーピング剤、ヘアスミージング剤、水分付与剤、湿潤物質、保湿物質、漂白剤、補強剤、染み抜き剤、光学的増白剤、含浸剤、汚れ忌避剤(soil repellent)、減摩剤、潤滑剤、モイストチャイジングクリーム、軟膏剤、乳白剤、可塑剤、被覆剤、艶出し剤、光沢剤(shine agent)、ポリマー、パウダー、タンパク質、リファッティング剤、ピーリング剤、シリコーン、皮膚鎮静剤、皮膚洗浄剤、スキンケア剤、皮膚治癒剤、皮膚美白剤、皮膚保護剤、皮膚柔軟化剤、冷却剤、皮膚冷却剤、加温剤(warming agent)、皮膚加温剤、安定剤、紫外線吸収剤、紫外線フィルター、洗剤、繊維柔軟剤、懸濁化剤、皮膚タンニング剤、増粘剤、ビタミン、油、ワックス、油脂、リン脂質、飽和脂肪酸、モノ-又はポリ不飽和脂肪酸、アルファ-ヒドロキシ酸、ポリヒドロキシ脂肪酸、液化剤、染料、色保護剤、顔料、防せい剤、香料(aroma)、フレーバリング、着香剤、ポリオール、界面活性剤、電解質、有機溶媒又はシリコーン誘導体である。

【0080】

更なる態様によれば、着香剤は、溶媒で希釈されていないか希釈された液体形態、又は着香剤組成物の形態での香り付けされた物品の生産に使用される。この目的に適した溶媒は、成分c)として上記したものである。これについて、本明細書では、その全体において参照を行う。

【0081】

一実施形態では、この関連において、本発明による香り付けされた物品中に存在する着香剤及び/又は着香剤組成物を、担体上に吸収させることができ、これは、製品中での着香剤又は着香剤組成物の微細な分布及び使用の際の制御放出の両方を確実にする。この種の担体は、例えば軽質硫酸塩(light sulfate)、シリカゲル、ゼオライト、石こう、粘土、粒状粘土、気泡コンクリート等の多孔質無機材料又は木材及びセルロースベースの材料などの有機材料であってよい。

【0082】

本発明によって使用される着香剤及び本発明による着香剤組成物は、マイクロカプセル化形態、噴霧乾燥形態、包接複合体の形態又は押出品の形態であってもよく、この形態で、香り付けされる製品又は物品へ添加することができる。これらの特性は、香りのより標的化された放出に関して、適切な材料でいわゆる「コーティング」によってさらに最適化することができ、その目的では、好ましくは、例えばポリビニルアルコールなどのワックス様の合成物質が使用される。

【0083】

マイクロカプセル化は、例えば、ポリウレタン様物質又は軟質ゼラチンなどでできたカプセル材料の助けを得ていわゆるコアセルベーション法によって行うことができる。噴霧乾燥された香油は、例えば、香油を含む乳液又は分散液を噴霧乾燥することによって作製

10

20

30

40

50

することができ、使用できるその担体物質は、加工デンプン、タンパク質、デキストリン及び植物ガムである。包接複合体は、例えば着香剤組成物及びシクロデキストリン又は尿素誘導体の分散液を適切な溶媒、例えば水に導入することによって製造することができる。押出品は、本発明によって使用される着香剤及び本発明による着香剤組成物を適切なワックス様物質と一緒に溶融させ、場合により、適切な溶媒、例えばイソプロパノール中で、後続する固化を伴って押出すことによって作製することができる。

【0084】

以下の実施例は、限定しようとするものではないが、本発明を例示する助けとなるものである。

【実施例】

10

【0085】

合成：

cis-2-(2-メチルプロピル)-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(II.1)とtrans-2-(2-メチルプロピル)-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(II.2)の異性体混合物のエステル化は、当業者に公知の方法により無水酢酸及び触媒量のメタンスルホン酸と反応させることによって実施した。そうしたプロセスはEP 0383446 A2に記載されている。

【0086】

蒸留：

実験室用パッチカラムにおいて、約71GC面積%のcis-酢酸ピラノール(面積%値はガスクロマトグラフィーによって確認した)、約19GC面積%のtrans-酢酸ピラノール、約6GC面積%の残留溶媒及び約4GC面積%の未反応2-(2-メチルプロピル)-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランを含む酢酸ピラノール合成からの1.4kgの粗生成物を蒸留した。使用した実験室用パッチカラムは、電気加熱可能な1.6Lの蒸留ポイラーからなるものであった。このポイラーには、約20理論段に相当するガラス製の1.4m充填物(Montz A3-1000)を有する43mm幅の精留部分に取り付けられている。カラム上に15で操作される凝縮器がある。凝縮液を、そのカラム上に流下させ、還流分割器により還流ストリームと蒸留液ストリームに分割した。

20

【0087】

分留は、4ミリパールの塔頂圧及び10:1の一定還流比で実施した。このプロセスにおいて、13の留分(ダイアグラム1を参照されたい)を得た。蒸留全般の間での塔頂温度は83~92の範囲であった。ダイアグラム1において、RTは保持時間(分)を表す。

30

【0088】

【表 1】

【表 1】
ダイアグラム1:酢酸ピラノールの蒸留の留分組成(GC面積%)

| GC分析 | 区分 | | | トルエン RT 4.9 | trans-酢酸ピ ラノール RT 23.3 | cis-酢酸ピラノ ール RT 26.9 | 全酢酸ピラ ノール | ピラノール trans RT 27.1 | ピラノール cis RT 28.5 | 残り |
|------------|--------|--------|-------|----------------|------------------------------|-------------------------|--------------|------------------------|----------------------|------|
| | g | % | Σ % | | | | | | | |
| フィード | 1417 | 100.00 | 0.00 | 6.26 | 18.49 | 71.22 | 89.71 | 1.90 | 1.83 | 0.30 |
| 冷却トラ ップ | 70 | 4.94 | 4.94 | 94.35 | 0.69 | 0.02 | 0.71 | 0.05 | 0.02 | 4.87 |
| 留分 1 | 88 | 6.21 | 11.15 | 0 | 89.8 | 0.08 | 89.88 | 9.04 | 0.40 | 0.68 |
| 留分 2 | 94 | 6.63 | 17.78 | 0 | 88.39 | 0.02 | 88.41 | 8.85 | 2.52 | 0.22 |
| 留分 3 | 58 | 4.09 | 21.88 | 0 | 78.8 | 2.12 | 80.92 | 9.07 | 9.58 | 0.43 |
| 留分 4 | 95 | 6.70 | 28.58 | 0 | 36.11 | 45.08 | 81.19 | 4.86 | 13.73 | 0.22 |
| 留分 5 | 96 | 6.77 | 35.36 | 0 | 12.61 | 82.81 | 95.42 | 1.26 | 3.25 | 0.07 |
| 留分 6 | 52 | 3.67 | 39.03 | 0 | 9.2 | 87.42 | 96.62 | 0.92 | 2.38 | 0.08 |
| 留分 7 | 109 | 7.69 | 46.72 | 0 | 2 | 97.18 | 99.18 | 0.22 | 0.59 | 0.01 |
| 留分 8 | 97 | 6.85 | 53.56 | 0 | 0.57 | 99.07 | 99.64 | 0.13 | 0.21 | 0.02 |
| 留分 9 | 114 | 8.05 | 61.61 | 0 | 0.18 | 99.68 | 99.86 | 0.00 | 0.12 | 0.02 |
| 留分 10 | 110 | 7.76 | 69.37 | 0 | 0.01 | 99.95 | 99.96 | 0.00 | 0.02 | 0.02 |
| 留分 11 | 92 | 6.49 | 75.86 | 0 | 0 | 99.97 | 99.97 | 0.00 | 0.01 | 0.02 |
| 留分 12 | 121 | 8.54 | 84.40 | 0 | 0.01 | 99.95 | 99.96 | 0.00 | 0.01 | 0.03 |
| 留分 13 | 95 | 6.70 | 91.11 | 0 | 0 | 99.97 | 99.97 | 0.00 | 0.00 | 0.03 |
| 塔底 | 119 | 8.40 | 99.51 | 0 | 0 | 98.06 | 98.06 | 0.16 | 0.01 | 1.77 |
| 合計 | 1410.0 | | | | | | | | | |
| 損失 | 7.0 | | | | | | | | | |
| 回収率 | 99.50% | | | | | | | | | |

【 0 0 8 9 】

異性体として高純に濃縮された成分の嗅覚的評価:

10

20

30

40

50

高cis-酢酸ピラノール(>99%の式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート):アイリス様香、強いクリアなベルガモット様香、酢酸リナリル様香、木質香及びコショウ/ナツメグ様香。

高trans-酢酸ピラノール(>98%の式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート):ジャスミン様香、レザー様香及び強いフルーツ様香。

これと比較して、75%のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)と25%のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の混合物は以下の嗅覚的特性を有する:花のような、酢酸リナリル、シトラス。この点から見て、高cis-酢酸ピラノールと高trans-酢酸ピラノールの嗅覚的特性は両方とも驚くべきものである。

【手続補正書】

【提出日】平成29年5月24日(2017.5.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

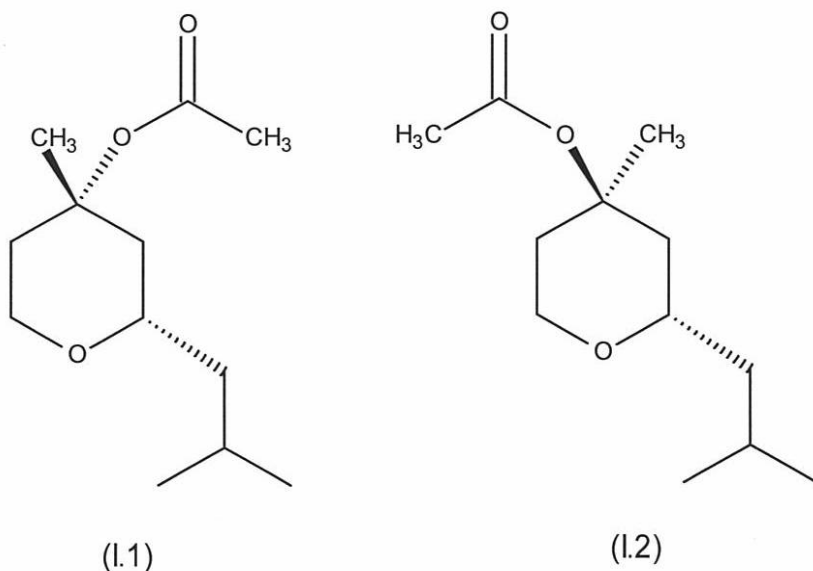
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物

【化1】



の、香料化合物としての使用であって、異性体混合物を使用する場合、

cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲、又は

cis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90

重量%~100重量%未満の範囲である使用。

【請求項2】

香料、洗剤及び洗浄剤、化粧品組成物、ボディケア組成物、衛生用品、口腔及び歯科衛生用製品、香りディスペンサー及びフレグランスから選択される組成物中での、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

アイリス様香、ベルガモット様香、酢酸リナリル様香、木質香又はコショウ/ナツメグ様香の香りを生み出すための、異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物の、請求項1又は2に記載の使用。

【請求項4】

ジャスミン様香、レザー様香又は強いフルーツ様香の香りを生み出すための、異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物の、請求項1又は2に記載の使用。

【請求項5】

式(1.1)の化合物を、立体異性体として純粋な形態で、又は(2S,4S)-及び(2R,4R)-異性体混合物として使用する、請求項1~4のいずれか一項に記載の使用。

【請求項6】

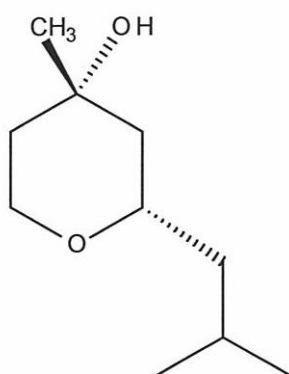
式(1.2)の化合物を、立体異性体として純粋な形態で、又は(2S,4R)-及び(2R,4S)-異性体混合物として使用する、請求項1~5のいずれか一項に記載の使用。

【請求項7】

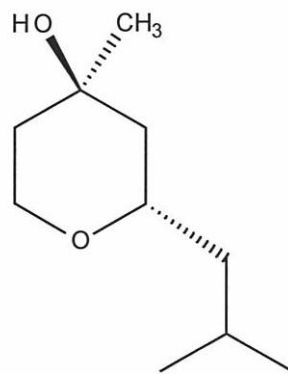
異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又は(1.1)及び(1.2)の全重量に対する異性体混合物中の(1.1)の重量分率又は(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である(1.1)及び(1.2)の異性体混合物を製造するための方法であって、

i) cis-2-(2-メチルプロピル)-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(II.1)とtrans-2-(2-メチルプロピル)-4-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(II.2)の異性体混合物

【化2】



(II.1)



(II.2)

を式 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ (式中、XはCl、Br又は $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}$ である)の化合物と反応させ、
iii)場合により、ステップi)で得られた反応混合物を分離にかけて、異性体として純粋な(1.1)若しくは異性体として純粋な(1.2)又は(1.1)及び(1.2)の異性体混合物を含む少なくとも1つの画分を生成させ、(1.1)及び(1.2)の全重量に対する異性体混合物中の(1.1)の重量分率又は(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である方法。

【請求項8】

異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲であるcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物。

【請求項9】

異性体として純粋な式(1.1)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲であるcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物。

【請求項10】

a)異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、或いはcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲であるcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物、

b)場合により、化合物(1.1)及び(1.2)とは異なる少なくとも1種の異なる香料化合物、並びに

c)場合により少なくとも1種の希釈剤

を含み、

但し、組成物が少なくとも1つの成分b)又はc)を含む、フレグランス又は香料物質組成物。

【請求項11】

組成物の全重量に対して0.1~70重量%、好ましくは1~50重量%の重量分率で成分a)を含む、請求項10に記載の組成物。

【請求項12】

アイリス様香、ベルガモット様香、酢酸リナリル様香、木質香又はコショウ/ナツメグ様香で製品に香気又は風味を付与する且つ/又はそれを強化するための方法であって、製品を、感覚刺激的に有効な量の、異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒド

ロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物と接触させる方法。

【請求項13】

ジャスミン様香、レザー様香又は強いフルーツ様香で製品に香気又は風味を付与する且つ/又はそれを強化するための方法であって、製品を、感覚刺激的に有効な量の、異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物と接触させる方法。

【請求項14】

感覚刺激的に有効な量の、請求項1~6のいずれか一項に記載の異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート若しくは異性体として純粋な式(1.2)のtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)とtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の異性体混合物を含む、或いは感覚刺激的に有効な量の、請求項10又は11に記載のフレグランス又は香料物質組成物を含む、香り付けされ又は芳香化された製品。

【請求項15】

香りディスペンサー及びフレグランス香料、洗剤及び洗浄剤、化粧品組成物、ボディケア組成物、衛生用品、口腔及び歯科衛生用製品、香りディスペンサー、フレグランス、医薬組成物及び作物保護組成物から選択される、請求項14に記載の製品。

【請求項16】

酢酸リナリルを含むフレグランス若しくは香料物質組成物又は酢酸リナリルで芳香化若しくは香り付けされた製品中の酢酸リナリルの部分的又は完全な置き換えのための、異性体として純粋な式(1.1)のcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート、又はcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)及びtrans-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.2)の全重量に対するcis-(2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロピラン-4-イル)アセテート(1.1)の重量分率が90重量%~100重量%未満の範囲である異性体混合物の使用。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/072083

| | | |
|---|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
| INV. C11B9/00 C07D309/12 A23L1/226 ADD. | | |
| 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) C11B C07D A23L | | |
| 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X A | EP 0 383 446 A2 (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC [US]) 22 August 1990 (1990-08-22) cited in the application example IX ----- | 1-11, 14-16 12,13 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. |
| * Special categories of cited documents : | | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "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) | | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | | "&" document member of the same patent family |
| "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 8 October 2015 | | Date of mailing of the international search report 15/10/2015 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Saunders, Thomas |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/072083

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---------------------------|
| EP 0383446 | A2 | 22-08-1990 | CA 2007940 A1 09-08-1990 |
| | | | DE 69019019 D1 08-06-1995 |
| | | | DE 69019019 T2 05-10-1995 |
| | | | EP 0383446 A2 22-08-1990 |
| | | | US 4963285 A 16-10-1990 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/072083

| | | |
|--|---|---|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES | | |
| INV. C11B9/00 C07D309/12 A23L1/226 ADD. | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11B C07D A23L | | |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X A | EP 0 383 446 A2 (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC [US]) 22. August 1990 (1990-08-22) in der Anmeldung erwähnt Beispiel IX ----- | 1-11, 14-16 12,13 |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 8. Oktober 2015 | | 15/10/2015 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Saunders, Thomas |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/072083

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0383446 | A2 | 22-08-1990 | CA 2007940 A1 09-08-1990 |
| | | | DE 69019019 D1 08-06-1995 |
| | | | DE 69019019 T2 05-10-1995 |
| | | | EP 0383446 A2 22-08-1990 |
| | | | US 4963285 A 16-10-1990 |
| ----- | | | |

フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | F I | | テーマコード(参考) |
|-------------------------|---------|-------|------------|
| A 6 1 Q 11/00 (2006.01) | A 6 1 Q | 11/00 | |
| A 6 1 K 47/22 (2006.01) | A 6 1 K | 47/22 | |
| C 1 1 D 3/50 (2006.01) | C 1 1 D | 3/50 | |
| C 1 1 B 9/00 (2006.01) | C 1 1 B | 9/00 | U |
| | C 1 1 B | 9/00 | G |

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74) 代理人 100122389

弁理士 新井 栄一

(74) 代理人 100111741

弁理士 田中 夏夫

(74) 代理人 100169971

弁理士 菊田 尚子

(74) 代理人 100180862

弁理士 花井 秀俊

(72) 発明者 シュトルク, ティモン

ドイツ連邦共和国 6 8 6 4 2 ビュルシュタット ボブシュタット, マンハイマー シュトラーセ 9

(72) 発明者 リューデナウアー, シュテファン

ドイツ連邦共和国 6 9 4 6 9 ヴァインハイム, マルク - アウレル - ヴェーク 4 2

(72) 発明者 クロス, マルガレーテ

ドイツ連邦共和国 6 7 2 4 0 ボベンハイム ロクスハイム, ブルンヒルドシュトラーセ 3

(72) 発明者 ベルツァー, ラルフ

ドイツ連邦共和国 3 7 6 9 9 フュルステンベルク, イム シュロスガルテン 3

(72) 発明者 クラウゼ, ヴォルフガング

ドイツ連邦共和国 6 8 7 8 2 プリュール - ローアホーフ, フリーダ - ナディク - シュトラーセ 8

F ターム(参考) 4C062 AA01 AA18

4C076 DD59T FF52

4C083 AD531 AD532 BB41 CC01 CC02 CC23 CC41 FF01 KK02

4H003 BA09 BA12 DA01 DA02 DA04 DA05 DA06 DA08 ED02 FA26

4H059 BA17 BA35 BB55 BC23 DA09 EA36