

(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2006-510685

(P2006-510685A)

(43) 公表日 平成18年3月30日(2006.3.30)

(51) Int.CI.

C07C 321/28 (2006.01)
A61K 8/46 (2006.01)
A61Q 13/00 (2006.01)

F 1

C 0 7 C 321/28
 A 6 1 K 7/46
 3 4 1

テーマコード(参考)

4 H 006

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-560977 (P2004-560977)
 (86) (22) 出願日 平成15年12月12日 (2003.12.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年8月17日 (2005.8.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/CH2003/000814
 (87) 國際公開番号 WO2004/056765
 (87) 國際公開日 平成16年7月8日 (2004.7.8)
 (31) 優先権主張番号 0229453.6
 (32) 優先日 平成14年12月19日 (2002.12.19)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(71) 出願人 501105842
 ジボダン エス エー
 スイス国 1214 ヴェルニエ、 シュ
 マン ド ラ パルフェムリー 5番
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司
 (72) 発明者 ゲーケ, アンドレアス
 スイス国 シーエイチ-8600 テュー
 ペンドルフ、 グルツエンシュトラーセ 2
 1
 F ターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB14 TA04

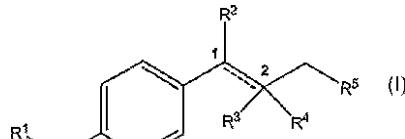
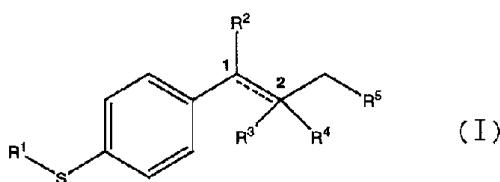
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フレグランス化合物としてのアルキルスルファニルーベンゼン

(57) 【要約】

式

【化1】



式中

C_1 および C_2 間の結合は、単結合であり；あるいは C_1 および C_2 間の結合は、破線とともに二重結合を表し、ならびに R^1 ~ R^5 は、明細書中に記載されたとおりの意味を有する。

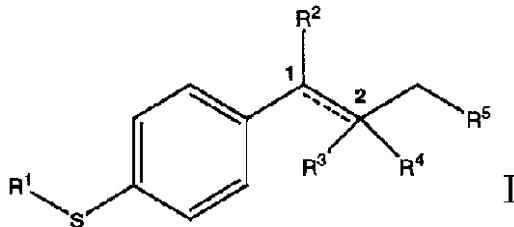
で表される、アルキルスルファニル-ベンゼン。本化合物は、フレーバーおよびフレグランスにおいて有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



10

20

30

40

50

式中

i) C₁ および C₂ 間の結合は、単結合であり；R¹ は、メチル、エチル、i - プロピル、n - プロピルであり；R² および R³ は、独立して水素またはメチルであり；あるいはR² および R³ は総合して、二価基 (C H₂)_n 、 C (C H₃)₂ 、または C H (C H₃)_n であり、該二価基が結合する炭素原子とともにシクロアルカン環を形成し；R⁴ および R⁵ は、独立して水素またはメチルであり；あるいはR⁴ および R⁵ は総合して、二価基 (C H₂)_n 、 (C H₂)_{n-1} C H (C H₃)₂ 、または (C H₂)_{n-1} C H (C H₃)_n であり、該二価基が結合する炭素原子とともにシクロアルカン環を形成し；

n は、1、2、3、または4の整数であり；および

ここで、少なくとも1つのシクロアルカン環が存在する；あるいは

i i) C₁ および C₂ 間の結合は、破線とともに二重結合を表し；R¹ は、メチル、エチル、i - プロピル、n - プロピルであり；R² は、水素またはメチルであり；R³ および R⁴ は共に、水素またはメチルであり；およびR⁵ は、水素、メチル、エチル、i - プロピル、n - プロピル、n - プチル、t e r t - プチルまたは s e c - プチルである、

で表される化合物のフレーバーまたはフレグランスとしての使用。

【請求項 2】

1 - シクロプロピルメチル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼン、1 - シクロブチルメチル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼン、1 - シクロペンチルメチル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼン、1 - シクロヘキシリメチル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼン、1 - プロパ - 1 - エニル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼンおよび1 - ヘキサ - 1 - エニル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼンからなる群から選択された、請求項 1 に記載の化合物の使用。

【請求項 3】

フレグランスまたはフレーバー組成物における、請求項 1 または 2 に記載の化合物の使用。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に定義した化合物、またはその混合物を含む、フレグランス利用品。

【請求項 5】

フレグランス利用品は、香水、家庭用品、洗濯用品、ボディケア用品または化粧用品である、請求項 4 に記載のフレグランス利用品。

【請求項 6】

請求項 1 または 2 に定義した化合物、またはその混合物を含む、フレーバー利用品。

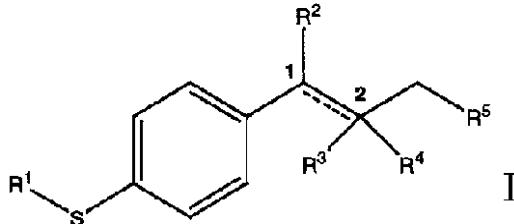
【請求項 7】

請求項 1 または 2 に記載の 1 種または 2 種以上の化合物を製品に添加することによる、製品にフレーバーまたはフレグランスを付ける方法。

【請求項 8】

式 I

【化 2】



10

20

30

40

50

式中

i) C₁ および C₂ 間の結合は、単結合であり；

R¹ は、メチル、エチル、i - プロピル、n - プロピルであり；

R² および R³ は、独立して水素またはメチルであり；あるいは

R² および R³ は総合して、二価基 (C H₂)_n 、 C (C H₃)₂ 、または C H (C H₃)₂ であり、これが結合する炭素原子とともにシクロアルカン環を形成し；

R⁴ および R⁵ は、独立して水素またはメチルであり；あるいは

R⁴ および R⁵ は総合して、二価基 (C H₂)_n 、 (C H₂)_{n-1} C H (C H₃)₂ 、または (C H₂)_{n-1} C H (C H₃)₂ であり、該二価基が結合する炭素原子とともにシクロアルカン環を形成し；

n は、1、2、3、または4 の整数であり；および

ここで、少なくとも1つのシクロアルカン環が存在する；あるいは

i i) C₁ および C₂ 間の結合は、破線とともに二重結合を表し；

R¹ は、メチル、エチル、i - プロピル、n - プロピルであり；

R² は、水素またはメチルであり；

R³ および R⁴ は共に、水素またはメチルであり；および

R⁵ は、水素、メチル、エチル、i - プロピル、n - プロピル、n - プチル、t e r t - プチルまたは s e c - プチルであり、ただし、R¹ がエチル；R² が水素；ならびに R³ および R⁴ が共に水素の場合；R⁵ は、水素ではない、

で表される化合物。

【請求項 9】

1 - シクロプロピルメチル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼン、1 - シクロブチルメチル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼン、1 - シクロペンチルメチル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼン、1 - シクロヘキシリルメチル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼン、1 - プロパ - 1 - エニル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼンおよび1 - ヘキサ - 1 - エニル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼンからなる群から選択される、請求項 8 に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルキルスルファニル - ベンゼン、ならびに特にスパイシーおよびアニス系の芳香ノートを有するもの、それらの製造方法ならびに1種または2種以上のこれらの化合物を含有するフレーバーおよびフレグランス組成物に関する。

【0002】

スパイシーおよびアニス系の芳香ノートを有する化合物は、フレーバーおよびフレグランスマニアにおいて関心を呼んでいる。

しかしながら、ある分子、例えばオイゲノールおよびアнетールは、興味深い芳香ノートを有するにもかかわらず、保管時に変色するという欠点を有し、したがって、それらの使用はしばしば、変色が問題ではないかまたは隠すことができるある用途に限定される。

【0003】

これらの分子の構造改修は、しかしながら、スパイシーおよびアニス系の芳香特性の保持の失敗という結果となるか、または芳香特性は保持されるが、激しさおよび強さがずっと少ないかのいずれかである。

したがって、先行技術の分子の欠点を有さず、それらのスパイシーおよびアニス系の芳香ノートを保持し、そして拡散的および実質的である分子を提供する必要性が残る。

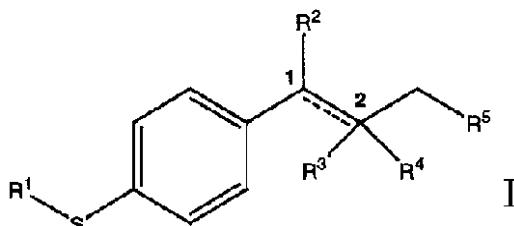
【0004】

変色に対して安定であり、さらに実質的、拡散的であり、そして所望のスパイシーおよびアニス系の芳香ノートを有するある化合物を開発することができる事が見出された。

【0005】

したがって、本発明は、その側面の1つにおいて、式I

【化1】



式中

i) C₁ および C₂ 間の結合は、単結合であり；

R¹ は、メチル、エチル、i - プロピル、n - プロピルであり；

R² および R³ は、独立して水素またはメチルであり；あるいは

R² および R³ は総合して、二価基 (C H₂)_n、C (C H₃)₂、または C H (C H₃)_n であり、該二価基が結合する炭素原子とともにシクロアルカン環を形成し；

R⁴ および R⁵ は、独立して水素またはメチルであり；あるいは

R⁴ および R⁵ は総合して、二価基 (C H₂)_n、(C H₂)_{n-1} C H (C H₃)₂、または (C H₂)_{n-1} C H (C H₃)_n であり、該二価基が結合する炭素原子とともにシクロアルカン環を形成し；

n は、1、2、3、または4の整数であり；および

ここで、少なくとも1つのシクロアルカン環が存在する；あるいは

ii) C₁ および C₂ 間の結合は、破線とともに二重結合を表し；

R¹ は、メチル、エチル、i - プロピル、n - プロピルであり；

R² は、水素またはメチルであり；

R³ および R⁴ は共に、水素またはメチルであり；および

R⁵ は、水素、メチル、エチル、i - プロピル、n - プロピル、n - プチル、tert - プチルまたはsec - プチルである、

で表される化合物のフレーバーまたはフレグランスとしての使用を提供する。

【0006】

式Iの化合物は、1または2以上のキラル中心を含んでもよく、そのようなものは立体異性体の混合物として存在してもよく、または異性体的に純粋な形状として分解されてもよい。立体異性体を分解することは、これらの化合物の製造および精製の複雑性を増大させるため、単純に経済的理由から、化合物をそれらの立体異性体の混合物として使用することが好ましい。しかしながら、個々の立体異性体を調製することが望ましい場合、当業者に既知の方法論にしたがって、例えば予備HPLCおよびGCまたは立体選択的合成に

より、達成してもよい。

【0007】

C₁ および C₂ 間の結合が単結合である、式Iの特に好ましい化合物は、1-シクロプロピルメチル-4-メチルスルファニル-ベンゼン、1-シクロブチルメチル-4-メチルスルファニル-ベンゼン、1-シクロペンチルメチル-4-メチルスルファニル-ベンゼンおよび1-シクロヘキシリメチル-4メチルスルファニル-ベンゼンである。

C₁ および C₂ 間の結合が破線とともに二重結合である、式Iの特に好ましい化合物は、1-プロパ-1-エニル-4-メチルスルファニル-ベンゼン(1-prop-1-enyl-4-methylsulfanyl-benzene) および 1-ヘキサ-1-エニル-4-メチルスルファニル-ベンゼン(1-hex-1-enyl-4-methylsulfanyl-benzene) である。
10

【0008】

式Iの化合物は、フレグランス組成物を形成するために、単独でまたは混合物として使用してもよく、前記組成物は、本発明の別の側面を形成する。加えて、本化合物は、現在入手可能な広範囲にわたる天然および合分子から選択された他の既知のフレーバーまたはにおい分子と組み合わせておよび/または通常フレグランスまたはフレーバー組成物における芳香剤またはフレーバー剤と併せて使用される1種または2種以上の成分または賦形剤と混和させて使用してもよい。

式Iの化合物は、興味深い芳香ノートを作り出すために、広範囲の既知の芳香剤と組み合わせてもよい。以下の非限定のリストは、本発明の化合物と組み合わせてもよい既知のにおい分子の例を含む：
20

【0009】

天然製品：ツリーモス(tree moss)アブソリュート、バジルオイル、トロピカルフルーツオイル(ベルガモットオイル、マンダリンオイル、その他など)、マスチックアブソリュート、マートルオイル、パルマローザオイル、パチュリオイル、ブチグレンオイル、ヨモギオイル、ラベンダー油、ローズオイル、ジャスミンオイル、イランイランオイル。
アルコール類：ファルネソール、ゲラニオール、リナロール、ネロール、フェニルエチルアルコール、ロジノール、桂皮アルコール、(Z)-ヘキサ-3-エン-1-オール、メントール、-テルピネオール。

アルデヒド類：シトラール、-ヘキシリシンナムアルデヒド、リリアール、メチルイオノン、ベルベノン、ヌートカトン、ゲラニルアセトン。
30

【0010】

エステル類：アリルフェノキシアセテート、サリチル酸ベンジル、プロピオン酸シンナミル、酢酸シトロネリル、酢酸デシル、ジメチルベンジルカービニルアセテート、ジメチルベンジルカービニルブチレート、アセト酢酸エチル、c i s - 3 - ヘキセニルイソブチレート、c i s - 3 - ヘキセニルサリチレート、酢酸リナリル、ジヒドロジャスモン酸メチル、スチラリルプロピオネート、酢酸ベチベリル、酢酸ベンジル、酢酸ゲラニル。

ラクトン類：-ウンデカラクトン、-デカラクトン、ペントデカノリド、12-オキサヘキサデカノリド。

アセタール類：ビリジン(Viridine)(フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール)。
香水類においてしばしば使用される他の成分：インドール、p-メンタ-8-チオール-3-オン、メチルオイゲノール、オイゲノール、アネトール。
40

【0011】

本発明の化合物は、組成物を形成するために、ストレート(neat)で使用してもよく、そして単純に混和してもよい。しかしながら、代わりにまたは加えて、それらは、捕捉材料、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、フィルム形成剤、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を用いて捕捉してもよく、またはこれらは、光、酵素、またはその他などの外部の刺激を適用することにより、フレグランス分子を放出するために適合した基質に、化学的に結合してもよく、そしてこれらの捕捉形状を、本発明の組成物に使用してもよい。

【0012】

組成物は、随意に当業者に周知の他の賦形剤を含んでもよく、消泡剤、酸化防止剤、結合剤、着色剤、希釈剤、錠剤分解物質、乳化剤、酵素、脂肪、フレーバー促進剤、フレーバー剤、ゴム、潤滑剤、多糖類、保存剤、タンパク質、可溶化剤、溶剤、安定剤、糖誘導体、界面活性剤、甘味剤、ビタミン、ワックスなどを含む。使用してもよい溶剤は、当業者に既知であり、例えばエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、トリアセチン、ジエチルフタレートおよびジメチルフタレートを含む。

【0013】

フレーバーまたはフレグランス利用品用の吸収剤、捕捉材料、賦形剤、希釈剤または溶剤の例を、例えば"Perfume and Flavor Materials of Natural Origin," S. Arctander, Ed., Elizabeth, N.J., 1960中; "Perfume and Flavor Chemicals", S. Arctander, Ed., Vol. I & II, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, USA, 1994中; "Flavourings", E. Ziegler and H. Ziegler (ed.), Wiley-VCH Weinheim, 1998中、および"CTFA Cosmetic Ingredient Handbook", J.M. Nikitakis (ed.), 1st ed., The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Inc., Washington, 1988中に見出してもよい。

【0014】

本発明の化合物は、フレグランス利用品において、例えば、香水、家庭用品、洗濯用品、ボディケア用品および化粧品などの、良質のおよび機能的な香水のいかなる分野においても使用してもよい。本発明の化合物の高い拡散性および実質性は、それらを含む洗剤で洗浄したまたは柔軟剤により処理した織物にてはっきりと認識される。典型的なスパイシーアニス系の芳香は、濡れた織物において既に認められ、乾燥した織物において長期間、例えば2~4日間残存する。

【0015】

式Iの化合物は、フレーバー利用品において使用してもよく、例えば、香辛料および肉類用のスパイシーなフレーバーおよび味付けを変えるのに有用である。それらを、芳香性、ハーブおよびスパイシーなフレーバー付け、味の濃い(heavy)果物のフレーバー(例えばレーズン、ブルーン)およびルートビール用フレーバーにおいて使用してもよい。本化合物はまた、マウスウォッシュ用途にかなり好適である。

フレーバー剤用途において、式Iの化合物は、0.001~1000mg/kg、より好ましくは0.05~500mg/kgの範囲の量で組成物中に存在してもよい。

【0016】

フレグランス利用品において使用するとき、式Iの化合物は、特別な用途に依存して、広範囲の量、例えば、約0.001~約10重量パーセントで用いることができる。1つの用途は、繊維柔軟剤であってもよく、約0.001~0.05重量パーセントを含む。別の用途は、アルコール溶液であってもよく、約0.1~10重量パーセントを含む。好ましい濃度は、約0.1および5重量パーセントの間で変動する。しかしながら、経験のある香水屋はまた、より低い濃度でも効果を達成できるかも知れなく、またはより高い濃度でも新規の調和を作り出すことができるかも知れないため、本値は、本発明を限定するものではない。

【0017】

1つの化合物については文献中に記載があるのに対し、他のものについては記載がなく、および新規である。したがって、本発明の他の側面において、式I

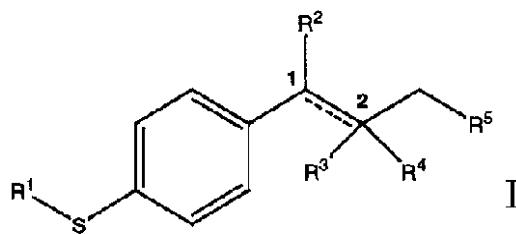
10

20

30

40

【化2】



10

式中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は、上記と同じ意味を有するが、ただし、C₁およびC₂間の結合が、破線とともに二重結合を表す場合、R¹は、エチルであり、R²は、水素であり、ならびにR³およびR⁴は共に、水素であり、そしてR⁵は、水素ではない。

で表される化合物を提供する。

【0018】

式Iの化合物は、当該分野で既知の合成手順に従って、一般に入手可能な出発材料および試薬から合成してもよい。式Iのベンゼン-(4-アルキルスルファニル-シクロアルキル)化合物(すなわち、R²およびR³は、それらが結合する炭素原子とともにシクロアルカン環を形成する)は、対応する4-アルキルスルファニル-フェニルカルボニル化合物、例えば4-メチルスルファニル-ベンズアルデヒドから、ウィッティヒ(Wittig)反応条件下で、合成してもよく、当業者に周知のシモンズ・スミス(Simmons-Smith)反応条件下で、中間アルキルスルファニルアルケニルベンゼン、例えば1-メチルスルファニル-4-プロペニル-ベンゼンのシクロアルキル化が続く。

【0019】

式Iのベンゼン-(4-アルキルスルファニル-シクロアルキル-メチル)化合物(すなわち、R⁴およびR⁵は、それらが結合する炭素原子とともにシクロアルカン環を形成する)は、対応する4-アルキルスルファニル-ベンゼン、例えばチオアニソール(C₆H₅SC₂H₅)、および対応するカルボン酸クロリド、例えばシクロプロパンカルボン酸クロリドから合成してもよく、当業者に周知のウォルフ・キッシュナー(Wolff-Kishner)反応条件下で、中間ケトン、例えばシクロプロピル-(4-メチルスルファニル-フェニル)-メタノンの還元が続く。

反応条件についてのさらなる詳細は、例において提供する。

ここで、本発明を説明する非限定の一連の例が続く。

【0020】

例1：1-プロパ-1-エニル-4-メチルスルファニル-ベンゼン

THF中エチル-トリフェニル-ホスホニウムブロミド(14.63g、39.4mmol)の冷却した懸濁液(-10℃)を、BuLi(1.6Mヘキサン溶液、24.6ml)に添加した。本混合物を10分間攪拌し、そして-78℃に冷却した。4-(メチルチオ)-ベンズアルデヒド(5.00g、32.3mmol)を滴加し、本混合物をさらに10分間攪拌し、そしてNH₄C₁の飽和溶液に注いだ。本混合物をペンタンで希釈し、有機相を分離し、水およびブライൻで洗浄し、乾燥させた(MgSO₄)。残留物を、バルブからバルブへ(bulb-to-bulb)蒸留し、1-プロパ-1-エニル-4-メチルスルファニル-ベンゼン(3.22g、60%、E/Z異性体の混合物)を無色のオイルとして生じた。

20

30

40

【表1】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 7.24-7.15 (m, 4H), 6.36-6.14/5.79-5.71 (2m, 2H), 2.46/2.44 (2s, 3H), 1.89-1.84 (m, 3H) ppm. MS (EI): 164 (M⁺, 100), 149 (14), 117 (69), 115 (58), 91 (12), 77 (8), 63 (9), 51 (5). IR (atr): 3019w, 2919w, 1592w, 1492s, 1435m, 1092m, 964s, 836s, 780s cm⁻¹.

香りの説明：アニス系、ミント系、アネトール

【0021】

例2：1-ヘキサ-1-エニル-4-メチルスルファニル-ベンゼン

例1の手順と同様に合成した。

【表2】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 7.24-7.14 (m, 4H), 6.35-6.12/5.66-5.59 (2m, 2H), 2.44/2.43 (2s, 3H), 2.35-2.16 (m, 2H), 1.47-1.29 (m, 4H), 0.91/0.89 (2t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm. GC/MS (EI, major isomer): 206 (M⁺, 80), 163 (100), 150 (21), 135 (14), 116 (92), 91 (9), 77 (5), 63 (4). IR (atr): 2956m, 2922m, 2857m, 1493s, 1436m, 1094m, 965s, 838m, 801m cm⁻¹.

香りの説明：ササフラス、フルーティ、西洋梨、田舎風

【0022】

例3：1-シクロブチルメチル-4-メチルスルファニル-ベンゼン

a) シクロブチル-(4-メチルスルファニル-フェニル)-メタノン

ジクロロエタン(10ml)に溶解したシクロブタンカルボン酸クロリド(4.50g、3.8mmol)を、ジクロロエタン(20ml)中AlCl₃の低温(-10)懸濁液(4.81g、3.8mmol)に滴加した。この溶液に、温度が10を超えない速度でメチルスルファニル-ベンゼン(4.49g、3.6mmol)を添加した。混合物を冰浴中で45分間攪拌した後、水に注ぎ、ジクロロエタンで抽出した。有機相を分離し、水およびブラインで洗浄し、乾燥させ(MgSO₄)、および真空で凝縮し結晶性固体(6.78g、91%)を生じた。

【表3】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 7.81-7.79 (m, J = 6.8 Hz, 2H), 7.27-7.24 (m, J = 6.8 Hz, 2H), 3.95 (quint., J = 8.5 Hz, 1H), 2.51 (s, 3H), 2.47-2.23 (m, 4H), 2.13-2.03 (m, 1H), 1.95-1.86 (m, H) ppm. GC/MS (EI): 206 (M⁺, 18), 178 (2), 151 (100), 123 (7), 108 (8), 79 (5), 45 (6).

【0023】

b) 1-シクロブチルメチル-4-メチルスルファニル-ベンゼン

粗シクロブチル-(4-メチルスルファニル-フェニル)-メタノン(6.78g、3.3mmol)、K₂CO₃(1.82g、1.3mmol)、およびジエチレングリコールの懸濁液を、90に加熱し、およびヒドラジン水和物(3.96g、6.6mmol)を10分間中添加した。本混合物をさらに210に20分間加熱した。混合物を室温まで冷却した後、ヘキサンで希釈し、有機相を分離し、水およびブラインで洗い、乾燥させ(MgSO₄)、および真空で凝縮した。残留物をバルブからバルブへ蒸留し、2.72g(43%)の無色のオイルを生じた。

10

20

30

40

【表4】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 7.17-7.15 (m, J = 6.5 Hz, 2H), 7.05-7.03 (m, J = 6.5 Hz, 2H), 2.63 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 2.56-2.46 (m, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.05-1.97 (m, 2H), 1.87-1.78 (m, 2H), 1.73-1.64 (m, 2H) ppm. GC/MS (EI): 192 (M⁺, 59), 164 (33), 137 (100), 122 (18), 117 (38), 115 (24), 91 (15), 78 (6), 55 (8). IR (atr): 2969w, 2921m, 2858w, 1493s, 1438m, 1097m, 832m, 802m cm⁻¹.

香りの説明：フローラル、ササフラス、桂皮系、甘い

10

【0024】

例4：1-シクロプロピルメチル-4-メチルスルファニル-ベンゼン

例3の手順と同様に合成した。

【表5】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 7.21-7.15 (m, 4H), 2.48 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 0.99-0.89 (m, 1H), 0.56-0.44 (m, 2H), 0.23-0.12 (m, 2H) ppm. GC/MS (EI): 178 (M⁺, 57), 150 (28), 137 (100), 122 (21), 91 (21), 78 (10), 63 (6). IR (atr): 3075w, 3000w, 2919w, 1493m, 1016m, 814s, 651w cm⁻¹.

20

香りの説明：フレッシュ、ササフラス、タラゴン、田舎風

【0025】

例5：1-シクロペンチルメチル-4-メチルスルファニル-ベンゼン

例3の手順と同様に合成した。

【表6】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 7.19-7.17 (m, J = 6.5 Hz, 2H), 7.10-7.08 (m, J = 6.5 Hz, 2H), 2.56 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 2.46 (s, 3H), 2.11-1.99 (m, 1H), 1.73-1.47 (m, 6H), 1.22-1.13 (m, 2H) ppm. GC/MS (EI): 206 (M⁺, 25), 137 (100), 122 (11), 91 (6), 78 (3), 41 (7). IR (atr): 2948s, 2919m, 2865m, 1493s, 1438m, 1097m, 967m, 829m, 794m cm⁻¹.

30

香りの説明：フローラル、ササフラス、桂皮、甘い。

【0026】

例6

ウッディでスパイシーなフレグランスを、以下の成分で作った。

【表7】

	重量部	
酢酸リナリル	20.0	
Ambrettolide™	6.0	
ボア・ドゥ・ガイアック(Bois de Gaiac)精油、パラグアイ	8.0	
エチレンブラシレート	200.0	10
Calone™ 10 % in DPG	3.0	
カルダモン種子精油	3.0	
Cashmeran™	1.0	
カシスペース345 FH	8.0	
シトロン精油	35.0	
シクロヘキサル(Cyclohexal)	50.0	20
ジヒドロミルセノール	70.0	
ジプロピレングリコール	167.0	
Fixobois 66606 B	25.0	
Galaxolide™ 50 PHT	150.0	
ISO E Super™	95.0	
ラベンダー精油バーレム(Barreme)タイプ	7.0	30
リナロール合成物	10.0	
Mandarine Italie Orpure	5.0	
Nirvanolide™	13.0	
ナツメグ精油、インドネシア	7.0	
Pyralone 10% in DPG	2.0	
Thibetolide™	75.0	40
Velvione™	40.0	
<u>1 - シクロプロピルメチル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼン</u>	<u>3.0</u>	
	1000	

【0027】

このウッディでスパイシーなフレグランスにおいて、1 - シクロプロピルメチル - 4 - メチルスルファニル - ベンゼンは、香水のフレッシュスパイシーおよびウッディなノートと見事に調和する。本化合物は、トップノートにフルボディ(full body)のスパイシーな

印象を与えるが、また、ドライダウン(dry down)のスパイシーでウッディなノートにフレッシュさを与える。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 03/00814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C321/28 A61K7/46

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 A61K

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, INSPEC, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 200 660 A (STOLL MAX ET AL) 29 April 1980 (1980-04-29) claims 1,14 ---	1-9
A	EP 1 264 547 A (GIVAUDAN SA) 11 December 2002 (2002-12-11) claim 1 ---	1-9 ---

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* 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

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 16 March 2004	Date of mailing of the international search report 29/03/2004
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 Sen, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/CH 03/00814

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category "	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OGAWA, HAZUKI ET AL: "Methylthioalkylbenzene compounds as fragrances or flavors" retrieved from STN Database accession no. 112:104604 XP002273427 abstract & JP 01 161092 A (LION CORP., JAPAN;TOYOTAMA PERFUMERY CO., LTD.) 23 June 1989 (1989-06-23)</p> <p>-----</p>	1-9
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; Database accession no. BRN 3234001 XP002273428 abstract & BUU-HOI;HOAN: J.ORG.CHEM, vol. 17, 1952, pages 350-356,</p> <p>-----</p>	8,9
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; Database accession no. BRN 3233636 XP002273429 abstract & HUGHES;THOMPSON: J.PROC.R.SOC.N.S.W., vol. 82, 1948, page 262</p> <p>-----</p>	8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

 International Application No
 PCT/CH 03/00814

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4200660	A	29-04-1980	CH	529516 A		31-10-1972
			CH	566111 A5		15-09-1975
			CH	564317 A5		31-07-1975
			CH	563725 A5		15-07-1975
			DE	1793842 B1		26-06-1980
			DE	1793843 B1		30-04-1980
			DE	1793844 B1		31-10-1979
			DE	1793845 B1		31-10-1979
			DE	1793846 B1		30-04-1980
			DE	1793847 B1		26-06-1980
			DE	1793848 B1		30-04-1980
			DE	1793849 C2		01-07-1982
			DE	1793850 B1		24-04-1980
			DE	1793851 C2		01-07-1982
			DE	1793852 B1		24-01-1980
			DE	1695505 A1		23-12-1970
			DK	139012 B		04-12-1978
			DK	139605 B		19-03-1979
			DK	140243 B		16-07-1979
			DK	139454 B		26-02-1979
			DK	139553 B		12-03-1979
			DK	139551 B		12-03-1979
			DK	139552 B		12-03-1979
			DK	139374 B		12-02-1979
			DK	140361 B		13-08-1979
			DK	140362 B		13-08-1979
			FR	1530436 A		28-06-1968
			GB	1156472 A		25-06-1969
			GB	1156473 A		25-06-1969
			GB	1156474 A		25-06-1969
			GB	1156475 A		25-06-1969
			GB	1156476 A		25-06-1969
			GB	1156477 A		25-06-1969
			GB	1156478 A		25-06-1969
			GB	1156479 A		25-06-1969
			GB	1156480 A		25-06-1969
			GB	1156481 A		25-06-1969
			GB	1156482 A		25-06-1969
			GB	1156483 A		25-06-1969
			GB	1156484 A		25-06-1969
			GB	1156485 A		25-06-1969
			GB	1156486 A		25-06-1969
			GB	1156488 A		25-06-1969
			GB	1156489 A		25-06-1969
			GB	1156490 A		25-06-1969
			JP	48021509 B		29-06-1973
			JP	49009746 B		06-03-1974
			JP	53033667 B		16-09-1978
EP 1264547	A	11-12-2002	EP	1264547 A1		11-12-2002
			WO	02098241 A1		12-12-2002
			EP	1392132 A1		03-03-2004
JP 1161092	A	23-06-1989	NONE			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,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,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,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,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