

(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2008-528451

(P2008-528451A)

(43) 公表日 平成20年7月31日(2008.7.31)

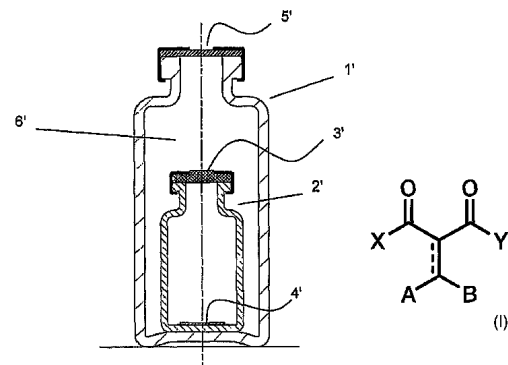
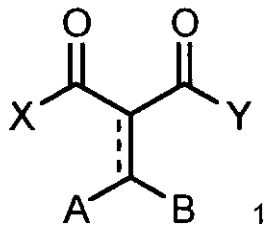
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 69/716 (2006.01)	C O 7 C 69/716	4 C O 8 3
C07C 69/738 (2006.01)	C O 7 C 69/738	4 H O O 6
C07C 235/80 (2006.01)	C O 7 C 235/80	4 L O 3 3
C09K 3/00 (2006.01)	C O 9 K 3/00 S	
A61Q 15/00 (2006.01)	A 6 1 Q 15/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-551527 (P2007-551527)	(71) 出願人	501105842
(86) (22) 出願日	平成18年1月6日 (2006.1.6)		ジボダン エス エー
(85) 翻訳文提出日	平成19年8月24日 (2007.8.24)		スイス国 1 2 1 4 ヴェルニエ、 シュ
(86) 国際出願番号	PCT/CH2006/000010		マン ド ラ パルフュムリー 5 番
(87) 国際公開番号	W02006/076821	(74) 代理人	100102842
(87) 国際公開日	平成18年7月27日 (2006.7.27)		弁理士 葛和 清司
(31) 優先権主張番号	0501237.2	(74) 代理人	100119024
(32) 優先日	平成17年1月21日 (2005.1.21)		弁理士 望月 史郎
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100124969
			弁理士 井上 洋一
		(74) 代理人	100135943
			弁理士 三橋 規樹
		(74) 代理人	100152250
			弁理士 峰松 勝也
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 2-C置換プロパン-1, 3-ジカルボニル化合物および悪臭中和におけるその使用

(57) 【要約】

式1の化合物の悪臭中和剤としての使用:



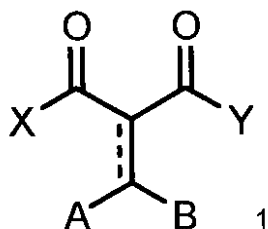
式中、A, B, YおよびYは明細書において与えられた意味と同一の意味を有する。およびこれを含むパーソナルケア製品。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 1 の化合物の悪臭中和剤としての使用：

【化 1】



10

式中、

X および Y は独立して以下からなる群から選択される残基であり、

- C R¹ R² R³、式中、

R¹、R²、および R³ は独立して H、炭化水素残基、または炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなるリストから選択されるものを含むものであり；

- N R⁴ R⁵、式中、

R⁴ および R⁵ は独立して H、炭化水素残基；または

R⁴ および R⁵ はこれらが結合している窒素と一緒に 3、5 もしくは 6 員環を形成し；または R⁴ および R⁵ は炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなるリストから選択されるものを含むものであり；

そして

- O R⁶、式中、

R⁶ は炭化水素残基；または

R⁶ は炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基もしくはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなるリストから選択されるものを含むものであり；

A は H；- C O O R⁷、式中、

R⁷ は炭化水素残基；もしくは

R⁷ は炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基もしくはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；

- C (O) R⁸、式中、

R⁸ は炭化水素残基；または

R⁸ は炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；

または

- C R⁹ R¹⁰ R¹¹、式中、

R⁹、R¹⁰ および R¹¹ は独立して H、炭化水素残基、または炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基もしくはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；

B は H；- C R¹² R¹³ R¹⁴、式中、

R¹²、R¹³ および R¹⁴ は独立して H、または炭化水素残基；もしくは

R¹²、R¹³ および R¹⁴ は独立して炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基もしくはエステル基を形成する酸素

20

30

40

50

、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；
または

- $\text{OC}(\text{O})\text{R}^{18}$ 、式中、

R^{18} は H、もしくは炭化水素残基；

点線は炭素 - 炭素結合と一緒に二重結合を表し；

または

B は - $\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$ 、式中、

R^{16} および R^{17} は独立して H、または炭化水素残基；もしくは

R^{16} および R^{17} は独立して炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基もしくはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；または

- OR^{15} 、式中、

R^{15} は H、もしくは炭化水素残基；または

R^{15} は炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；

点線は炭素 - 炭素結合と一緒に単結合または二重結合を表し、

A および B は同時に水素ではない。

【請求項 2】

X が式 - $\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ の残基であり、式中、 R^1 、 R^2 および R^3 それらが結合している炭素原子と一緒に下記からなる群から選択される残基を形成する、請求項 1 に記載の式 1 の化合物の使用；

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル；

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであって O、N、Si、Cl、および Br からなる群から選択される少なくとも 1 種のヘテロ原子を含む；

$\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル；

$\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキルであってヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成している O、N、Si、Cl、および Br からなる群から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子を含むもの；

$\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アルキルシクロアルキル；

$\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アルキルシクロアルキルであってヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成している O、N、Si、Cl、および Br からなる群から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子を含むもの；

$\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルアルキル；

$\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルアルキル であってヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成している O、N、Si、Cl、および Br からなる群から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子を含むもの；

$\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケニル；

$\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケニルであってヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成している O、N、Si、Cl、および Br からなる群から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子を含むもの；

$\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルキニル；

$\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルキニルであってヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成している O、N、Si、Cl、および Br からなる群から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子を含むもの；

$\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール；

$\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールであって $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ アルキルおよび $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ アルコキシからなる群から選択される少なくとも 1 つの置換基によって置換されているもの；

$\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ ヘテロアリール；

$\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アルキルアリール；および

10

20

30

40

50

C₇ ~ C₁₀ アルキルアリアルであって少なくとも C₁ ~ C₁₅ アルキル、C₁ ~ C₁₅ アルコキシ、アミノ、C₁ ~ C₁₅ アルキルアミノ、および C₂ ~ C₃₀ ジアルキルアミノからなる群から選択される少なくとも 1 つの置換基によって置換されているもの。

【請求項 3】

A が H、C₁ ~ C₉ アルキル、-COOC₂H₅、-C(O)CH₃ および -COOC₂H₅ Ph からなる群から選択される、式 1 の化合物の請求項 1 または 2 に記載の使用。

【請求項 4】

A が -CR⁹R¹⁰R¹¹ であり、式中、R⁹、R¹⁰、および R¹¹ はそれらが結合している炭素原子と一緒に C₆ ~ C₁₀ アリアル基であって少なくとも 1 つのとしてヒドロキシル、C₁ ~ C₅ アルコキシ、アセチルおよびアミノから選択される置換基を有するものを形成し；または

10

A が -CR⁹R¹⁰R¹¹ であり、式中、R⁹、R¹⁰、および R¹¹ はそれらが結合している炭素原子と一緒に C₅ ~ C₈ ヘテロアリアルを形成している、式 1 の化合物の請求項 1 または請求項 2 に記載の使用。

【請求項 5】

A が -CR⁹R¹⁰R¹¹ であり、式中、R⁹、R¹⁰、および R¹¹ はそれらが結合している炭素原子と一緒にピリジニルを形成している、式 1 の化合物の請求項 1 に記載の使用。

【請求項 6】

B が H、ヒドロキシル、-O-C₂H₅、-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-C₂H₅、-O-C(O)CH₃ または -O-C(O)C₂H₅ である、式 1 の化合物の請求項 1 に記載の使用。

20

【請求項 7】

式 1 の化合物が下記からなる群から選択される、請求項 1 に記載の使用：

2 - (3, 7 - ジメチル - オクタ - 2, 6 - ジエニリデン) - マロン酸ジエチルエステル；

3 - オクチリデン - ペンタン - 2, 4 - ジオン；

2 - ピリジン - 2 - イルメチレン - マロン酸ジエチルエステル；

2 - オクチリデン - マロン酸ジメチルエステル；

2 - エトキシカルボニル - ブト - 2 - エン二酸ジエチルエステル；

30

2 - アセチル - ペント - 2 - エン酸エチルエステル；

2 - オクチリデン - マロン酸ジエチルエステル；

2 - デシリデン - マロン酸ジエチルエステル；

2 - アセチル - デク - 2 - エン酸エチルエステル；

2 - (2 - ヒドロキシ - ベンジリデン) - 1 - フェニル - ブタン - 1, 3 - ジオン；

2 - (2 - ヒドロキシ - ベンジリデン) - マロン酸ジエチルエステル；

3 - (2 - ヒドロキシ - ベンジリデン) - ペンタン - 2, 4 - ジオン；

2 - (2 - ヒドロキシ - ベンジリデン) - 3 - オキソ - ブチル酸エチルエステル；

2 - アセトキシメチレン - マロン酸ジエチルエステル；

2 - ベンゾイル - デク - 2 - エン酸エチルエステル；

40

2 - アセチル - 5, 9 - ジメチル - デカ - 2, 8 - ジエン酸エチルエステル；

2 - アセチル - デク - 2 - エン酸 2 - (2 - メトキシ - エトキシ) - エチルエステル；

1 - (4 - tert - ブチル - フェニル) - 3 - (4 - メトキシ - フェニル) - 2 - オクチリデン - プロパン - 1, 3 - ジオン；

2 - オクチリデン - マロン酸ジベンジルエステル；

2 - カルバモイル - デク - 2 - エン酸メチルエステル；

3 - (3 - エトキシ - 4 - ヒドロキシ - ベンジリデン) - ペンタン - 2, 4 - ジオン；

2 - アセチル - 3 - ヒドロキシ - コハク酸 4 - エチルエステル 1 - (2 - メトキシ - エチル) エステル；

3 - アセチル - 2 - ヒドロキシ - 4 - オキソ - ペンタン酸エチルエステル；

50

- 2 - アセチル - 3 - ヒドロキシ - コハク酸 ジエチルエステル ;
- 2 - ベンゾイル - 3 - ヒドロキシ - コハク酸 ジエチルエステル ;
- 2 - ブチリル - 3 - ヒドロキシ - コハク酸 ジエチルエステル ;
- 2 - アセチル - 3 - ヒドロキシ - コハク酸 1 - t e r t - ブチルエステル 4 - エチル
エステル ;
- 2 - (2 , 2 - ジメチル - プロピニル) - 3 - ヒドロキシ - コハク酸 4 - エチルエステ
ル 1 - メチルエステル ;
- 2 - アセチル - 3 - ヒドロキシ - コハク酸 4 - エチルエステル 1 - (2 - メトキシ -
エチル) エステル ;
- 2 - ブチリル - ブト - 2 - エン二酸ジエチルエステル ; 10
- 2 - アセチル - ブト - 2 - エン二酸 1 - ベンジルエステル 4 - エチルエステル ;
- 2 - アセチル - ブト - 2 - エン二酸 4 - エチルエステル 1 - (2 - メトキシ - エチル)
エステル ;
- 3 - カルバモイル - 4 - オキソ - ペント - 2 - エン酸エチルエステル ;
- 2 - (2 , 2 - ジメチル - プロピニル) - ブト - 2 - エン二酸 4 - エチルエステル 1 -
メチルエステル ;
- 2 - ペント - 4 - イノイル - ブト - 2 - エン二酸 4 - エチルエステル 1 - メチルエステ
ル ;
- 2 - アセチル - 3 - メトキシ - コハク酸 ジエチルエステル ;
- 3 - ベンゾイル - 2 - エトキシ - 4 - オキソ - ペンタン酸エチルエステル ; 20
- 2 - ブチリル - 3 - エトキシ - コハク酸 ジエチルエステル ;
- 2 - ベンゾイル - 3 - エトキシ - コハク酸 ジエチルエステル ;
- 2 - アセチル - 3 - [2 - (2 - エトキシ - エトキシ) - エトキシ] - コハク酸 ジエチ
ルエステル ;
- 3 - アセチル - 2 - エトキシ - 4 - オキソ - ペンタン酸エチルエステル ;
- 2 - プロピリデン - 1 - (ピリジン - 4 - イル) ブタン - 1 , 3 - ジオン ;
- 2 - エチリデン - 1 - (1 H - イミダゾール - 5 - イル) ブタン - 1 , 3 - ジオン ;
- 3 - (2 - ヒドロキシ - 5 - ニトロベンジリデン) ペンタン - 2 , 4 - ジオン ;
- 3 - (2 - ヒドロキシ - 5 - アセチルベンジリデン) ペンタン - 2 , 4 - ジオン ;
- エチル - 2 - ヒドロキシ - 4 - (1 H - イミダゾール - 4 - イル) - 3 - アセチル - 4 - 30
オキソブタノアート ;
- 4 - エチル 1 - (2 - (トリメチルシリル) エチル) - 2 - アセチルマレアート ;
- エチル - 4 - シクロヘキシル - 4 - オキソ - 3 - アセチル - ブト - 2 - エノアート ;
- エチル 3 - ((トリメチルシリル) メチルカルバモイル) - 4 - オキソペント - 2 - エノ
アート ;
- エチル - 4 - (4 - メチルシクロヘキシル) - 4 - オキソ - 3 - アセチル - ブト - 2 - エ
ノアート ;
- 1 - (2 - (ジメチルアミノ) エチル) 4 - エチル 2 - アセチルマレアート ;
- ベンジル 3 - アセチル - 4 - オキソペント - 2 - エノアート ; および
- 4 - アセチル - 9 - メチルデカ - 3 , 8 - ジエン - 2 , 5 - ジオン。 40

【請求項 8】

悪臭中和剤として請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の式 1 の化合物を含む消費者製品。

【請求項 9】

化粧製品、家庭用製品および繊維ケア製品からなる群から選択される請求項 8 に記載の
消費者製品。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の式 1 の化合物またはそれらの混合物を約 0 . 0 1 ~ 約
2 0 重量 % 含む請求項 8 または 9 に記載の消費者製品。

【請求項 11】

悪臭中和効果を基質に与える方法であって、該基質を請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載

の消費者製品に接触させることを含む前記方法。

【請求項 1 2】

基質が繊維製品、硬表面、皮膚および毛からなる群から選択される請求項 1 1 の方法。

【請求項 1 3】

下記を含む、消費者製品を空間に分散せしめる方法：

(a) 消費者製品に式 1 の化合物を導入すること；および

(b) 有効量の前記消費者製品を空間に分散せしめること。

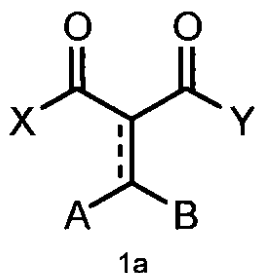
【請求項 1 4】

消費者製品が家庭用製品の群から選択される請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

式 1 a の化合物

【化 2】



10

20

式中、

X および Y は独立して下記からなる群から選択される残基であり、

- C R¹ R² R³、式中、

R¹、R²、および R³ は独立して H、炭化水素残基、または炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなるリストから選択されるものを含むものであり；

- N R⁴ R⁵、式中、

R⁴ および R⁵ は独立して H、炭化水素残基；または

R⁴ および R⁵ はこれらが結合している窒素と一緒に 3、5 または 6 員環を形成し；または R⁴ および R⁵ は炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなるリストから選択されるものを含むものであり；

30

そして

- O R⁶、式中、

R⁶ は炭化水素残基；または

R⁶ は炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなるリストから選択されるものを含むものであり；

A は - C O O R⁷、式中、

40

R⁷ は炭化水素残基；もしくは

R⁷ は炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；または

A は - C (O) R⁸、式中、

R⁸ は炭化水素残基；もしくは

R⁸ は炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；

B は - N R^{1 6} R^{1 7}、式中、

50

R^{16} および R^{17} は独立して H、または炭化水素残基；もしくは
 R^{16} および R^{17} は独立して炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子として
 ヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；または

B は $-OR^{15}$ 、式中、

R^{15} は H、または炭化水素残基；もしくは

R^{15} は炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；

点線は炭素 - 炭素結合と一緒に単結合を表し；

10

ただし、

$X = Y$ で Y がエトキシであるとき、B はメトキシではなく；そして

X がエトキシであり Y がメチルであるとき、B はメトキシまたはエトキシではない。

【請求項 16】

A が $-COOC_2H_5$ である、請求項 15 に記載の化合物。

【請求項 17】

B がヒドロキシルまたは $-O-C_2H_5$ である請求項 15 または 16 に記載の化合物。

【請求項 18】

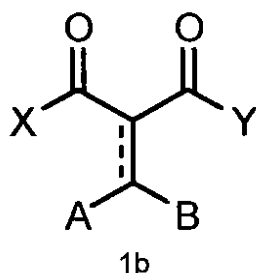
下記からなる群から選択される請求項 15 に記載の化合物：3 - アセチル - 2 - ヒドロキシ - 4 - オキシ - ペンタン酸エチルエステル；2 - アセチル - 3 - ヒドロキシ - コハク酸 ジエチルエステル；2 - ベンゾイル - 3 - ヒドロキシ - コハク酸 ジエチルエステル；2 - アセチル - 3 - ヒドロキシ - コハク酸 4 - エチルエステル 1 - (2 - メトキシ - エチル) エステル；3 - ベンゾイル - 2 - エトキシ - 4 - オキシ - ペンタン酸エチルエステル；2 - ブチリル - 3 - エトキシ - コハク酸 ジエチルエステル；および 2 - ベンゾイル - 3 - エトキシ - コハク酸 ジエチルエステル。

20

【請求項 19】

式 1b の化合物：

【化 3】



30

式中、

X および Y は独立して下記からなる群から選択される残基であり、

$-CR^1R^2R^3$ 、式中、

R^1 、 R^2 、および R^3 は独立して H、炭化水素残基、または炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなるリストから選択されるものを含むものであり；

40

$-NR^4R^5$ 、式中、

R^4 および R^5 は独立して H、炭化水素残基；または

R^4 および R^5 はこれらが結合している窒素と一緒に 3、5 または 6 員環を形成し；または R^4 および R^5 は炭化水素残基であって少なくとも 1 つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなるリストから選択されるものを含むものであり；

そして、

50

- OR⁶、式中、

R⁶は炭化水素残基；または

R⁶は炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなるリストから選択されるものを含むものであり；

Aはn-ヘブチル、-COOC₂H₅および-CH₂-CH(CH)₃-(CH₂)₂-CH=CH(CH₃)₂からなる群から選択され；

Bは水素であり；

点線は炭素-炭素結合と一緒に二重結合を表し；

ただし、

X=YでYがメチルまたはメトキシであるとき、Aは-COOC₂H₅ではなく；

X=YでYがメチル、メトキシまたはエトキシであるとき、Aはn-ヘブチルではなく；

XがメチルでありYがエトキシであるとき、Aはn-ヘブチルではない。

【請求項20】

下記からなる群から選択される請求項19に記載の化合物：

2-ベンゾイル-デク-2-エン酸エチルエステル；

2-アセチル-5,9-ジメチル-デカ-2,8-ジエン酸エチルエステル；

2-アセチル-デク-2-エン酸 2-(2-メトキシ-エトキシ)-エチルエステル；

1-(4-tert-ブチル-フェニル)-3-(4-メトキシ-フェニル)-2-オクチリデン-プロパン-1,3-ジオン；

2-オクチリデン-マロン酸ジベンジルエステル；

2-カルバモイル-デク-2-エン酸メチルエステル；

2-ブチリル-ブト-2-エン二酸ジエチルエステル；

2-アセチル-ブト-2-エン二酸 1-ベンジルエステル 4-エチルエステル；

2-アセチル-ブト-2-エン二酸 4-エチルエステル 1-(2-メトキシ-エチル)エステル；

3-カルバモイル-4-オキソ-ペント-2-エン酸エチルエステル；

2-(2,2-ジメチル-プロピニル)-ブト-2-エン二酸 4-エチルエステル 1-メチルエステル；

2-ペント-4-イノイル-ブト-2-エン二酸 4-エチルエステル 1-メチルエステル；

4-エチル 1-(2-(トリメチルシリル)エチル)-2-アセチルマレアート；

エチル-4-シクロヘキシル-4-オキソ-3-アセチル-ブト-2-エノアート；

エチル 3-(2-(トリメチルシリル)メチルカルバモイル)-4-オキソペント-2-エノアート；

エチル-4-(4-メチルシクロヘキシル)-4-オキソ-3-アセチル-ブト-2-エノアート；および

1-(2-(ジメチルアミノ)エチル) 4-エチル 2-アセチルマレアート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、悪臭中和化合物およびそれを含有する組成物に関する。より詳しくは、本発明は、ある種の電子吸引性アルケン類そのヒドロキシル付加化合物およびアルコキシ付加化合物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

悪臭は不快な臭いであって、空気中および多くの基質(substrate)、例えば繊維製品、硬表面、皮膚、および毛の上に存する。悪臭は人的または環境的な素因を有する。例えば、汗、尿および糞便の悪臭の源は人的なものであり、キッチンおよび調理の悪臭の源は環境的なものである。人的な悪臭は繊維、毛、および皮膚に容易に付着(deposit)し、

10

20

30

40

50

環境的な悪臭もこれらの基質に付着する性質がある。

【 0 0 0 3 】

アミン類、チオール類、スルフィド類、単鎖脂肪属の酸類およびオレフィンの酸類、例えば脂肪酸類、は、典型的な化合物として、汗、家庭用品、および環境の悪臭において見出され、またそれらの原因となるものである。これらのタイプの悪臭は、典型的にはインドール、スカトール、およびメタンエチオールのようなトイレおよび動物の臭いに見出されるもの；ピペリジンおよびモルホリンのような尿に見出されるもの；ピリジンおよびトリエチルアミンのようなキッチンおよびゴミの臭いに見出されるもの；ならびに単鎖脂肪酸、例えば3-メチル-3-ヒドロキシヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸または3-メチル-2-ヘキセン酸のような、脇の下に見出されるもの、を含む。脇の下に見出される化合物の記載は、例えばXiao-Nong Zeng et al., Journal of Chemical Ecology, Vol. 17, No. 7, 1991 page 1469 -1492にあるところ、これを参照によって本明細書に組み入れる。

10

【 0 0 0 4 】

悪臭に対処するためのいくつかのアプローチがなされている。これらのアプローチには、悪臭により強い好ましい臭いを重ねることによってマスクすること、悪臭の嗅覚受容体をブロックすることによる交差適応、ラウールの法則に従って負の偏差を生ぜしめる成分を混合することによる悪臭の抑制、多孔質またはケージ様の構造によって悪臭を吸収することによる悪臭の除去、および抗菌剤および酵素阻害剤のようなルートによって悪臭の生成を回避すること、が含まれる。本技術分野において知られている方法はある種の悪臭を中和することができるが、依然として悪臭に対してさらに一層有効な他の化合物が必要とされている。

20

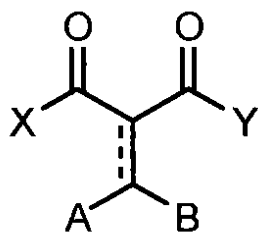
【 発明の開示 】

【 0 0 0 5 】

驚くべきことに、本発明者らはここに悪臭を中和することができる新しいクラスの化合物を見出した。

すなわち、本発明は第一の側面において式 1 の化合物の悪臭中和剤としての使用に関する。

【 化 1 】



1

30

【 0 0 0 6 】

式中、

40

XおよびYは独立して以下からなる群から選択される残基であり、

-CR¹R²R³、式中、

R¹、R²、およびR³は独立してH、炭化水素残基、または炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなるリストから選択されるものを含むものであり；

-NR⁴R⁵、式中、

R⁴およびR⁵は独立してH、炭化水素残基、好ましくはC₁-C₂₀アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、C₄-C₈シクロアルキル、例えばシクロペンチルおよびシクロヘキシル；またはR⁴およびR⁵はこれらが結合して

50

いる窒素と一緒に3、5または6員環を形成し；または炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなるリストから選択されるものを含むものであり；および

-OR⁶、式中、R⁶は炭化水素残基、好ましくはR⁶はC₁-C₂₀アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、tert.-ブチル；C₃-C₈シクロアルキル、例えばシクロブチル、シクロペンチルおよびシクロヘキシル；C₃-C₁₀アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニル、およびイソブテニル；C₆-C₁₀アリール、例えばフェニルまたはナフチル；またはC₇-C₁₀アルキルアリール、例えばベンジル；またはR⁶は炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなるリストから選択されるものを含むものであり；

10

【0007】

AはH、または-COOR⁷、式中、R⁷は炭化水素残基、好ましくはC₁-C₅アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、およびtert.-ブチル；C₂-C₅アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニルおよびイソブテニル；C₆-C₁₀アリール、例えばフェニルおよびナフチル；C₇-C₁₀アルキルアリール、例えばベンジル；または炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；

20

-C(O)R⁸、式中、R⁸は炭化水素残基、好ましくはC₁-C₅アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、およびtert.-ブチル；C₃-C₅アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニルおよびイソブテニル、C₆-C₁₀アリール、例えばフェニルおよびナフチル；C₇-C₁₀アルキルアリール、例えばベンジル；または炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；または

-CR⁹R¹⁰R¹¹、式中、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は独立してH、炭化水素残基、または炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；

30

【0008】

BはH；-CR¹²R¹³R¹⁴、式中、R¹²、R¹³およびR¹⁴は独立してH、炭化水素残基；-OC(O)R¹⁸、式中、R¹⁸はH、または炭化水素残基、好ましくはC₁-C₂₀アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、およびtert.-ブチル；C₃-C₈シクロアルキル、例えばシクロブチル、シクロペンチルおよびシクロヘキシル；C₃-C₁₀アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニル、およびイソブテニル；C₆-C₁₀アリール、例えばフェニルまたはナフチル；またはC₇-C₁₀アルキルアリール、例えばベンジル；またはR¹²、R¹³およびR¹⁴は独立して炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；そして

40

点線は炭素-炭素結合と一緒に二重結合を表し；または

【0009】

Bは-NR¹⁶R¹⁷、式中、R¹⁶およびR¹⁷は独立してH、炭化水素残基、好ましくはC₁-C₂₀アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、およびtert.-ブチル；またはC₃-C₈シクロアルキル、例えばシクロブチル、シクロペンチルおよびシクロヘキシル；または炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；また

50

は

-OR¹⁵、式中、R¹⁵はH、炭化水素残基、好ましくはC₁-C₂₀アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、および tert.-ブチル；C₃-C₈シクロアルキル、例えばシクロブチル、シクロペンチルおよびシクロヘキシル；C₃-C₁₀アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニル、およびイソブテニル；C₆-C₁₀アリール、例えばフェニルまたはナフチル；またはC₇-C₁₀アルキルアリール、例えばベンジル；またはR¹⁵は炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；そして点線は炭素-炭素結合と一緒に単結合または二重結合を表し；

AおよびBは同時に水素ではない。

【0010】

式1の化合物のうち、点線が炭素-炭素結合と一緒に単結合を表すものは、その全ての互変異性型を含む。

とくに好ましいのは式1の化合物のうち、XまたはYが式-CR¹R²R³の残基であり、R¹、R²およびR³はそれらが結合している炭素原子と一緒に以下からなる群から選択される残基を形成するものである。

C₁-C₂₀アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、エチルヘキシルおよびtert.-ブチル、

C₁-C₂₀アルキルであってO、N、Si、Cl、およびBrからなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含有するもの、例えばエトキシエチル、メトキシエチル、2-エトキシ-2-メチルエチル、シアノメチル、アセトアミドエチル、ジエチルアミノカルバモイルエチルおよびトリメチルシリルオキシエチル；

C₃-C₈シクロアルキル、例えばシクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロオクチル；

C₃-C₈シクロアルキルであってヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成しているO、N、Si、Cl、およびBrからなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含み、例えばオキサシクロプロピルおよびテトラヒドロフラン；

C₆-C₁₂アルキルシクロアルキル、例えばメチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキシル、およびメチルシクロペンチル；

C₆-C₁₂アルキルシクロアルキルであってヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成しているO、N、Si、Cl、およびBrからなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含むもの、例えば(4-ヒドロキシ)-シクロヘキシルメチル；

【0011】

C₆-C₁₂シクロアルキルアルキル、例えば(4-メチル)-シクロヘキシルおよび2-(2-ブチル)-シクロヘキシル；

C₆-C₁₂シクロアルキルアルキルであってヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成しているO、N、Si、Cl、およびBrからなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含むもの、例えば(4-メトキシ)-シクロヘキシル、(2-メトキシ)-シクロヘキシルおよび4-アザシクロヘキシル；

C₂-C₁₀アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニル、イソブテニル；

C₂-C₁₀アルケニルであってヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成しているO、N、Si、Cl、およびBrからなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含むもの、例えばエチルオキシビニルおよび(2-プロペニルオキシ)-エチル；

C₂-C₁₀アルキニル、例えばプロピニル；

C₂-C₁₀アルキニルであってヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成しているO、N、Si、Cl、およびBrからなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含むもの；

C₆-C₁₀アリール、例えばフェニル；

10

20

30

40

50

C₆-C₁₀ アリールであって、C₁-C₁₅ アルキルおよびC₁-C₁₅ アルコキシからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されているもの、例えばp-メトキシフェニル；

C₅-C₁₀ ヘテロアリール、例えばピリジニル、フラニル、ピリル (pyrryl)、イミダゾリル；

C₇-C₁₀ アルキルアリール、例えばベンジル；および

C₇-C₁₀ アルキルアリールであって、C₁-C₁₅ アルキル、C₁-C₁₅ アルコキシ、アミノ C₁-C₁₅ アルキルアミノ、およびC₂-C₃₀ ジアルキルアミノ、例えばメトキシベンジル、ヒドロキシベンジル、ジヒドロキシベンジル、(2-ヒドロキシ-4-メトキシ)-ベンジルおよび(2-ヒドロキシ-4-シアノ)-ベンジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されているもの。

10

【0012】

式1の化合物のうち、Aが -CR⁹R¹⁰R¹¹であるものには、R⁹、R¹⁰およびR¹¹が、それらが結合している炭素原子と一緒に炭化水素残基として下記からなる群から選択されるものを形成しているものを包含する。C₁-C₂₀ アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、および tert.-ブチル；C₄-C₈ シクロアルキル、例えばシクロペンチルおよびシクロヘキシル；C₃-C₁₀ アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニル、およびイソブテニル；C₆-C₁₀ アリール、例えばフェニルおよびナフチル；C₆-C₁₀ アリールであって、少なくとも1つの置換基としてヒドロキシル、C₁-C₅ アルコキシ、フェノキシ、ベンジルオキシ、アセチル、ベンゾイル、アミノ C₁-C₅ アルキルアミノ、C₁-C₅ ジアルキルアミノ、ニトロ、クロロおよびブロモ、例えば(2-ヒドロキシ-5-ニトロ)フェニル、(2-ヒドロキシ-5-アセチル)フェニル、(2-ヒドロキシ-4-メトキシ)フェニル、(2-ヒドロキシ)フェニル、および(3-エトキシ-4-ヒドロキシ)フェニル；およびC₅-C₈ ヘテロアリールからなる群から選択されるものを有するもの、例えばピリジニル、フラニル、ピリール、およびイミダゾリル。

20

【0013】

式1の化合物のうち、Bが -CR¹²R¹³R¹⁴であるものには、R¹²、R¹³およびR¹⁴が、それらが結合している炭素原子と一緒に炭化水素残基として下記からなる群から選択されるものを形成しているものを包含する。C₁-C₁₀ アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、および tert.-ブチル；C₄-C₈ シクロアルキル、例えばシクロペンチルおよびシクロヘキシル；C₃-C₁₀ アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニルおよびイソブテニル；およびC₆-C₁₀ アリール、例えばフェニルまたはナフチル。

30

【0014】

同様に好ましいのは、式1の化合物のうち、Aが -CR⁹R¹⁰R¹¹でありBが水素または -CR¹²R¹³R¹⁴であるもの、および式1の化合物のうち、Aが -COOR⁷または -C(O)R⁸であり、Bが水素または -CR¹²R¹³R¹⁴、-NR¹⁶R¹⁷、および -OR¹⁵からなる群から選択される残基であるものである。

式1の化合物のうち、Bが -NR¹⁶R¹⁷であり、R¹⁶とR¹⁷の炭素数の総和が10より大きいものは好ましい。

40

とくに好ましいのは、式1の化合物のうち例1～34に具体的に示したものである。

【0015】

同様に好ましいのは、式1の化合物のうち、下記からなる群から選択されるものである。2-(3,7-ジメチル-オクタ-2,6-ジエニリデン)-マロン酸ジエチルエステル；3-オクチリデン-ペンタン-2,4-ジオン；2-ピリジン-2-イルメチレン-マロン酸ジエチルエステル；2-オクチリデン-マロン酸ジメチルエステル；2-エトキシカルボニル-ブト-2-エン二酸ジエチルエステル；2-アセチル-ペント-2-エン酸エチルエステル；2-オクチリデン-マロン酸ジエチルエステル；2-デシリデン-マロン酸ジエチルエステル；2-アセチル-デク-2-エン酸エチルエステル；2-(2-ヒドロキシ-ベンジリデン)-1-フェニル-ブタン-1,3-ジオン；2-(2-ヒドロキシ-ベンジリデン)-マロン酸ジエチルエステル；3-(2-ヒドロ

50

キシ-ベンジリデン)-ペンタン-2,4-ジオン； 3-(2-ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンジリデン)-ペンタン-2,4-ジオン； 2-(2-ヒドロキシ-ベンジリデン)-3-オキソ-ブチル酸エチルエステル； 2-エトキシカルボニル-オキシメチレン-マロン酸ジエチルエステル； および2-アセトキシメチレン-マロン酸ジエチルエステル。

【0016】

本発明者らは、本発明の化合物が官能基として-SH、-NHR、または-NH₂から選択されるものを含む悪臭化合物の中和を前記官能基との化学反応によって行い、これによって悪臭の中和を行うことができることを見出した。また、本発明の化合物は化学反応によってアンモニアとも反応し得る。本発明の式1の化合物のうち点線が炭素-炭素結合と一緒に二重結合を表すものによる悪臭の中和は、前記官能基を電子吸引力性二重結合に付加 (addition) することによって起こると考えられるが、この理論に拘束されることなく、本発明の式1の化合物のうち点線が炭素-炭素結合と一緒に単結合を表すものによる悪臭の中和は、脱離/付加機構によって起こると考えられる。

10

【0017】

驚くべきことに、式1の化合物のうちいくつかはカルボキシル基を含む化合物、例えば3-メチルヘキサン酸、の悪臭を中和する。

式1の化合物は、悪臭化合物に対して、例えばフマル酸ジヘキシル (DHF) よりはるかに、とくに水性環境において、高活性であり、これは例に示すとおりである。したがって、はるかに低い濃度によって、本発明の化合物は悪臭の低減をDHFによって得られる低減と同程度に達成することができる。フマル酸ジヘキシルは既に長期にわたり悪臭消去剤として使われていて、そのため比較例として選んだ。

20

「活性(active)」とは、悪臭化合物のヘッドスペース(headspace)における、%による濃度の減少を意味する。ヘッドスペースの分析は、例において、より詳細に説明するように、試験サンプルのヘッドスペースにおいて規定された領域のGC-MSによる分析である。

【0018】

本発明の化合物は、従来の技術および方法を用いて、広範な消費者製品に導入することができる。これには直接本発明の化合物を消費者製品に混和するかまたは本発明の式1の化合物を含む組成物を混和し、それを次に消費者製品に混合してもよい。前記組成物は、例えばアルコール溶液または水溶液であって、フレグランスのような他の成分を含む。したがって、本発明によって、さらに本発明の式1の化合物を活性成分として含む組成物の製造方法が与えられる。また、本発明によって、該化合物を含む消費者製品の製造方法が与えられる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の化合物の有効な悪臭の中和に必要とされる量は、同化合物が導入される製品およびタイプに依存する。また、環境条件、例えば湿度やpHにも依存する。例えば、消臭スプレー中や脱臭スプレー中において用いられる場合、製品には最終物質を約0.01~約10重量%含んでよく、好ましくは約0.1~約1重量%含んでよい。部屋の脱臭フィルター装置、例えば調理フード、において用いられる場合には、化合物の量をフィルター重量の約0.1~約20重量%としてよい。したがって、本発明は一側面において、式1の化合物またはそれらの混合物を約0.01~約20重量%含む消費者製品に関する。

40

本発明の他の側面は、悪臭中和効果を基質、例えば皮膚、毛または繊維製品、に与える方法であって、該基質を式1の化合物を含む消費者製品に接触させることを含む前記方法に関する。

【0020】

本発明には、式1の化合物を含む消費者製品を閉鎖空間、例えば部屋、クローゼット、チェストおよび引き出し、に分散せしめる方法をも包含する。この方法には、消費者製品に式1の化合物を導入することおよび有効量の前記消費者製品の空間への分散を、例えばスプレー、噴霧および/または蒸散(volatilising)により、行うことを含む。

50

本明細書において「消費者製品」に包含されるものは、例えば化粧品、包含される製品としては消臭剤、制汗剤、スキนครリームおよびスキンローション、シャンプー、香水および歯磨き粉など、ならびにホームケア製品および繊維ケア製品、包含される製品としては空気清浄剤、表面クリーナー、洗剤、繊維コンディショナー、繊維のすすぎコンディショナーおよび衣服、室内装飾品、カーテン、絨毯および吸着物質に用いる製品などである。

本明細書において化粧品の意味は、人体に用いられることが意図される物であって、クレンジング、美化、魅力の増進、または外観を変えることを目的とし、体の構造や機能には影響を与えないものである。

【0021】

10

吸着物質に包含されるのは、ネコのトイレ砂、およびフィルター等である。特定の態様において、「フィルター」の意味は、あらゆる種類のフィルターであって、空気の悪臭を減少せしめる装置の部品として用いられるものであり、例えばキッチン、ボールルーム、ごみ箱、車および冷蔵庫において用いられるものである。前記装置には調理フード、掃除機およびネコ用のトイレが包含される。

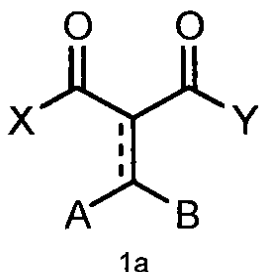
消費者製品の形態は以下のものであってよい。液状、例えば表面に注ぐかもしくはスプレーするもの；固体、例えばパウダーもしくはコンパクトパウダー、もしくはキャンドルの形態；または半固体、例えばゲル。

【0022】

20

いくつかの化合物は文献に記載されたものであるが、他は記載されたものではなく、新規である。したがって、本発明の他の側面において、式1aの化合物が与えられる。

【化2】



30

式中、

XおよびYは上におけるものと同じ定義を有し、

Aは $-COOR^7$ 、式中、 R^7 は炭化水素残基、好ましくは C_1 - C_5 アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、およびtert.-ブチル； C_2 - C_5 アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニルおよびイソブテニル； C_6 - C_{10} アリール、例えばフェニルおよびナフチル； C_7 - C_{10} アルキルアリール、例えばベンジル；または炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；または

Aは $-C(O)R^8$ 、式中、 R^8 は炭化水素残基、好ましくは C_1 - C_5 アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、およびtert.-ブチル； C_3 - C_5 アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニルおよびイソブテニル、 C_6 - C_{10} アリール、例えばフェニルおよびナフチル； C_7 - C_{10} アルキルアリール、例えばベンジル；または炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；

40

【0023】

Bは $-NR^{16}R^{17}$ 、式中、 R^{16} および R^{17} は独立してH、または炭化水素残基；または R^{16} および R^{17} は独立して炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素

50

、塩素および臭素からなる群から選択されるものを含むものであり；または
 Bは-OR¹⁵、式中、R¹⁵はH、または炭化水素残基、好ましくはC₁-C₂₀アルキル、例えば
 メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、および tert.
 -ブチル；C₃-C₈シクロアルキル、例えばシクロブチル、シクロペンチルおよびシクロ
 ヘキシル；C₃-C₁₀アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニル、およびイソブテニ
 ル；C₆-C₁₀アリール、例えばフェニルまたはナフチル；またはC₇-C₁₀アルキルアリール
 、例えばベンジル；または

R¹⁵は炭化水素残基であって少なくとも1つのヘテロ原子としてヒドロキシル基、カルボ
 ニル基、エーテル基またはエステル基を形成する酸素、窒素、ケイ素、塩素および臭素
 からなる群から選択されるものを含むものであり；

10

点線は炭素-炭素結合と一緒に単結合を表し；

ただし、

X=YでYがエトキシであるとき、Bはメトキシではなく；そして

XがエトキシでありYがメチルであるとき、Bはメトキシまたはエトキシではない。

【0024】

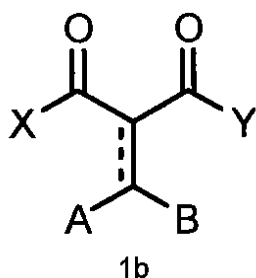
特定の態様においては、式1aの化合物のAが-COOC₂H₅でありBがヒドロキシルまたは-O-C
₂H₅であり、例えば、3-アセチル-2-ヒドロキシ-4-オキソ-ペンタン酸エチルエステル；
 2-アセチル-3-ヒドロキシ-コハク酸 ジエチルエステル；2-ベンゾイル-3-ヒドロキシ-コ
 ハク酸 ジエチルエステル；2-アセチル-3-ヒドロキシ-コハク酸 4-エチルエステル 1-(2
 -メトキシ-エチル) エステル；3-ベンゾイル-2-エトキシ-4-オキソ-ペンタン酸エチルエ
 ステル；2-ブチリル-3-エトキシ-コハク酸 ジエチルエステル；および2-ベンゾイル-3-
 エトキシ-コハク酸 ジエチルエステルである。

20

【0025】

本発明の他の側面において、式1bの化合物が与えられる。

【化3】



30

式中、

XおよびYは上におけるものと同じ定義を有し、

Aはn-ヘブチル、-COOC₂H₅および -CH₂-CH(CH)₃- (CH₂)₂-CH=CH(CH₃)₂からなる群から選
 択され

Bは水素であり；

点線は炭素-炭素結合と一緒に二重結合を表し；

ただし、

X=YでYがメチルまたはメトキシであるとき、Aは-COOC₂H₅ではなく；

X=YでYがメチル、メトキシまたはエトキシであるとき、Aはn-ヘブチルではなく；

XがメチルでありYがエトキシであるとき、Aはn-ヘブチルではない。

40

【0026】

特定の態様において、式1bの化合物は以下 からなる群から選択される：2-ベンゾイル-
 デク-2-エン酸エチルエステル；2-アセチル-5,9-ジメチル-デカ-2,8-ジエン酸エチルエ
 ステル；2-アセチル-デク-2-エン酸 2-(2-メトキシ-エトキシ)-エチルエステル；1-(4-
 tert-ブチル-フェニル)-3-(4-メトキシ-フェニル)-2-オクチリデン-プロパン-1,3-ジオン
 ；2-オクチリデン-マロン酸ジベンジルエステル；2-カルバモイル-デク-2-エン酸メチ
 ルエステル；2-ブチリル-プト-2-エン二酸ジエチルエステル；2-アセチル-プト-2-エン

50

二酸1-ベンジルエステル 4-エチルエステル； 2-アセチル-ブト-2-エン二酸4-エチルエステル 1-(2-メトキシ-エチル) エステル； 3-カルバモイル-4-オキソ-ペント-2-エン酸エチルエステル； 2-(2,2-ジメチル-プロピニル)-ブト-2-エン二酸4-エチルエステル 1-メチルエステル； 2-ペント-4-イノイル-ブト-2-エン二酸4-エチルエステル 1-メチルエステル； 4-エチル1-(2-(トリメチルシリル)エチル)-2-アセチルマレアート； エチル-4-シクロヘキシル-4-オキソ-3-アセチル-ブト-2-エノアート； エチル3-((トリメチルシリル)メチルカルバモイル)-4-オキソペント-2-エノアート； エチル-4-(4-メチルシクロヘキシル)-4-オキソ-3-アセチル-ブト-2-エノアート； および
1-(2-(ジメチルアミノ)エチル) 4-エチル2-アセチルマレアート。

【0027】

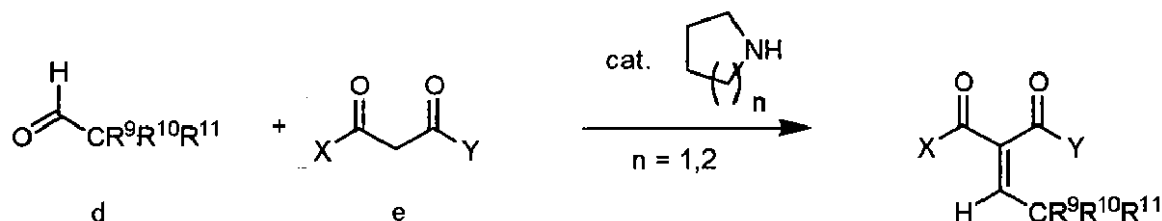
10

式1の化合物において、点線が炭素-炭素結合と一緒に二重結合を表し、Aが $-\text{CR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ を表し、Bが水素を表すものの調製は、式dのアルデヒドの式eのジカルボニル化合物との縮合、すなわちKnoevenagel縮合として知られ、スキーム1に示すものによって行うことが可能である。該縮合の実施は、好ましくは少量の（典型的には0.1-5 mol%）の環状アミン、例えばピペリジンまたはピロリジン、の存在下にて行ってもよい。

【0028】

【化4】

スキーム 1:



20

【0029】

式1の化合物のうち、点線が炭素-炭素結合と一緒に二重結合を表し、Aが $-\text{CR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ を表し、およびBが $-\text{CR}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ を表すものの調製は、式 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ のケトンの式eのジカルボニル化合物との縮合であって、ルイス酸、例えば TiCl_4 、の存在下にて行ってもよい。例えばTetrahedron 1973, 29, 635-638 (W. Lehnert)に記載のとおりである。

30

【0030】

同様に、式1の化合物のうち、点線が炭素-炭素結合と一緒に二重結合を表し、Aが $-\text{COOR}^7$ または $-\text{C}(\text{O})\text{R}^8$ を表し、Bが $-\text{CR}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ を表すものの調製は、式 $\text{R}^7\text{OOC}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ のケトエステルまたは式 $\text{R}^8(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ の α -ジケトンの式eのジカルボニル化合物との縮合であって、ルイス酸、例えば TiCl_4 、の存在下にて行ってもよい。例えばTetrahedron 1972, 28, 663-666 (W. Lehnert)に記載されている。

【0031】

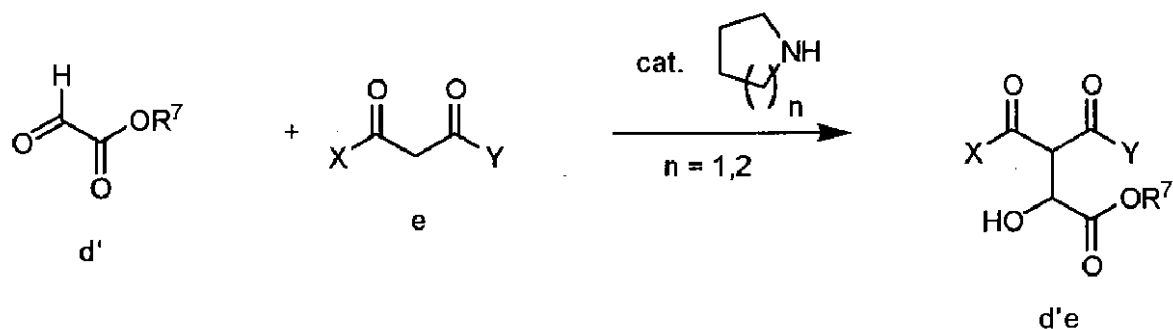
式1の化合物のうち、点線が炭素-炭素結合と一緒に単結合を表し、Aが $-\text{COOR}^7$ を表し、Bが $-\text{OH}$ を表すものの調製は、式eのジカルボニル化合物の式d'のグリオキサレートへの付加によって、好ましくは少量の（典型的には0.1-5 mol%）の環状アミン、例えばピペリジンまたはピロリジン、の存在下にてスキーム2に示すように行ってもよい。

40

【0032】

【化5】

スキーム2:



10

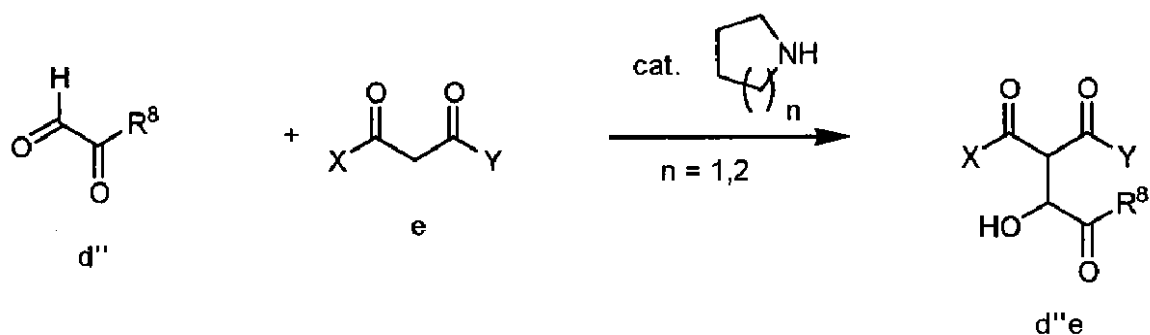
【0033】

同様に、式1の化合物のうち、点線が炭素 - 炭素結合と一緒に単結合を表し、Aが $-C(O)R^8$ を表し、Bが $-OH$ を表すものの調製は、式eのジカルボニル化合物の式 $R^8(O)C-CHO$ のアルキルグリオキサールへの付加によって、スキーム3に示すように、好ましくは少量の（典型的には0.1-5 mol%）の環状アミン、例えばピペリジンまたはピロリジン、の存在下にて行ってよい。

【0034】

【化6】

スキーム3:



30

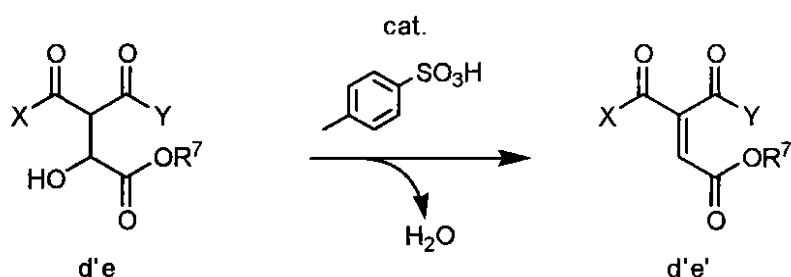
【0035】

式1の化合物のうち、点線が炭素 - 炭素結合と一緒に二重結合を表し、Aが $-COOR^7$ を表し、Bが H を表すものの調製は、式 $d'e$ の化合物から出発し、水の共沸除去をp-トルエンスルホン酸のような酸性触媒（典型的には0.1-5 mol%）の存在下にて、トルエンまたはシクロヘキサンのような水 - 共沸混合物形成性有機溶媒を用いて、スキーム4に示すように行ってよい。

【0036】

【化7】

スキーム4:



40

50

スキーム 2 示した付加工程およびスキーム 3 に示した脱水工程の実施は、同じ容器内にて続けて行ってもよい。その場合、脱水工程において添加される酸性触媒のモル量は、付加工程を触媒する環状アミンの量を少なくとも 0.1 mol% 上回るものでなければならない。

【 0 0 3 8 】

10

【化 8】

20



式 1 の化合物のうち、B が $\text{-NR}^{16}\text{R}^{17}$ であるものの調製は、 $\text{HNR}^{16}\text{R}^{17}$ の反応によって、 $\text{d}^{\text{'e'}}$ のタイプの化合物の調製において記載した手順と同様に行ってよい。

30

【 0 0 4 2 】

【化 9】

40



50

$CR^9R^{10}R^{11}$ を表し、Bが-OHまたは-OC(O) R^{18} を表すものの調製は、efのタイプの化合物の調製の手順に従って、ClC(O)OC₂H₅を用いて行うことができる。

【 0 0 4 4 】

ここで本発明を、以下の非限定的な例を参照してさらに説明する。

これらの例は単に説明するためのものであり、当業者であれば変更および改変を本発明の範囲から逸脱することなく行うことができる。記載された実施態様は代替し合えるのみならず組み合わせることもできると解されたい。

【 0 0 4 5 】

例 1 : 2 - ベンゾイル - デク - 2 - エン酸エチルエステル

ピペリジン (0.10 ml, 0.5 mol%) をオクタナール (25.6 g, 0.20 mol) とエチルベンゾイル酢酸 (38.4 g, 0.20 mol) の混合物に 5 °C にて添加する。生成した溶液を室温に加温し、24 時間攪拌し、その間に微細なエマルションを生成せしめる。混合物をメチル t - ブチルエーテルによって希釈し、有機層の洗浄を 2 N 水性 HCl 溶液、水およびブラインによって行い、MgSO₄ 上にて乾燥する。

溶媒を真空中にて除去し、残渣の蒸留によって 18.0 g (38%) の生成物を、E/Z 混合物で、沸点 129-135 °C / 0.1 mbar のものとして得る。同化合物は無臭のオイルである。

【 0 0 4 6 】

【 化 1 0 】

¹³C-NMR (CHCl₃, 100 MHz; 主たる異性体): 194.5 (s), 164.6 (s), 148.6 (d), 137.2 (s), 133.7 (d), 133.6 (s), 129.0 (d), 128.8 (d), 61.0 (t), 31.6 (t), 29.5 (t), 29.1 (t), 28.8 (t), 28.3 (t), 22.5 (t), 14. (q), 13.9 (q).

MS (EI, 70 eV): 302 (<1, M⁺), 257 (2), 217 (10), 199 (15), 186 (15), 171 (4), 157 (13), 105 (100).

【 0 0 4 7 】

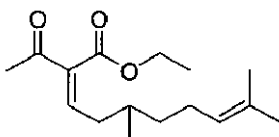
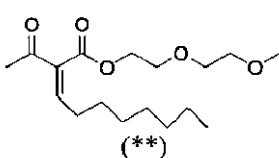
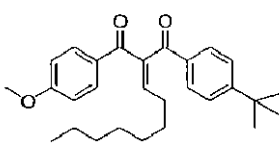
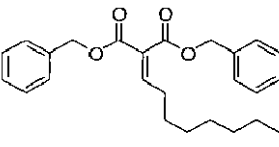
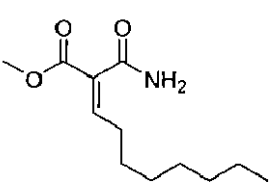
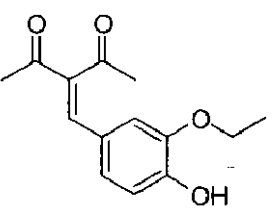
例 2 ~ 7

例 1 の手順全般に従い、以下の化合物を、(他に記載がない限り) 全て無色のオイルで実質的に無臭のものとして調製した。

10

20

【表 1】

	構造	物性 データ	¹³ C-NMR CDCl ₃ , 100 MHz (主たる異性体のみ)	MS EI, 70 eV
2		沸点 127 / 0.07 [°C / mbar]	194.9 (s), 166.5 (s), 147.5 (d), 139.8 (s), 131.6 (s), 124.2 (d), 59.4 (t), 39.5 (t), 35.3 (t), 32.3 (d), 27.4 (t), 25.7 (q), 22.4 (q), 19.6 (q), 14.4 (q), 14.1 (q).	266 (29, M ⁺), 221 (27), 205 (26), 177 (29), 149 (20), 43 (100).
3		沸点 168-171°C / 0.08 [°C / mbar]	195.0 (s), 168.8 (s), 149.3 (d), 136.6 (s), 71.8 (t), 70.4 (t), 68.9 (t), 63.5 (t), 58.9 (q), 32.5 (t), 30.0 (t), 29.2 (t), 29.0 (t), 27.0 (t), 22.5 (t), 27.0 (q), 14.0 (q).	272 (<1), 239 (7), 195 (17), 137 (45), 124 (27), 59 (94), 45 (100).
4		*	194.1 (s), 192.8 (s), 163.9 (s), 156.2 (s), 147.9 (d), 141.9 (s), 133.3 (s), 131.7 (d), 130.3 (s), 129.5 (d), 125.4 (d), 123.7 (d), 55.5 (q), 35.1 (s), 31.6 (t), 31.1 (q), 31.0 (t), 31.0 (t), 29.2 (t), 28.9 (t), 22.5 (t), 14.0 (q).	420 (24, M ⁺), 363 (95), 335 (39), 279 (36), 255 (35), 161 (91), 150 (97), 135 (100).
5		*	165.3 (s), 163.8 (s), 151.1 (d), 135.6 (s), 135.4 (s), 128.5 (d), 128.4 (d), 128.3 (d), 128.2 (d), 128.0 (d), 128.0 (d), 67.0 (t), 66.9 (t), 31.7 (t), 29.9 (t), 29.2 (t), 28.9 (t), 28.3 (t), 22.6 (t), 14.1 (q).	394 (5, M ⁺), 200 (16), 197 (20), 179 (77), 123 (15), 109 (12), 91 (100).
6		*	166.8 (s), 166.2 (s), 155.3 (d), 127.3 (s), 52.3 (q), 31.6 (t), 30.4 (t), 30.0 (t), 29.2 (t), 28.9 (t), 22.6 (t), 14.0 (q).	227 (3, M ⁺), 210 (19), 178 (39), 168 (37), 153 (62), 139 (65), 113 (92), 81 (93), 41 (100).
7		* 融点 126-128°C, 白色の固体	206.4 (s), 196.4 (s), 148.4 (s), 146.0 (s), 140.6 (s), 140.1 (d), 125.0 (s), 125.0 (d), 114.9 (d), 112.2 (d), 64.6 (t), 31.7 (q), 26.3 (q), 14.7 (q).	248 (30, M ⁺), 233 (8), 2019 (4), 205 (11), 191 (11), 177 (11), 163 (25), 145 (11), 43 (100).

(*) クロマトグラフィによって精製した

(**) 得られた生成物は、約15% の2-(1-ヒドロキシ-エチリデン)-デク-3-エン酸 2-(2-メトキシ-エトキシ)-エチルエステルを含む。出発物質である3-オキソ-ブチル酸 2-(2-メト

10

20

30

40

50

キシ-エトキシ)-エチルエステルの調製は以下のとおり：

【 0 0 4 8 】

エチルアセト酢酸 (39.0 g、 0.30 mol) およびジエチレングリコールモノメチルエーテル (36.0 g、 0.30 mol) を 110 °C (オイルバスの温度) に加温し、テトライソプロピルオルトチタナート (0.60 ml、 2.0 mmol、 0.7 mol%) を添加する。温度さらに 150 °C まで上げる。30 分後、メタノール (5 g) を蒸留し回収する。温度をさらに 8 時間保持し、装置内の圧力を 800 mbar まで下げる。室温に冷ました後、残渣の蒸留を 65-120 °C / 0.06 mbar 似て行い、30.5 g の生成物として、約 10% のジエチレングリコールモノメチルエーテルを単離する (収率 44%)。

【 0 0 4 9 】

10

【 化 1 1 】

$^{13}\text{C-NMR}$ (CHCl_3 , 100 MHz): 200.4 (s), 167.0 (s), 89.9 (d), 71.8 (t), 70.4 (t), 68.8 (t), 64.2 (t), 59.0 (q), 50.0 (t), 30.0 (q).

MS (EI, 70 eV): 302 (<1 , M^+), 257 (2), 217 (10), 199 (15), 186 (15), 171 (4), 157 (13), 105 (100).

【 0 0 5 0 】

例 8: 2-アセチル-3-ヒドロキシ-コハク酸 4-エチルエステル 1-(2-メトキシ-エチル) エステル

20

エチルグリオキシラート (トルエン中 50%、 40.84 g、 0.20 mol) と 2-メトキシアセト酢酸との混合物を 5 °C に冷却し、ピペリジン (0.10 ml、 1.0 mmol、 0.5 mol%) によって処理する。混合物を徐々に室温まで加温し、1 時間攪拌する。次にメチル t-ブチルエーテルによって希釈し、有機層の洗浄を 2 N 水性 HCl 溶液およびブラインによって行う。MgSO₄ 上にて乾燥した後、溶媒を真空中にて除去し、残渣の精製をフラッシュクロマトグラフィにてシリカゲル上において行い、17.41 g の 2-アセチル-3-ヒドロキシ-コハク酸 4-エチルエステル 1-(2-メトキシ-エチル) エステルを無色で無臭のオイルとして得る (33% の収率)。混合物は 2 種の立体異性体からなる。

【 0 0 5 1 】

【 化 1 2 】

30

$^{13}\text{C-NMR}$ (CHCl_3 , 100 MHz, 両方の立体異性体): 201.7, 201.0 (s), 171.8, 171.8 (s), 167.6, 167.5 (s), 70.0, 69.9 (t), 69.7, 69.2 (d), 64.5, 64.4 (t), 62.1, 62.1 (t), 61.8, 61.7 (d), 58.8, 58.8 (q), 29.9, 29.8 (q), 13.9, 13.9 (q).

MS (EI, 70 eV): 263 (<1 , $[\text{M}+1]^+$), 245 (<1), 219 (6), 189 (36), 147 (45), 85 (39), 71 (43), 58 (65), 43 (100).

【 0 0 5 2 】

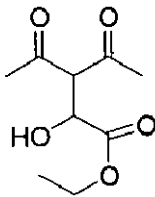
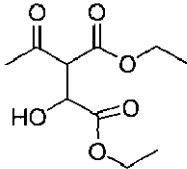
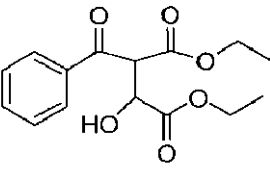
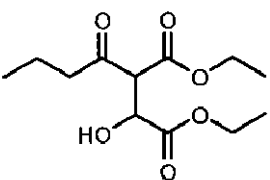
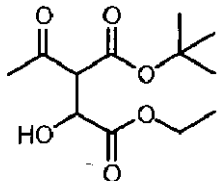
例 9 - 14:

40

例 8 の手順全般に従い、以下の化合物を、全て無色のオイルで実質的に無臭のものとして調製した。

【 0 0 5 3 】

【表 2】

	構造	$^{13}\text{C-NMR}$ CDCl_3 , 100 MHz	MS EI, 70 eV
9		(主たる異性体) 203.2 (s), 202.2 (s), 171.9 (s), 69.5 (d), 69.5 (d), 62.1 (t), 30.0 (q), 30.0 (q), 13.9 (q).	-
10		201.9 (s), 201.3 (s), 171.9 (2 s), 167.6 (s), 167.5 (s), 69.9 (d), 69.2 (d), 62.2 (2 t), 61.9 (2 t), 61.8 (d), 61.6 (d), 30.0 (2 q), 14.0 (2 q).	233 (<1, $[\text{M}+1]^+$), 159 (3), 143 (3), 130 (8), 117 (20), 102 (6), 88 (21), 85 (19), 43 (100).
11		194.7 (s), 193.2 (s), 172.0 (s), 171.8 (s), 167.7 (s), 167.4 (s), 136.2 (s), 136.0 (s), 133.9 (d), 133.8 (d), 128.8 (2 d), 128.5 (2 d), 70.6 (d), 69.9 (d), 62.2 (t), 62.0 (t), 62.0 (t), 61.9 (t), 56.8 (2 d), 14.0 (q), 13.9 (q).	294 (<1, M^+), 276 (<1), 221 (5), 192 (17), 147 (7), 105 (100).
12		204.5 (s), 204.4 (s), 172.0 (2 s), 167.7 (s), 167.5 (s), 70.0 (d), 69.3 (d), 62.1 (t), 61.9 (t), 61.8 (t), 61.0 (d), 60.9 (d), 44.7 (t), 44.6 (t), 16.7 (2 t), 14.0 (q), 13.9 (q), 13.5 (q), 13.4 (q).	260 (<1, M^+), 201 (2), 190 (8), 187 (21), 173 (14), 143 (16), 117 (35), 71 (100).
13		201.7 (s), 201.5 (s), 172.1 (2 s), 166.7 (s), 166.5 (s), 83.2 (s), 83.0 (s), 70.0 (d), 69.2 (d), 62.7 (d), 62.4 (d), 62.1 (t), 30.0 (q), 29.9 (q), 27.8 (q), 14.1 (q), 14.0 (q).	261 (<1, $[\text{M}+1]^+$), 204 (5), 187 (59), 169 (5), 161 (21), 131 (82), 117 (66), 71 (86), 57 (100).

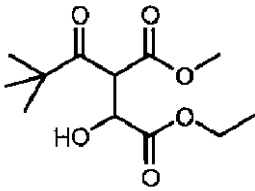
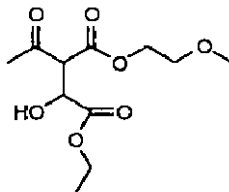
10

20

30

40

【表 3】

	構造	$^{13}\text{C-NMR}$ CDCl_3 , 100 MHz	MS EI, 70 eV
14		210.6 (s), 208.6 (s), 172.4 (s), 171.9 (s), 167.6 (s), 167.3 (s), 71.3 (d), 69.8 (d), 62.2 (t), 62.0 (t), 55.2 (d), 55.0 (d), 52.8 (q), 52.5 (q), 45.4 (s), 45.1 (s), 26.0 (q), 25.9 (q), 14.0 (q), 13.9 (q).	261 (<1, $[\text{M}+1]^+$), 203 (3), 175 (8), 158 (18), 130 (9), 103 (21), 101 (100), 69 (34), 57 (77).
15		201.6(s), 201.0(s), 171.8(2s), 167.5(2s), 69.7(d), 69.2(d), 61.8(d), 61.7(d), 69.9(2t), 64.5(t), 64.4(t), 62.1(2t), 58.8(2q), 29.9(2q), 13.9(2q).	-

10

20

【0054】

例 16: 2-ブチリル-3-ヒドロキシ-コハク酸 ジエチルエステル

2-ブチリル-3-ヒドロキシ-コハク酸 ジエチルエステル (10.0 g、38.5 mmol) および p-トルエンスルホン酸 (0.20 g) のシクロヘキサン中の溶液を、還流に至るまで Dean-Stark 装置内にて 3 時間加熱する。溶液を室温に冷まし、シクロヘキサンによって希釈し、洗浄を水、薄い NaHCO_3 水溶液およびブラインによって行う。有機層を MgSO_4 上にて乾燥し、真空中にて濃縮する。残渣のバルブ-トゥ-バルブによる蒸留を、オーブンの温度を 190-200 °C とし、0.1 mbar にて行い、生成物を無色で実質的に無臭のオイルとして得る (7.20 g、77% の収率)。

30

【0055】

【化 13】

$^{13}\text{C-NMR}$ (CHCl_3 , 100 MHz): 202.2 (s), 195.9 (s), 165.5 (s), 164.1 (s), 164.0 (s), 162.9 (s), 147.2 (s), 144.5 (s), 128.4 (d), 127.7 (d), 62.3 (t), 62.0 (t), 61.7 (t), 61.7 (t), 44.6 (t), 41.2 (t), 16.9 (t), 16.3 (t), 14.0 (q), 13.9 (q), 13.9 (q), 13.5 (q), 13.5 (q).

MS (EI, 70 eV): 197 (11, $[\text{M-OEt}]^+$), 169 (28), 143 (100), 125 (29), 71 (37).

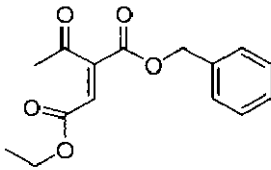
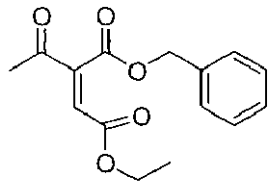
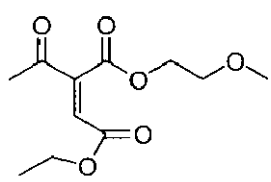
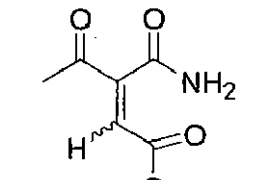
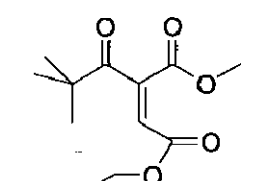
【0056】

例 17 - 22:

例 16 の手順全般に従い、以下の化合物を、全て無色のオイルで実質的に無臭のものとして調製した。

40

【表 4】

	構造	$^{13}\text{C-NMR}$ CDCl_3 , 100 MHz	MS EI, 70 eV
17		193.5 (s), 165.1 (s), 163.8 (s), 144.1 (s), 134.8 (s), 129.0 (d), 128.9 (d), 128.6 (d), 128.5 (d), 67.8 (t), 61.8 (t), 26.8 (q), 13.9 (q)	277 (<1, $[\text{M}+1]^+$), 231 (2), 170 (100), 142 (81), 124 (68), 91 (85).
18		199.6 (s), 163.9 (s), 162.5 (s), 146.6 (s), 134.5 (s), 128.6 (2 d), 128.6 (d), 128.1 (d), 67.8 (t), 61.7 (t), 30.2 (q), 13.8 (q).	-
19		(EおよびZ 異性体) 199.6 (s), 193.4 (s), 163.9 (s), 162.6 (s), 144.1 (s), 128.7 (d), 128.5 (d), 69.8 (t), 69.8 (t), 65.0 (t), 64.7 (t), 61.7 (t), 61.7 (t), 58.8 (q), 58.7 (q), 30.1 (q), 26.7 (q), 13.8 (q), 13.7 (q).	245 (2, $[\text{M}+1]^+$), 229 (6), 201 (13), 199 (6), 170 (34), 167 (31), 142 (30), 141 (55), 127 (19), 124 (21), 99 (25), 58 (100).
20		(EおよびZ 異性体) 203.5 (s), 196.4 (s), 166.4 (s), 164.8 (s), 164.5 (s), 163.6 (s), 149.2 (s), 143.4 (s), 131.2 (d), 126.1 (d), 61.7 (t), 30.8 (q), 27.1 (q), 13.9 (q), 13.8 (q).	186 (6, $[\text{M}+1]^+$), 170 (31), 156 (33), 140 (57), 114 (53), 99 (45) 70 (63), 43 (100).
21		(主たる異性体) 203.8 (s), 165.0 (s), 164.0 (s), 145.2 (s), 126.8 (d), 61.6 (t), 52.8 (q), 45.1 (s), 26.6 (q), 14.0 (q).	186 (21, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$), 154 (100), 140 (35), 126 (45).

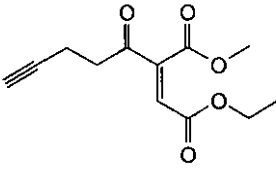
10

20

30

40

【表 5】

	構造	$^{13}\text{C-NMR}$ CDCl_3 , 100 MHz	MS EI, 70 eV
22		199.9 (s), 163.9 (s), 163.0 (s), 146.1 (s), 129.3 (d), 82.7 (s), 68.7 (d), 61.9 (t), 53.1 (q), 41.5 (t), 13.9 (q), 12.5 (t)	238 (<1, M^+), 185 (17), 157 (76), 125 (32), 81 (30), 53 (100).

10

【0057】

例 23: 2-アセチル-3-メトキシ-コハク酸 ジエチルエステル

3-アセチル-4-オキソ-ペント-2-エン酸エチルエステル (3.0 g、16.3 mmol) の溶液を例14に記載の手順に従って、エタノール(20 ml)中にて調製し、還流に至るまで20時間加熱する。溶媒を真空中にて除去し、残渣の精製をシリカゲル上のカラムクロマトグラフィによって行う。生成物を無色で実質的に無臭のオイルとして単離する(2.35 g、収率63%)。

20

【0058】

【化14】

$^{13}\text{C-NMR}$ (CHCl_3 , 100 MHz; 主たる異性体): 201.2 (s), 200.4 (s), 170.4 (s), 108.7 (s, エノール型), 77.5 (d), 69.9 (d), 67.3 (t), 61.5 (t), 30.6 (q), 29.8 (q), 23.8 (q), 15.1 (q), 15.0 (q), 14.1 (q), 14.0 (q).

MS (EI, 70 eV): 197 (11, $[\text{M-OEt}]^+$), 169 (28), 143 (100), 125 (29), 71 (37).

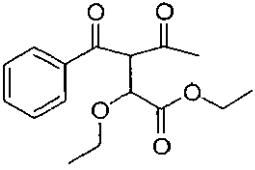
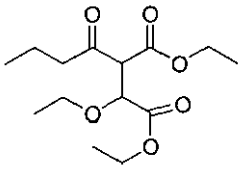
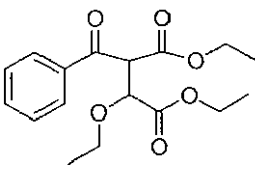
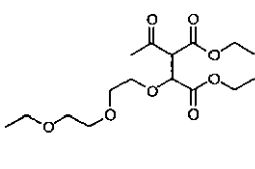
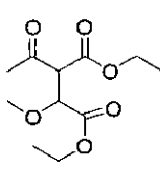
【0059】

例 24 - 27:

30

例23の手順全般に従い、以下の化合物を、全て無色のオイルで実質的に無臭のものとして調製した。

【表 6】

	構造	¹³ C-NMR CDCl ₃ , 100 MHz	MS EI, 70 eV
24		200.6 (s), 200.3 (s), 192.8 (s), 170.8 (s), 170.3 (s), 137.1 (s), 136.1 (s), 133.8 (d), 133.8 (d), 129.0 (d), 128.9 (d), 128.8 (d), 128.8 (d), 128.7 (d), 78.3 (d), 78.3 (d), 67.7 (t), 67.4 (t), 64.6 (d), 64.6 (d), 61.4 (t), 61.4 (t), 29.5 (q), 29.4 (q), 15.1 (q), 14.8 (q), 14.1 (q), 13.9 (q)	246 (4, [M-EtOH] ⁺), 219 (4), 200 (6), 177 (14), 131 (6), 105 (100).
25		202.8 (s), 170.4 (s), 166.7 (s), 166.6 (s), 77.4 (d), 77.3 (d), 67.6 (t), 67.5 (t), 61.8 (t), 61.6 (t), 61.5 (t), 61.3 (t), 60.2 (t), 46.2 (t), 44.4 (t), 16.7 (t), 16.6 (t), 15.1 (q), 15.0 (q), 14.0 (q), 13.9 (q), 13.4 (q), 13.4 (q)	242 (<1, [M-EtOH] ⁺), 215 (2), 196 (13), 171 (13), 150 (13), 145 (77), 143 (36), 31 (100).
26		192.2 (s), 170.6 (s), 170.2 (s), 166.7 (s), 136.9 (s), 133.8 (d), 133.5 (d), 128.9 (d), 128.8 (d), 128.6 (d), 128.6 (d), 78.1 (d), 77.8 (d), 67.8 (t), 67.7 (t), 61.8 (t), 61.7 (t), 61.3 (t), 57.4 (d), 55.9 (d), 15.1 (q), 14.9 (q), 14.1 (q), 14.0 (q), 13.9 (q), 13.8 (q)	276 (2, [M-EtOH] ⁺), 247 (3), 231 (2), 105 (100), 77 (22).
27		200.6 (s), 200.3 (s), 170.2 (s), 170.0 (s), 166.6 (s), 77.7 (d), 71.5 (t), 71.2 (t), 70.5 (t), 70.5 (t), 70.2 (t), 70.1 (t), 69.8 (t), 66.6 (t), 62.1 (d), 61.7 (t), 61.6 (t), 61.4 (t), 61.1 (t), 30.8 (q), 29.8 (q), 15.1 (q), 14.0 (q), 13.9 (q).	302 (<1, [M-EtOH] ⁺), 259 (4), 215 (6), 199 (3), 187 (14), 109 (24), 143 (24), 99 (36), 73 (39), 59 (40), 45 (100).
28		201.2(s), 200.5(s), 170.4(s), 77.6(d), 69.9(d), 67.3(t), 61.5(t), 30.6(q), 29.8(q), 23.8(q), 15.0(2q), 14.1(q), 14.0(q).	184(1, [M-EtOH] ⁺), 169(2), 142(13), 115(40), 87(16), 43(100).

10

20

30

40

【 0 0 6 0 】

例 29: プロピルメルカプタンの中和

23x75 mmのヘッドスペースバイアルに 0.25 mlの4 mMの試験化合物の溶液としてジメチルスルホキシド/H₂O 1:1中のものを充填する。1つのブランクサンプルとして0.25 mlのジメチルスルホキシド/H₂O 1:1を含有するものを3つの試験サンプル毎に準備する。バイアルを20 mmのアルミニウムシールであってゴムの隔壁を有するものによって密封する。15分間隔(GCによる1つの分析が実行される時間)で0.25 mlの4 mMプロピルメルカプタン溶液としてジメチルスルホキシド/H₂O 1:1中のものをカニユーレを用いて添加する。

サンプルを室温に3時間放置し、GC-MS装置に接続したヘッドスペースオートサンプラーを用いてヘッドスペース分析を行う。1つのサンプルにつき250 μlのヘッドスペース

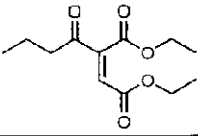
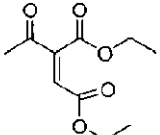
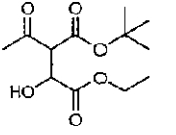
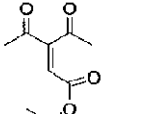
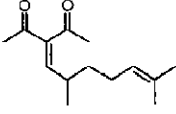
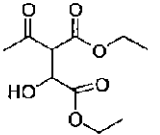
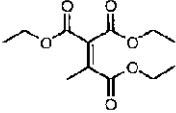
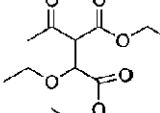
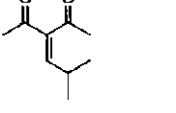
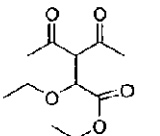
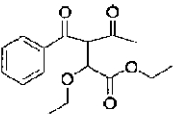
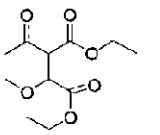
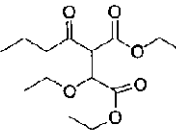
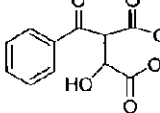
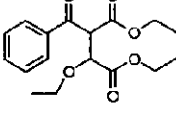
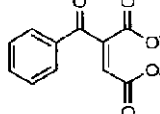
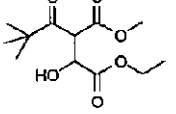
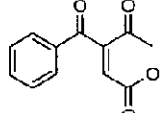
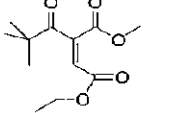
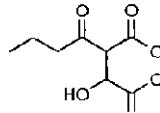
50

スを注入する。プロピルメルカプタンのピーク面積（MSイオンカレント）をブランクサンプルからの平均と比較し、ヘッドスペース濃度の減少を計算する。結果を下記表に示す。

【 0 0 6 1 】

【 表 7 】

表 1: ヘッドスペースにおける減少

試験化合物	% ヘッドスペース における減少	試験化合物	% ヘッドスペース における減少
DHF (フマル酸ジヘキシル) 比較例	5		100
	100		45
	100		8
	62		20
	64		34
	82		22
	54		38
	20		10
	100		15
	100		82
	15		

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

例 30: ヒトの汗の水性環境における中和

2 チャンバーサンプルを図 1 に示すように準備した。これは例 2 6 に記載したヘッドスペースバイアル(1') を外側の容器とし、標準的なHPLCオートサンプルバイアル (2') を内側の容器として含む。試験化合物(5.0 μmol)をビスコースフィルター (3') に吸収せしめる(CH_2Cl_2 溶液として適用し、蒸散せしめる)。100 μl の量の3-メチルヘキサン酸 (23 mM)および3-メルカプト-1-ブタノール (17 mM)の水溶液を内側のバイアル(2')の底に設置する。フィルターを含有するネジ蓋(3')をHPLCバイアル (2') 固くねじり込み、ヘッドスペースバイアル(1')の中に設置する。ヘッドスペースバイアルはゴムの隔壁を有するアルミニウムシール(5')によって閉じる。ブランクサンプルとして空のフィルターを含有するもの(3')および3-メチルヘキサン酸および3-メルカプト-1-ブタノールの水溶液を内側のバイアルに上記のように含有するものを準備した (3つの試験サンプルに1つのブランク)。試験サンプルを16時間にわたり 35 °Cに保ち、次に例 2 6 において記載したヘッドスペース分析に付す。

悪臭化合物 (3-メチルヘキサン酸および3-メルカプト-1-ブタノール)がフィルターを通して外側の領域(6')に拡散する。したがって、式 1 の化合物 (中和物質) をフィルター(3')に適用すると、外側の領域に存する汗の悪臭物質のヘッドスペース濃度がブランクサンプルと比較してより小さくなる。ヘッドスペースにおける減少を、本発明のいくつかの化合物について表 2 に列記する。

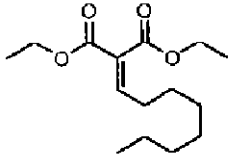
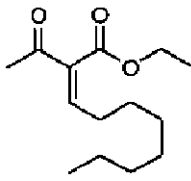
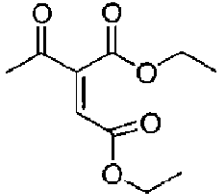
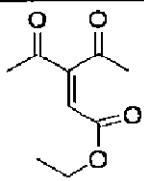
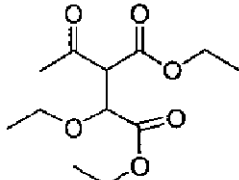
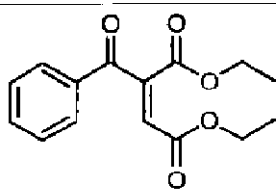
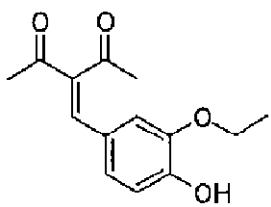
【 0 0 6 3 】

10

20

【表 8】

表 2: 悪臭化合物の%ヘッドスペースにおける減少

試験化合物	3-メルカプト-1-ブタノール	3-メチルヘキサン酸
DHF 比較例	10	0
	22	0
	35	10
	98	10
	100	0
	100	0
	85	28
	41	9

10

20

30

40

【0064】

例 31: 汗の悪臭の再構成に対する嗅覚による評価

脇の下の悪臭の再構成のエタノール溶液を1x1 cmのコットンのスワッチ (100 ml、0.1 % wt/wt) に吸収せしめ、次に50 μ lの試験化合物(エタノール中の1% 溶液)を悪臭によっ

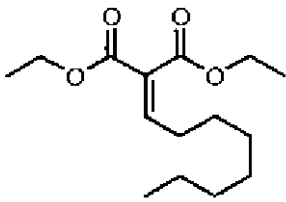
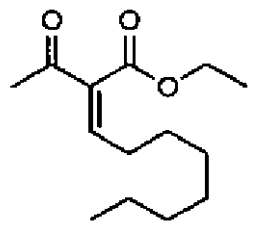
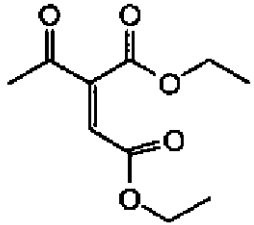
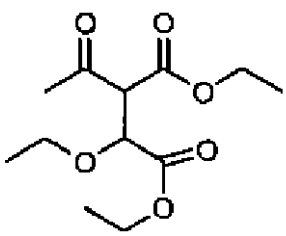
50

て処理した前記スイッチに投与した。悪臭強度の L M S (labelled magnitude scale: 分類等級スケール) による評定を、20 人の評定者による専門家のパネルによって行う。次に、結果を % 減少で表す。試験化合物を加えなかったスイッチの悪臭に対する相対的なものとする。結果を表 3 に示す。

【0065】

【表 9】

表 3. パネル試験による、脇の下の悪臭強度の減少

試験化合物	% 減少	
	59	10
	82	20
	76	30
	67	40
DHF 比較例	66	50

【0066】

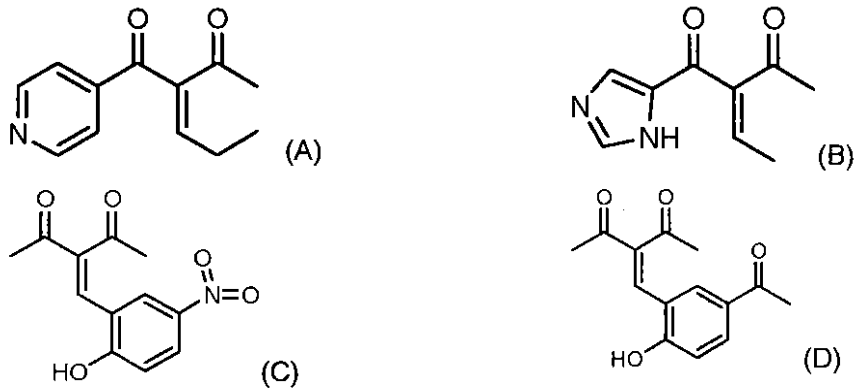
本試験によって、ほとんどの化合物がフマル酸ジヘキシル (DHF) より高い効果を有するかまたは少なくとも同等の効果を有すると感じられることが示される。

【0067】

例 32:

本発明の下記化合物も、例 1 の手順全般に従って調製できる：

【化 1 5】



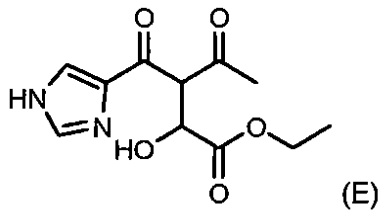
10

【 0 0 6 8 】

例 33:

本発明の下記化合物も、例 8 の手順全般に従って調製できる：

【化 1 6】



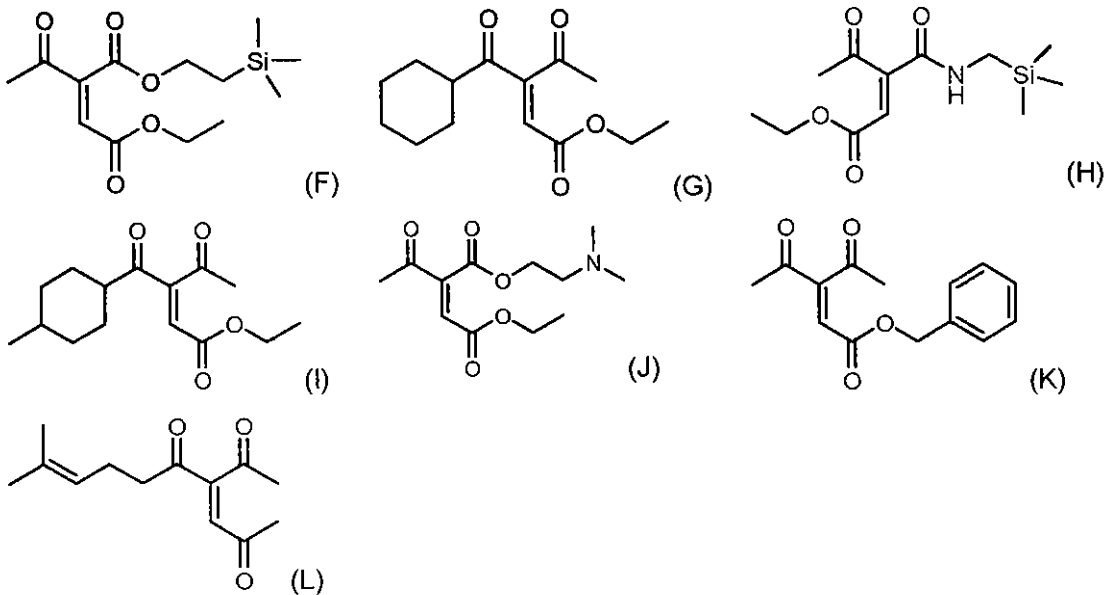
20

【 0 0 6 9 】

例 34:

本発明の下記化合物も、例 1 5 の手順全般に従って調製できる：

【化 1 7】



30

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 0 】

【図 1】本発明の化合物のヒトの汗の水性環境における中和について調べるための 2 チャ

50

ンバーサンプルを示す。

【図 1】

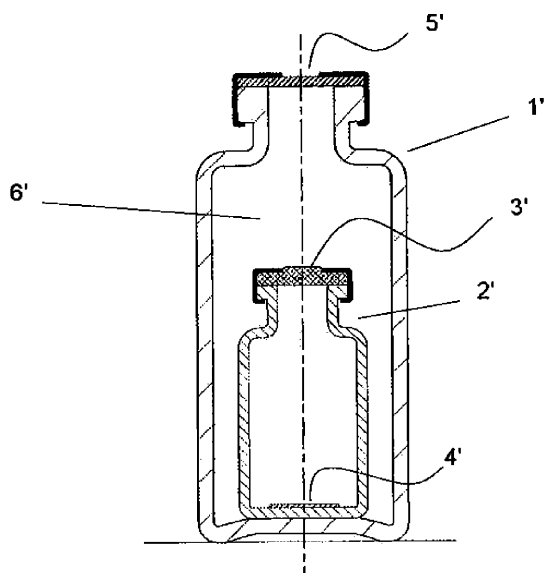


図 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/CH2006/000010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
A61K8/37	A61K8/39	A61K8/42
A61L9/04	C07C49/84	C07C69/738
C07D233/60	C07F7/10	
A61K8/49	A61K8/58	C07C235/80
	C07D213/46	
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)		
A61K A61L C07C C07F		
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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 697 036 A (GIORDANO ET AL) 29 September 1987 (1987-09-29) examples 9,20,22,51	15-18
X	US 4 810 819 A (GIORDANO ET AL) 7 March 1989 (1989-03-07) examples 3,80	15-18
X	DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375350 retrieved from Xfire Database accession no. 6459027, 6490011, 6490012, 6490013 abstract -/-	15-18
<input checked="" 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 "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 "I" 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		Date of mailing of the international search report
3 April 2006		19/04/2006
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 Cooper, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/CH2006/000010

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>& HENSEL, M. J. ET AL: SYNTH. COMMUN., vol. 16, 1986, pages 1297-1314,</p> <p>-----</p> <p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375351 retrieved from XFIRE Database accession no. 9717892, 9722403, 9726127, 9734950 abstract & YAMAZAKI, SHOKO ET AL: ORG. BIOMOL. CHEM., vol. 2, no. 2, 2004, pages 257-264,</p> <p>-----</p>	15-18
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375352 retrieved from XFIRE Database accession no. 9137824, 9138142, 8777186 abstract & YAMAMOTO, KAGETOSHI ET AL: J. ORG. CHEM., vol. 67, no. 9, 2002, pages 2889-2901,</p> <p>-----</p>	15-18
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375353 retrieved from XFIRE Database accession no. 8906457, 8950651 abstract & JENHI, A. ET AL: SYNTH. COMMUN., vol. 31, no. 11, 2001, pages 1707-1714,</p> <p>-----</p>	15-18
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375354 retrieved from XFIRE Database accession no. 7864868, 7864869 abstract & O'DONNELL, MARTIN J. ET AL: J. ORG. CHEM., vol. 62, no. 12, 1997, pages 3962-3975,</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	15-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/CH2006/000010

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375355 retrieved from XFIRE Database accession no. 7207528, 7213663 abstract & HERMANSON, JAMES R. ET AL: J. ORG. CHEM., vol. 60, no. 6, 1995, pages 1900-1903,</p>	15-18
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375356 retrieved from XFIRE Database accession no. 5277101, 5277102, 5285795, 5285796 abstract & SCHOELLKOPF, ULRICH ET AL: ANGEW. CHEM., vol. 97, no. 12, 1985, pages 1065-1066,</p>	15-18
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375357 retrieved from XFIRE Database accession no. 2278223, 1972258 abstract & MITSUDO, T. ET AL: J. CHEM. SOC., 1978, pages 1298-1304,</p>	15-18
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375358 retrieved from XFIRE Database accession no. 3417540, 1794636, 1799265, abstract & GRADOWSKA ET AL: CHEM. ZENTRALBL., vol. 105, no. 1, 1934, page 3579,</p>	15-18
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375359 retrieved from XFIRE Database accession no. 5957433 abstract</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	15-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/CH2006/000010

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>& GESCHWEND, GUENTER AND KLEMM, DIETER: Z. CHEM., vol. 28, no. 9, 1988, page 334,</p> <p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375360 retrieved from XFIRE Database accession no. 5626648 abstract</p>	15-18
X	<p>& APARICIO, F. J. LOPEZ ET AL: CARBOHYDR. RES., vol. 132, 1984, pages 19-28,</p> <p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375361 retrieved from XFIRE Database accession no. 5144462 abstract</p>	15-18
X	<p>& MORIARTY, ROBERT M. ET AL: TETRAHEDRON, vol. 44, no. 6, 1988, pages 1603-1608,</p> <p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375362 retrieved from XFIRE Database accession no. 4627859 abstract</p>	15-18
X	<p>& RICH, DANIEL H: AND DHAON, MADHUP K: TETRAHEDRON LETT., vol. 24, no. 16, 1983, pages 1671-1674,</p> <p>DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; REISCH, JOHANNES ET AL: "Photo- and radiochemical studies, Part 32. An additional product from intermolecular reactions during the photolysis of phenazone" XP002375363 retrieved from STN Database accession no. 1976:559971 abstract</p>	15-18
	<p>& ARCHIV DER PHARMAZIE (WEINHEIM, GERMANY), 309(6), 467-71 CODEN: ARPMAS; ISSN: 0365-6233, 1976,</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/CH2006/000010

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GRADOWSKA, T. ET AL: "Unsaturated polycarboxylic acids. Derivatives of ethylenetricarboxylic acid" XP002375364 retrieved from STN Database accession no. 1934:36719 abstract & BULL. INTERN. ACAD. POLONAISE, CLASSE SCI. MATH. NAT. , 1933A, 552-9, 1933,	15-18
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HENSEL, M. J. ET AL: "Cytochalasin support studies. 7. Intramolecular Diels-Alder reaction of a Z-diene. Generation of the chiral isoindolone nucleus of cytochalasin C" XP002375365 retrieved from STN Database accession no. 1987:477483 abstract & SYNTHETIC COMMUNICATIONS , 16(11), 1297-314 CODEN: SYNCV; ISSN: 0039-7911, 1986,	15-18
X	MCKAY W R ET AL: "REMOVAL OF TOLUENE-P-SULPHONYL GROUPS FROM SULPHONAMIDES. PART 5. REACTIONS OF PHENYLGLYOXAL IMINES AND SOME TOSYLIMINES" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1, CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH, GB, no. 9, 1981, pages 2443-2450, XP009031089 ISSN: 0300-922X Preparation of compound (3) in the left-hand column of p.2447	15-18
P,X	DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375366 retrieved from Xfire Database accession no. 9913868, 9917134 abstract	15-18
P,X	& YAMAZAKI, SHOKO ET AL: ORG. LETT., vol. 7, no. 5, 2 February 2005 (2005-02-02), pages 759-762,	15-18
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/CH2006/000010

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375367 retrieved from XFIRE Database accession no. 1911606, 4445829, 4489783, 4474014, 1794801 abstract & STETTER, HERMANN AND JONAS, FRIEDRICH: SYNTHESIS, vol. 8, 1981, pages 626-628,</p>	19,20
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375368 retrieved from XFIRE Database accession no. 4782206, 4782207, 4782208 abstract & TOLSTIKOV, G. A. ET AL: J. ORG. CHEM. USSR (ENGL. TRANSL.), vol. 26, no. 10.2, 1990, pages 1853-1861,</p>	19,20
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375369 retrieved from XFIRE Database accession no. 4570387, 4666455, 4670594, 4670595, 4670596, 4680045, 4684716 abstract & TIETZE, LUTZ F. ET AL: J. ORG. CHEM., vol. 54, no. 13, 1989, pages 3120-3129,</p>	19,20
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375370 retrieved from XFIRE Database accession no. 1809878, 1713170, 1711146 abstract & MOFFATT ET AL: J. CHEM. SOC., 1946, page 453,</p>	19,20
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/CH2006/000010

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375371 retrieved from XFIRE Database accession no. 5335918 abstract & DAUBEN, WILLIAM G AND HENDRICKS, ROBERT T.: TETRAHEDRON LETT., vol. 33, no. 5, 1992, pages 603-606,</p>	19,20
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375372 retrieved from XFIRE Database accession no. 6863002 abstract & BEAL, RICHARD B. ET AL: J. ORG. CHEM., vol. 51, no. 23, 1986, pages 4391-4399,</p>	19,20
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375373 retrieved from XFIRE Database accession no. 7502521 abstract & HOFFMAN, ROBERT V. ET AL: TETRAHEDRON LETT., vol. 37, no. 14, 1996, pages 2381-2384,</p>	19,20
X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375374 retrieved from XFIRE Database accession no. 3609773 abstract & COREY, E. J. AND CARPINO, PHILIP: TETRAHEDRON LETT., vol. 31, no. 27, 1990, pages 3857-3858,</p>	19,20
X	<p>EP 0 303 523 A (NABISCO BRANDS, INC) 15 February 1989 (1989-02-15) Compound (4) on p.7; claim 14</p>	15-18
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/CH2006/000010

G(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	YING CHENG ET AL: "Interaction of Aryloxychlorocarbenes with Acetylenedicarboxylate: Novel Formation of Polyfunctional Butadienes and 8-Oxatricyclo[3.2.1.0]oct-6-enes" J. ORG. CHEM., vol. 70, no. 12, 5 December 2005 (2005-12-05), pages 4840-4846, XP002375323 The last three compounds on p.4846	19,20
X	CHAO-QUN LI AND MIN SHI: "Reactions of Arylaldehydes and N-Sulfonated Imines with Dimethyl Acetylenedicarboxylate Catalyzed by Nitrogen and Phosphine Lewis Bases" ORGANIC LETTERS, vol. 5, no. 23, 2003, pages 4273-4276, XP002375324 Compound 4 in Scheme 3	15-18
A	WO 98/07455 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY; SIVIK, MARK, ROBERT; SEVERNS, JOHN, CORT) 26 February 1998 (1998-02-26) claims 1-10; example 18	1-20
P,A	WO 2005/021051 A (GIVAUDAN SA; FLACHSMANN, FELIX; GAUTSCHI, MARKUS) 10 March 2005 (2005-03-10) claims 1-11; example 5	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/CH2006/000010

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4697036	A	29-09-1987	AU 577362 B2	22-09-1988
			AU 4084085 A	10-10-1985
			AU 575927 B2	11-08-1988
			AU 4084285 A	10-10-1985
			CA 1282410 C	02-04-1991
			CA 1281029 C	05-03-1991
			CA 1320495 C2	20-07-1993
			DE 3563848 D1	25-08-1988
			DE 3567209 D1	09-02-1989
			DK 149785 A	07-10-1985
			DK 149885 A	07-10-1985
			EP 0158913 A2	23-10-1985
			EP 0158255 A2	16-10-1985
			ES 8802295 A1	16-07-1988
			ES 8701748 A1	01-03-1987
			ES 8705415 A1	16-07-1987
			ES 8706661 A1	16-09-1987
			ES 8707490 A1	16-10-1987
			FI 851317 A	07-10-1985
			FI 851318 A	07-10-1985
			GR 850846 A1	25-11-1985
			GR 850847 A1	25-11-1985
			HU 37931 A2	28-03-1986
			HU 40598 A2	28-01-1987
			IE 58032 B1	16-06-1993
			IE 58258 B1	25-08-1993
			JP 2700023 B2	19-01-1998
			JP 8067652 A	12-03-1996
			JP 2700024 B2	19-01-1998
			JP 8059552 A	05-03-1996
			JP 2053534 C	23-05-1996
			JP 7084457 B	13-09-1995
			JP 60228440 A	13-11-1985
			JP 2059047 C	10-06-1996
			JP 7091214 B	04-10-1995
			JP 60228441 A	13-11-1985
			JP 2038140 C	28-03-1996
			JP 6116201 A	26-04-1994
			JP 7076193 B	16-08-1995
			JP 6100498 A	12-04-1994
			JP 2065965 C	24-06-1996
			JP 6100491 A	12-04-1994
			JP 7107018 B	15-11-1995
			KR 9207223 B1	28-08-1992
			KR 9210927 B1	24-12-1992
			MX 169453 B	06-07-1993
			NO 851349 A	07-10-1985
			NO 851350 A	07-10-1985
			PT 80243 A	01-05-1985
US 4810819	A	07-03-1989	NONE	
EP 0303523	A	15-02-1989	AU 2422488 A	09-03-1989
			BR 8807164 A	17-10-1989
			CA 1322200 C	14-09-1993
			CN 1031367 A	01-03-1989
			FI 891732 A	12-04-1989
			HU 55968 A2	29-07-1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/CH2006/000010

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0303523	A	JP 2500522 T	22-02-1990
		NZ 225825 A	29-01-1991
		PT 88270 A	30-06-1989
		US 4830787 A	16-05-1989
		WO 8901293 A1	23-02-1989
		ZA 8806033 A	26-04-1989
WO 9807455	A	26-02-1998	
		AT 227767 T	15-11-2002
		AU 3916697 A	06-03-1998
		AU 3985397 A	06-03-1998
		AU 3985597 A	06-03-1998
		AU 3985997 A	06-03-1998
		BR 9711316 A	17-08-1999
		BR 9711323 A	24-10-2000
		BR 9711334 A	06-08-2002
		BR 9711335 A	17-08-1999
		BR 9711631 A	24-08-1999
		BR 9712786 A	05-03-2002
		BR 9712787 A	14-12-1999
		CA 2263132 A1	26-02-1998
		CA 2263514 A1	26-02-1998
		CA 2263523 A1	26-02-1998
		CA 2263695 A1	26-02-1998
		CA 2264096 A1	26-02-1998
		CA 2293395 A1	26-02-1998
		CN 1233281 A	27-10-1999
		CN 1233282 A	27-10-1999
		CN 1233283 A	27-10-1999
		CN 1233284 A	27-10-1999
		CN 1233947 A	03-11-1999
		CZ 9900541 A3	14-07-1999
		CZ 9900563 A3	14-07-1999
		CZ 9900564 A3	11-08-1999
		DE 69703306 D1	16-11-2000
		DE 69703306 T2	03-05-2001
		DE 69717120 D1	19-12-2002
		DE 69717120 T2	10-07-2003
		DE 69722223 D1	26-06-2003
		DE 69722223 T2	18-03-2004
		EP 0951274 A1	27-10-1999
		EP 0955994 A1	17-11-1999
		EP 0927238 A2	07-07-1999
		EP 0921824 A1	16-06-1999
		EP 0922083 A2	16-06-1999
		EP 0922084 A2	16-06-1999
		EP 0922085 A2	16-06-1999
		ES 2194212 T3	16-11-2003
		ES 2187807 T3	16-06-2003
		JP 3647883 B2	18-05-2005
		JP 2000516247 T	05-12-2000
		JP 2000516293 T	05-12-2000
		JP 2000501450 T	08-02-2000
		JP 3302374 B2	15-07-2002
		JP 2000516294 T	05-12-2000
		JP 2000516517 T	12-12-2000
		JP 2000516662 T	12-12-2000
WO 2005021051	A	10-03-2005	NONE

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 K	8/37	(2006.01)	A 6 1 K 8/37	
A 6 1 K	8/39	(2006.01)	A 6 1 K 8/39	
A 6 1 K	8/42	(2006.01)	A 6 1 K 8/42	
A 6 1 K	8/35	(2006.01)	A 6 1 K 8/35	
D 0 6 M	13/224	(2006.01)	D 0 6 M 13/224	

(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, IS, IT, LT, LU, LV, 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, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 フラクスマン, フェリックス

スイス国 シーエイチ - 8 6 0 0 デューベンドルフ、ラングハーグヴェーク 2

(72) 発明者 バッハマン, ジャン - ピエール

スイス国 シーエイチ - 8 8 2 0 ヴァーデンスヴィル、ホルツモースリュティスタイク 4

F ターム (参考) 4C083 AC211 AC331 AC341 AC401 AC641 CC17 EE06 EE18 FF01 FF06

4H006 AA01 AA03 AB99 BJ50 BN10 BN30 BP10 BP30 BR10 BR30

BT12 BV21 KC14

4L033 AB01 AC10 AC15 BA18 BA21