

(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.

C07C 69/716 (2006.01)  
 C07C 69/738 (2006.01)  
 C07C 235/80 (2006.01)  
 C09K 3/00 (2006.01)  
 A61Q 15/00 (2006.01)

F 1

C07C 69/716  
 C07C 69/738  
 C07C 235/80  
 C09K 3/00  
 A61Q 15/00

テーマコード(参考)

4C083  
 4H006  
 4L033

S

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)  
 (86) (22) 出願日 平成18年1月6日 (2006.1.6)  
 (85) 翻訳文提出日 平成19年8月24日 (2007.8.24)  
 (86) 國際出願番号 PCT/CH2006/000010  
 (87) 國際公開番号 WO2006/076821  
 (87) 國際公開日 平成18年7月27日 (2006.7.27)  
 (31) 優先権主張番号 0501237.2  
 (32) 優先日 平成17年1月21日 (2005.1.21)  
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

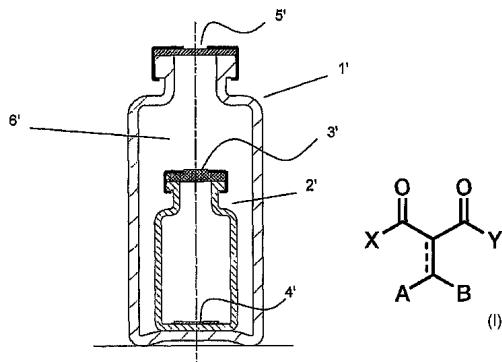
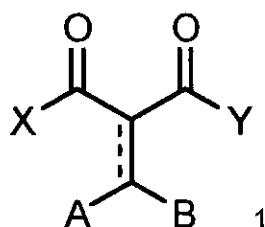
(71) 出願人 501105842  
 ジボダン エス エー  
 スイス国 1214 ヴェルニエ、 シュ  
 マン ド ラ パルフェムリー 5番  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司  
 (74) 代理人 100119024  
 弁理士 望月 史郎  
 (74) 代理人 100124969  
 弁理士 井上 洋一  
 (74) 代理人 100135943  
 弁理士 三橋 規樹  
 (74) 代理人 100152250  
 弁理士 峰松 勝也

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：



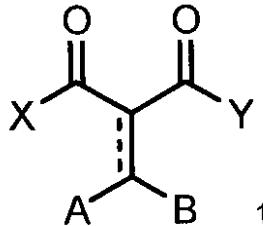
式中、A, B, YおよびYは明細書において与えられた意味と同一の意味を有する。およびこれを含むパーソナルケア製品。

## 【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 R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> R<sup>3</sup>、式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、および R<sup>3</sup> 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 R<sup>4</sup> R<sup>5</sup>、式中、

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は独立して H、炭化水素残基；または

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> 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 R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> 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 R<sup>6</sup>、式中、

R<sup>6</sup> は炭化水素残基；または

R<sup>6</sup> 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 R<sup>7</sup>、式中、

R<sup>7</sup> は炭化水素残基；もしくは

R<sup>7</sup> 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) R<sup>8</sup>、式中、

R<sup>8</sup> は炭化水素残基；または

R<sup>8</sup> 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 R<sup>9</sup> R<sup>10</sup> R<sup>11</sup>、式中、

R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> 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 R<sup>12</sup> R<sup>13</sup> R<sup>14</sup>、式中、

R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup> および R<sup>14</sup> は独立して H、または炭化水素残基；もしくは

R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup> および R<sup>14</sup> 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

- O C (O) R<sup>1~8</sup>、式中、

R<sup>1~8</sup> 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 - N R<sup>1~6</sup> R<sup>1~7</sup>、式中、

R<sup>1~6</sup> および R<sup>1~7</sup> は独立して H、または炭化水素残基；もしくは

R<sup>1~6</sup> および R<sup>1~7</sup> 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

- O R<sup>1~5</sup>、式中、

R<sup>1~5</sup> は H、もしくは炭化水素残基；または

R<sup>1~5</sup> 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 - C R<sup>1~2</sup> R<sup>3</sup> の残基であり、式中、R<sup>1~2</sup> および R<sup>3</sup> 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：

C<sub>1~2</sub> アルキル；

C<sub>1~2</sub> 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；

C<sub>3~8</sub> シクロアルキル；

C<sub>3~8</sub> 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；

C<sub>6~C12</sub> アルキルシクロアルキル；

C<sub>6~C12</sub> 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；

C<sub>6~C12</sub> シクロアルキルアルキル；

C<sub>6~C12</sub> 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；

C<sub>2~C10</sub> アルケニル；

C<sub>2~C10</sub> 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；

C<sub>2~C10</sub> アルキニル；

C<sub>2~C10</sub> 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；

C<sub>6~C10</sub> アリール；

C<sub>6~C10</sub> アリールであって C<sub>1~C15</sub> アルキルおよび C<sub>1~C15</sub> 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；

C<sub>5~C10</sub> ヘテロアリール；

C<sub>7~C10</sub> アルキルアリール；および

10

20

30

40

50

$C_7 \sim C_{10}$  アルキルアリールであって少なくとも  $C_1 \sim C_{15}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{15}$  アルコキシ、アミノ、 $C_1 \sim C_{15}$  アルキルアミノ、および  $C_2 \sim C_{30}$  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、 $C_1 \sim C_9$  アルキル、 $-COOC_2H_5$ 、 $-C(O)CH_3$  および  $-COOC_2H_2Ph$  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  $-CR^9R^{10}R^{11}$  であり、式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、および  $R^{11}$  はそれらが結合している炭素原子と一緒に  $C_6 \sim C_{10}$  アリール基であって少なくとも 1 つのとしてヒドロキシル、 $C_1 \sim C_5$  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

A が  $-CR^9R^{10}R^{11}$  であり、式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、および  $R^{11}$  はそれらが結合している炭素原子と一緒に  $C_5 \sim C_8$  ヘテロアリールを形成している、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  $-CR^9R^{10}R^{11}$  であり、式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、および  $R^{11}$  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、 $-O-C_2H_5$ 、 $-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-C_2H_5$ 、 $-O-C(O)CH_3$  または  $-O-C(O)C_2H_5$  である、式 1 の化合物の請求項 1 に記載の使用。

## 【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；

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 - プ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；

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 - プチル - 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；

10

20

30

40

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 10  
 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 - プト - 2 - エン二酸ジエチルエステル ;  
 2 - アセチル - プト - 2 - エン二酸 1 - ベンジルエステル 4 - エチルエステル ;  
 2 - アセチル - プト - 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 ) - プト - 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 - プト - 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 ;  
 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 - アセチルマレート ;  
 エチル - 4 - シクロヘキシル - 4 - オキソ - 3 - アセチル - プト - 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 - プト - 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 ~ 1 0 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】**

基質が纖維製品、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。

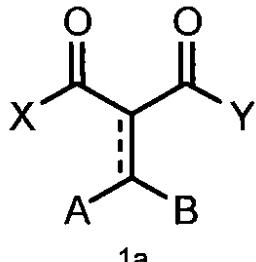
**【請求項 1 4】**

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】**



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 R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> R<sup>3</sup>、式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、および R<sup>3</sup> 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 R<sup>4</sup> R<sup>5</sup>、式中、

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は独立して H、炭化水素残基；または

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> 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<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> 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 R<sup>6</sup>、式中、

R<sup>6</sup> は炭化水素残基；または

R<sup>6</sup> 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 R<sup>7</sup>、式中、

R<sup>7</sup> は炭化水素残基；もしくは

R<sup>7</sup> 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<sup>8</sup>、式中、

R<sup>8</sup> は炭化水素残基；もしくは

R<sup>8</sup> 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<sup>1</sup> R<sup>2</sup> R<sup>3</sup>、式中、

10

20

30

40

50

R<sup>1</sup><sup>6</sup> および R<sup>1</sup><sup>7</sup> は独立して H、または炭化水素残基；もしくは  
R<sup>1</sup><sup>6</sup> および R<sup>1</sup><sup>7</sup> 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 - O R<sup>1</sup><sup>5</sup>、式中、

R<sup>1</sup><sup>5</sup> は H、または炭化水素残基；もしくは

R<sup>1</sup><sup>5</sup> 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 1 6】

A が - C O O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> である、請求項 1 5 に記載の化合物。

【請求項 1 7】

B がヒドロキシルまたは - O - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> である請求項 1 5 または 1 6 に記載の化合物。

【請求項 1 8】

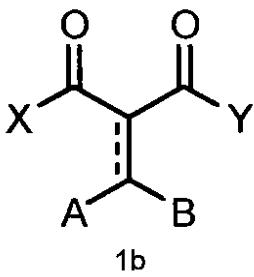
下記からなる群から選択される請求項 1 5 に記載の化合物：3 - アセチル - 2 - ヒドロキシ - 4 - オキソ - ペンタン酸エチルエステル；2 - アセチル - 3 - ヒドロキシ - コハク酸 ジエチルエステル；2 - ベンゾイル - 3 - ヒドロキシ - コハク酸 4 - エチルエステル 1 - (2 - メトキシ - エチル) エステル；3 - ベンゾイル - 2 - エトキシ - 4 - オキソ - ペンタン酸エチルエステル；2 - ブチリル - 3 - エトキシ - コハク酸 ジエチルエステル；および 2 - ベンゾイル - 3 - エトキシ - コハク酸 ジエチルエステル。

20

【請求項 1 9】

式 1 b 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、

- C R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> R<sup>3</sup>、式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、および R<sup>3</sup> 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 R<sup>4</sup> R<sup>5</sup>、式中、

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は独立して H、炭化水素残基；または

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> 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<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> 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、

40

50

- O R<sup>6</sup>、式中、

R<sup>6</sup>は炭化水素残基；または

R<sup>6</sup>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-ヘプチル、-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>および-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>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、

10

X=YでYがメチルまたはメトキシであるとき、Aは-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>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-ヘプチルではなく；

XがメチルでありYがエトキシであるとき、Aはn-ヘプチルではない。

#### 【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；

20

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；

30

4-エチル1-(2-(トリメチルシリル)エチル)-2-アセチルマレート；

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-アセチルマレート。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

40

##### 【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、空气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、

50

環境的な悪臭もこれらの基質に付着する性質がある。

【0003】

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キ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、脇の下の悪臭に見出されるもの、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

【0004】

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

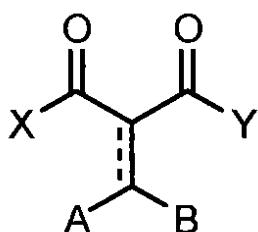
【発明の開示】

【0005】

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。  
30

【化1】



1

【0006】

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、  
40

-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>は独立してH、炭化水素基、または炭化水素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；

-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>、式中、

R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は独立してH、炭化水素基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>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、C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>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R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>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

-OR<sup>6</sup>、式中、R<sup>6</sup>は炭化水素残基、好ましくはR<sup>6</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>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；C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>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；C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニル、およびイソブテンニル；C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、例えばフェニルまたはナフチル；またはC<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアリール、例えばベンジル；またはR<sup>6</sup>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；

#### 【0007】

AはH、または-COOR<sup>7</sup>、式中、R<sup>7</sup>は炭化水素残基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>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<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>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ンニル；C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、例えばフェニルおよびナフチル；C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>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；

-C(O)R<sup>8</sup>、式中、R<sup>8</sup>は炭化水素残基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>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<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>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ンニル、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、例えばフェニルおよびナフチル；C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>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

-CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>、式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>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；または

#### 【0008】

BはH；-CR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>、式中、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は独立してH、炭化水素残基；-OC(O)R<sup>18</sup>、式中、R<sup>18</sup>はH、または炭化水素残基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>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；C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>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；C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニル、およびイソブテンニル；C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、例えばフェニルまたはナフチル；またはC<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアリール、例えばベンジル；またはR<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>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

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-NR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>、式中、R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>は独立してH、炭化水素残基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>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C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>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

10

20

30

40

50

は

-OR<sup>15</sup>、式中、R<sup>15</sup>はH、炭化水素残基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>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；C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>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；C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>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<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、例えばフェニルまたはナフチル；またはC<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアリール、例えばベンジル；またはR<sup>15</sup>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；

10

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-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>の残基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>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。

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>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；

20

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>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ルエチル；

C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>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；

C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>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ニル；C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>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；

30

C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>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】

C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>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；

C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>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；

40

C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>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；

C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>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；

C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、例えばプロピニル；

C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>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；

C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、例えばフェニル；

50

$C_6-C_{10}$ アリールであって、 $C_1-C_{15}$ アルキルおよび $C_1-C_{15}$ 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、例えばp-メトキシフェニル；

$C_5-C_{10}$ 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；

$C_7-C_{10}$ アルキルアリール、例えばベンジル；および

$C_7-C_{10}$ アルキルアリールであって、 $C_1-C_{15}$ アルキル、 $C_1-C_{15}$ アルコキシ、アミノ $C_1-C_{15}$ アルキルアミノ、および $C_2-C_{30}$ 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 $-CR^9R^{10}R^{11}$ であるものには、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ 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。 $C_1-C_{20}$ 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； $C_4-C_8$ 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； $C_3-C_{10}$ アルケニル、例えばプロペニル、イソプロペニル、およびイソブテン； $C_6-C_{10}$ アリール、例えばフェニルおよびナフチル； $C_6-C_{10}$ 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、 $C_1-C_5$ 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 $C_1-C_5$ アルキルアミノ、 $C_1-C_5$ 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 $C_5-C_8$ 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、ピリル、およびイミダゾリル。

20

#### 【0013】

式1の化合物のうち、Bが $-CR^{12}R^{13}R^{14}$ であるものには、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ 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。 $C_1-C_{10}$ 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； $C_4-C_8$ 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； $C_3-C_{10}$ 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ン；および $C_6-C_{10}$ 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 $-CR^9R^{10}R^{11}$ でありBが水素または $-CR^{12}R^{13}R^{14}$ であるもの、および式1の化合物のうち、Aが $-COOR^7$ または $-C(O)R^8$ であり、Bが水素または $-CR^{12}R^{13}R^{14}$ 、 $-NR^{16}R^{17}$ 、および $-OR^{15}$ 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 $-NR^{16}R^{17}$ であり、 $R^{16}$ と $R^{17}$ 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-NH<sub>2</sub>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リル基を含む化合物、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リル(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。フマル酸ジヘキシリ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。

20

## 【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ところ、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、クロゼット、チエ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、スキンク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。

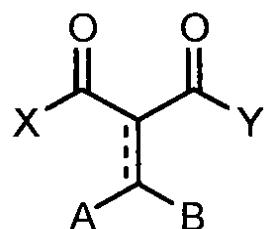
消費者製品の形態は以下のものであってよい。液状、例えば表面に注ぐかもしくはスプレーするもの；固体、例えばパウダーもしくはコンパクトパウダー、もしくはキャンドルの形態；または半固体、例えばゲル。

## 【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】



1a

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<sup>7</sup>、式中、R<sup>7</sup>は炭化水素残基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>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<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>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<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、例えばフェニルおよびナフチル；C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>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<sup>8</sup>、式中、R<sup>8</sup>は炭化水素残基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>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<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>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<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、例えばフェニルおよびナフチル；C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>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；

## 【0023】

40

Bは-NR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>、式中、R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>は独立してH、または炭化水素残基；またはR<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>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-OR<sup>15</sup>、式中、R<sup>15</sup>はH、または炭化水素残基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>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；C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>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；C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>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<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、例えばフェニルまたはナフチル；またはC<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアリール、例えばベンジル；または

R<sup>15</sup>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】

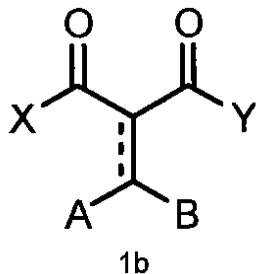
特定の態様においては、式1aの化合物のAが-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>でありBがヒドロキシルまたは-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>であり、例えば、3-アセチル-2-ヒドロキシ-4-オキソ-ペンタン酸エチルエステル；2-アセチル-3-ヒドロキシ-コハク酸 ジエチルエステル；2-ベンゾイル-3-ヒドロキシ-コハク酸 ジエチルエステル；2-アセチル-3-ヒドロキシ-コハク酸 4-エチルエステル 1-(2-メトキシ-エチル)エステル；3-ベンゾイル-2-エトキシ-4-オキソ-ペンタン酸エチルエステル；2-ブチリル-3-エトキシ-コハク酸 ジエチルエステル；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-ヘプチル、-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>および-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH=CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>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がメチルまたはメトキシであるとき、Aは-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ではなく；

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

XがメチルでありYがエトキシであるとき、Aはn-ヘプチルではない。

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-ブト-2-エン二酸ジエチルエ斯特尔；2-アセチル-ブト-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-アセチルマレート； エチル-4-シクロヘキシリ-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リ)-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】

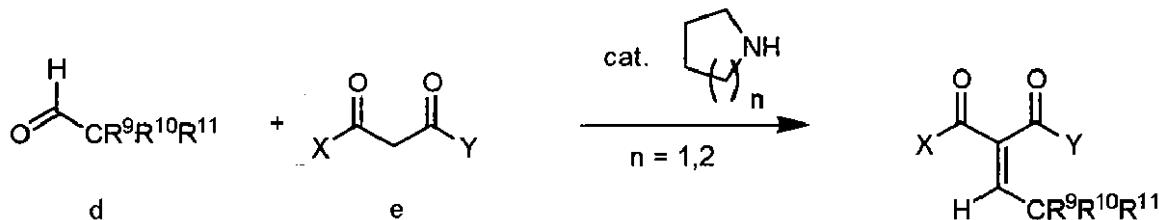
10

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 $-CR^9R^{10}R^{11}$ <sup>11</sup>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 $-CR^9R^{10}R^{11}$ <sup>11</sup>を表し、およびBが $-CR^{12}R^{13}R^{14}$ を表すものの調製は、式 $R^9R^{10}R^{11}C-C(O)-CR^{12}R^{13}R^{14}$ 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 $-COOR^7$ または $-C(O)R^8$ を表し、Bが $-CR^{12}R^{13}R^{14}$ を表すものの調製は、式 $R^7OOC-C(O)-CR^{12}R^{13}R^1$ <sup>4</sup>のケトエステルまたは式 $R^8(O)C-C(O)-CR^{12}R^{13}R^{14}$ の $\alpha$ -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よい。例えばTetrahedron 1972, 28, 663-666 (W. Lehnert)に記載されている。

30

【0031】

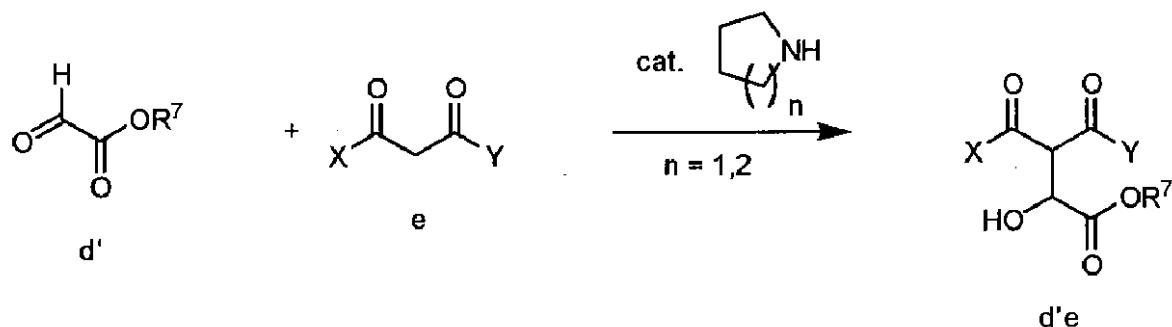
式1の化合物のうち、点線が炭素-炭素結合と一緒に単結合を表し、Aが $-COOR^7$ を表し、Bが $-OH$ を表すものの調製は、式eのジカルボニル化合物の式d'のグリオキサラートへの付加によって、好ましくは少量の（典型的には0.1-5 mol%）の環状アミン、例えばピペリジンまたはピロリジン、の存在下にてスキーム2に示すように行ってよい。

40

【0032】

【化5】

スキーム2:



10

【0033】

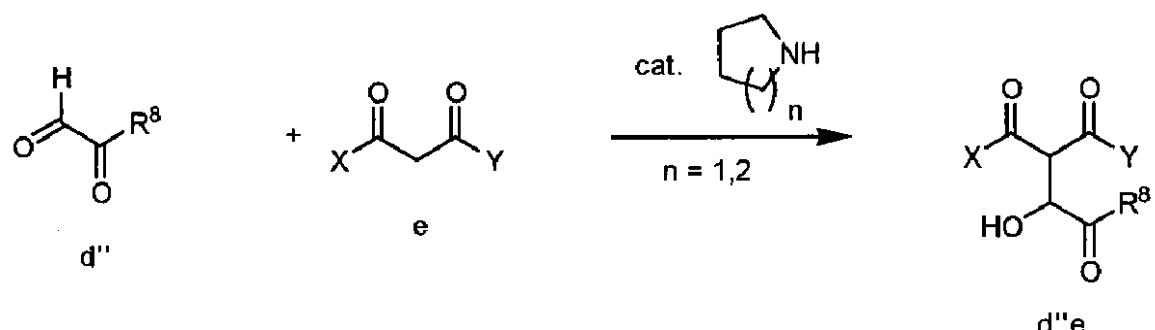
同様に、式1の化合物のうち、点線が炭素 - 炭素結合と一緒に単結合を表し、Aが $-C(O)R^8$ を表し、Bが $-OH$ を表すものの調製は、式eのジカルボニル化合物の式 $R^8(O)C-CHO$ のアルキルグリオキサールへの付加によって、スキーム3に示すように、好ましくは少量の（典型的には0.1-5 mol%）の環状アミン、例えばピペリジンまたはピロリジン、の存在下にて行ってよい。

【0034】

【化6】

20

スキーム3:



30

【0035】

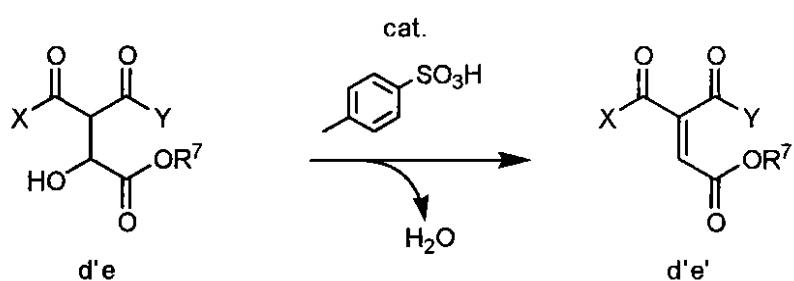
式1の化合物のうち、点線が炭素 - 炭素結合と一緒に二重結合を表し、Aが $-COOR^7$ を表し、BがHを表すものの調製は、式 $d'e$ の化合物から出発し、水の共沸除去をp-トルエンスルホン酸のような酸性触媒（典型的には0.1-5 mol%）の存在下にて、トルエンまたはシクロヘキサンのような水 - 共沸混合物形成性有機溶媒を用いて、スキーム4に示すように行ってよい。

【0036】

【化7】

40

スキーム4:



50

## 【0037】

スキーム2示した付加工程およびおよびスキーム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。

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-C(O)R<sup>8</sup>を表し、Bが水素を表すものの調製は、d'e'のタイプの化合物の調製について記載した方法と同様に行ってよい。

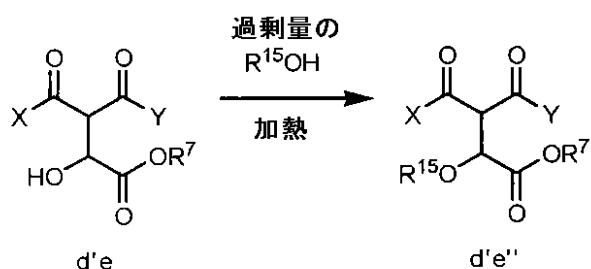
## 【0038】

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-COOR<sup>7</sup>表し、Bが-OR<sup>15</sup>を表すものの調製は、HOR<sup>15</sup>のd'e'のタイプの化合物への反応によってスキーム5に示すように行ってよく、好ましくは50~150°Cの範囲の温度において行う。これらの調製は、d'e'のタイプの化合物とHOR<sup>15</sup>との直接反応によって行ってもよい。この反応は、d'e'を生成する反応と同じ反応容器内にて付加反応が終了した後に単に過剰量のHOR<sup>15</sup>を添加し、生成する溶液を50~150°Cの範囲の温度に加熱して行ってよい。

## 【0039】

## 【化8】

## スキーム5:



## 【0040】

式1の化合物のうち、Bが-NR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>であるものの調製は、HNR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>の反応によって、d'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。

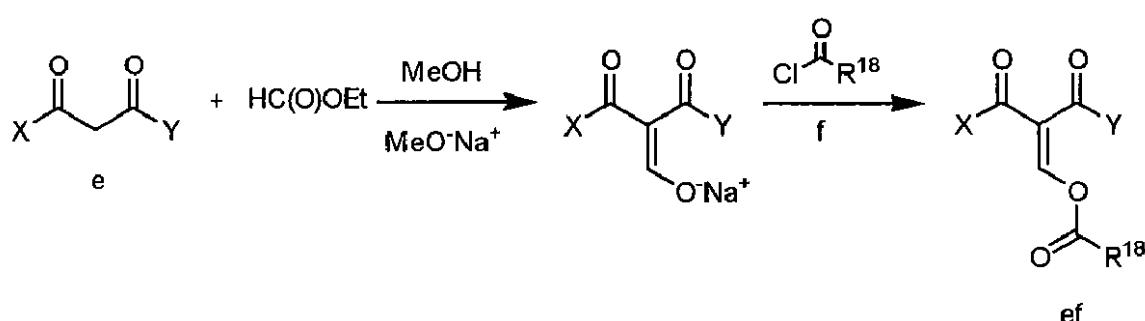
## 【0041】

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Hを表し、Bが-OHまたは-OC(O)R<sup>18</sup>を表すものの調製は、式eのジカルボニル化合物のギ酸エチルまたはギ酸メチルとの反応としてナトリウムメトキシドのような塩基の存在下にて、続く式ClC(O)R<sup>18</sup>の塩化アシルによるアシル化によって、スキーム6に示すように行うことができる。

## 【0042】

## 【化9】

## スキーム6:



## 【0043】

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-

50

$CR^9R^{10}R^{11}$ を表し、Bが-OHまたは-OC(O)R<sup>18</sup>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、CIC(O)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を用いて行うことができる。

【0044】

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。

【0045】

例1：2-ベンゾイル-デク-2-エン酸エチルエステル

ビペリジン(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2N水性HCl溶液、水およびブラインによって行い、MgSO<sub>4</sub>上にて乾燥する。10

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。

【0046】

【化10】

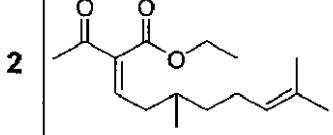
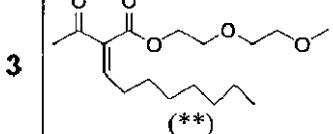
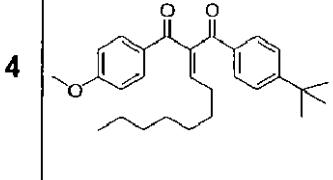
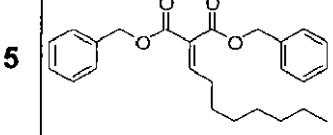
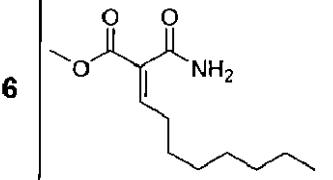
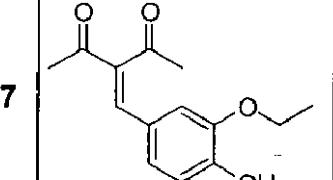
<sup>13</sup>C-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 100 MHz; 主たる異性体): 194.5 (s), 164.6 (s), 148.6 (d), 137.2 (s), 133.7 (d), 133.6 (s), 129.0 (d), 128.8 (d), 61.0 (t), 31.6 (t), 29.5 (t), 29.1 (t), 28.8 (t), 28.3 (t), 22.5 (t), 14. (q), 13.9 (q).20

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

【0047】

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。

【表1】

	構造	物性 データ	<sup>13</sup> C-NMR CDCl <sub>3</sub> , 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 <sup>+</sup> ), 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 <sup>+</sup> ), 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 <sup>+</sup> ), 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 <sup>+</sup> ), 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 <sup>+</sup> ), 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

キシ-エトキシ)-エチルエステルの調製は以下のとおり：

【0048】

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 mbarr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%)。

【0049】

【化11】

<sup>13</sup>C-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup>), 257 (2), 217 (10), 199 (15), 186 (15), 171 (4), 157 (13), 105 (100).

【0050】

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

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。MgSO<sub>4</sub>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。

【0051】

【化12】

<sup>13</sup>C-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 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, [M+1]<sup>+</sup>), 245 (<1), 219 (6), 189 (36), 147 (45), 85 (39), 71 (43), 58 (65), 43 (100).

【0052】

例 9 - 14:

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。

【0053】

10

20

30

40

【表2】

	構造	<sup>13</sup> C-NMR CDCl <sub>3</sub> , 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
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, [M+1] <sup>+</sup> ), 159 (3), 143 (3), 130 (8), 117 (20), 102 (6), 88 (21), 85 (19), 43 (100).	20
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 <sup>+</sup> ), 276 (<1), 221 (5), 192 (17), 147 (7), 105 (100).	30
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 <sup>+</sup> ), 201 (2), 190 (8), 187 (21), 173 (14), 143 (16), 117 (35), 71 (100).	40
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, [M+1] <sup>+</sup> ), 204 (5), 187 (59), 169 (5), 161 (21), 131 (82), 117 (66), 71 (86), 57 (100).	

【表3】

	構造	<sup>13</sup> C-NMR CDCl <sub>3</sub> , 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, [M+1] <sup>+</sup> ), 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

30

40

## 【0054】

## 例 16: 2-ブチリル-ブト-2-エン二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<sub>3</sub>水溶液およびブラインによって行う。有機層をMgSO<sub>4</sub>上にて乾燥し、真空中にて濃縮する。残渣のバルブ - トウ - バルブによる蒸留を、オープンの温度を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)。

## 【0055】

## 【化13】

<sup>13</sup>C-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 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, [M-OEt]<sup>+</sup>), 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。

【表4】

	構造	<sup>13</sup> C-NMR CDCl <sub>3</sub> , 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, [M+1] <sup>+</sup> ), 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, [M+1] <sup>+</sup> ), 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, [M+1] <sup>+</sup> ), 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, [M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> ), 154 (100), 140 (35), 126 (45).

10

20

30

40

【表5】

	構造	<sup>13</sup> C-NMR CDCl <sub>3</sub> , 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 <sup>+</sup> ), 185 (17), 157 (76), 125 (32), 81 (30), 53 (100).

10

20

30

## 【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%)。

## 【0058】

## 【化14】

<sup>13</sup>C-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 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, [M-OEt]<sup>+</sup>), 169 (28), 143 (100), 125 (29), 71 (37).

## 【0059】

## 例 24 - 27:

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	<sup>13</sup> C-NMR CDCl <sub>3</sub> , 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] <sup>+</sup> ), 219 (4), 200 (6), 177 (14), 131 (6), 105 (100). 10
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] <sup>+</sup> ), 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] <sup>+</sup> ), 247 (3), 231 (2), 105 (100), 77 (22). 20
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] <sup>+</sup> ), 259 (4), 215 (6), 199 (3), 187 (14), 109 (24), 143 (24), 99 (36), 73 (39), 59 (40), 45 (100). 30
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] <sup>+</sup> ), 169(2), 142(13), 115(40), 87(16), 43(100).

10

20

30

40

## 【0060】

## 例 29: プロピルメルカブタンの中和

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/H<sub>2</sub>O 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/H<sub>2</sub>O 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プロピルメルカブタン溶液としてジメチルスルホキシド/H<sub>2</sub>O 1:1中のものをカニュ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

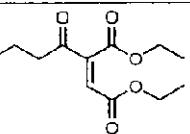
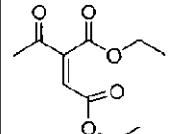
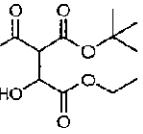
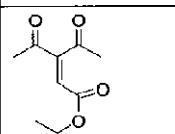
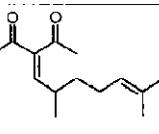
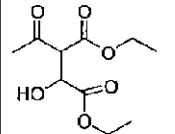
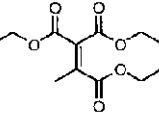
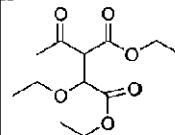
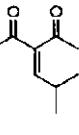
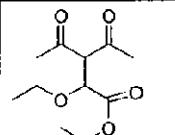
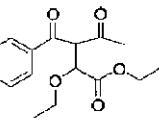
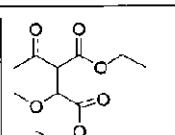
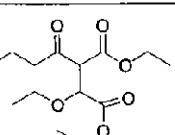
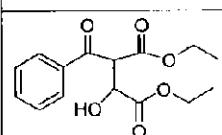
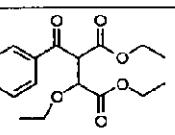
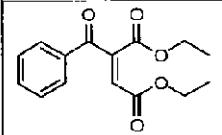
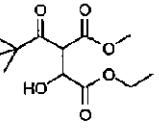
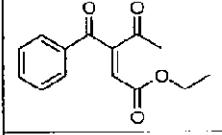
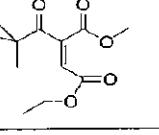
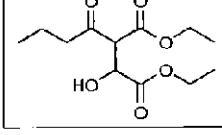
50

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。

【0061】

【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

## 【0062】

例 30: ヒトの汗の水性環境における中和

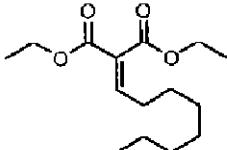
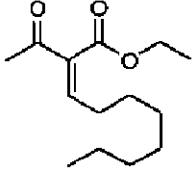
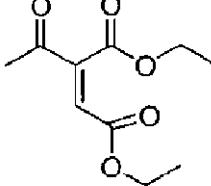
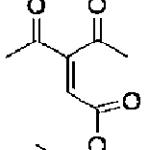
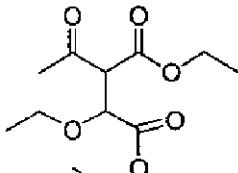
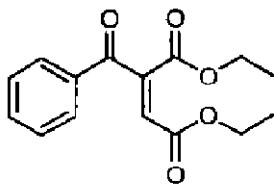
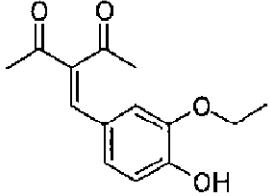
2チャンバーサンプルを図1に示すように準備した。これは例26に記載したヘッドスペースバイアル(1')を外側の容器とし、標準的なHPLCオートサンプルバイアル(2')を内側の容器として含む。試験化合物(5.0 μmol)をビスコースフィルター(3')に吸収せしめる( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液として適用し、蒸散せしめる)。100 μlの量の3-メチルヘキサン酸(23 mM)および3-メルカプト-1-ブタノール(17 mM)の水溶液を内側のバイアル(2')の底に設置する。フィルターを含有するネジ蓋(3')をHPLCバイアル(2')固くねじり込み、ヘッドスペースバイアル(1')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。プ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つのプランク)。試験サンプルを16時間にわたり35°Cに保ち、次に例26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プ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。

## 【0063】

【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

【0064】

例 31: 汗の悪臭の再構成に対する嗅覚による評価

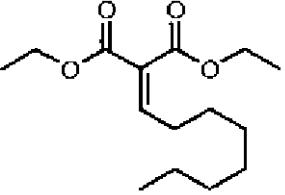
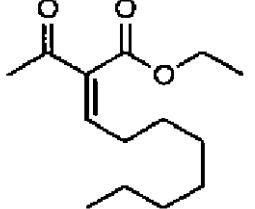
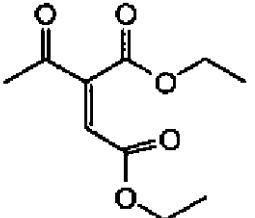
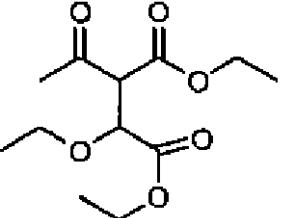
脇の下の悪臭の再構成のエタノール溶液を1×1 cmのコットンのスワッチ (100 ml、 0.1 % wt/wt)に吸収せしめ、次に50 μlの試験化合物(エタノール中の1% 溶液)を悪臭によつ

て処理した前記スワッチに投与した。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ワ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	

【0066】

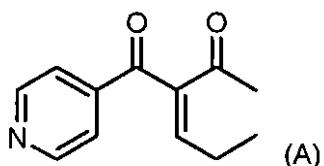
本試験によって、ほとんどの化合物がフマル酸ジヘキシル (DHF) より高い効果を有するかまたは少なくとも同等の効果を有すると感じられることが示される。

【0067】

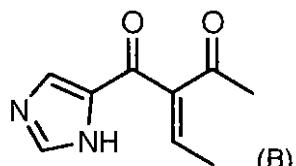
例 32:

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：

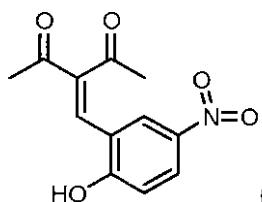
## 【化 1 5】



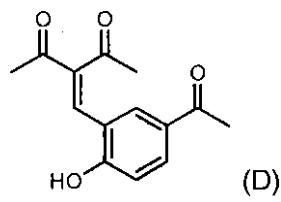
(A)



(B)



(C)



(D)

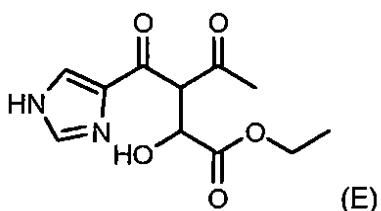
10

## 【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】



(E)

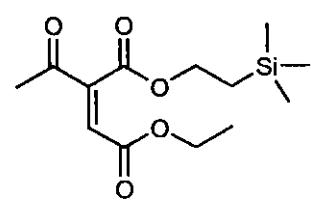
20

## 【0 0 6 9】

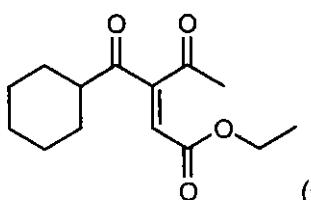
例 34:

本発明の下記化合物も、例 15 の手順全般に従って調製できる：

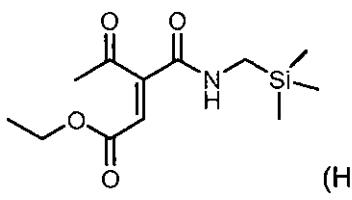
## 【化 1 7】



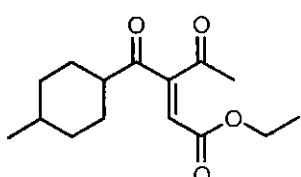
(F)



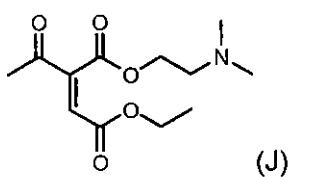
(G)



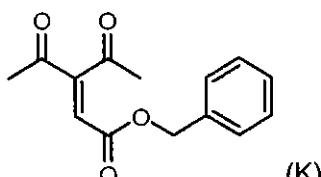
(H)



(I)

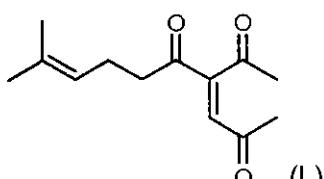


(J)



(K)

40



(L)

## 【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】

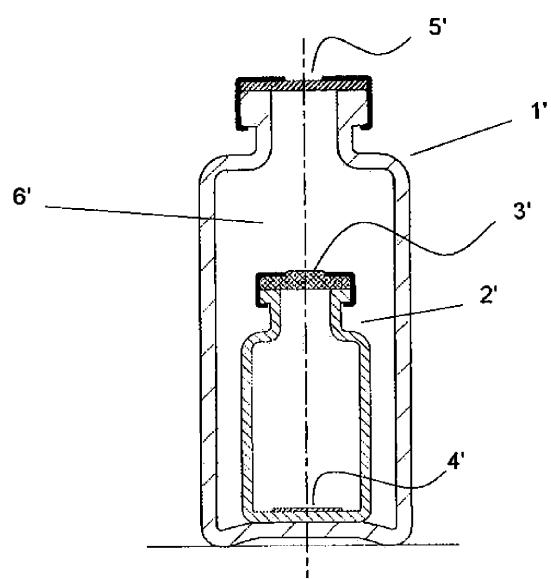


図1

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/CH2006/000010

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>				
A61K8/37 A61K8/39 A61K8/42 A61K8/49 A61K8/58 A61L9/04 C07C49/84 C07C69/738 C07C235/80 C07D213/46 C07D233/60 C07F7/10				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
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				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
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.		
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>				
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	& HENSEL, M. J. ET AL: SYNTH. COMMUN., vol. 16, 1986, pages 1297-1314,  X 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,	15-18
X	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,	15-18
X	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,	15-18
X	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,	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	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, _____	15-18
X	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, _____	15-18
X	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, _____	15-18
X	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, _____	15-18
X	DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375359 retrieved from XFIRE Database accession no. 5957433 abstract -/-	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	& GESCHWEND, GUENTER AND KLEMM, DIETER: Z. CHEM., vol. 28, no. 9, 1988, page 334,  X DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375360 retrieved from XFIRE Database accession no. 5626648 abstract & APARICIO, F. J. LOPEZ ET AL: CARBOHYDR. RES., vol. 132, 1984, pages 19-28,	15-18
X	DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375361 retrieved from XFIRE Database accession no. 5144462 abstract & MORIARTY, ROBERT M. ET AL: TETRAHEDRON, vol. 44, no. 6, 1988, pages 1603-1608,	15-18
X	DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375362 retrieved from XFIRE Database accession no. 4627859 abstract & RICH, DANIEL H: AND DHAON, MADHUP K: TETRAHEDRON LETT., vol. 24, no. 16, 1983, pages 1671-1674,	15-18
X	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 & ARCHIV DER PHARMAZIE (WEINHEIM, GERMANY), 309(6), 467-71 CODEN: ARPMAS; ISSN: 0365-6233, 1976,	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 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 &amp; BULL. INTERN. ACAD. POLONAISE, CLASSE SCI. MATH. NAT., 1933A, 552-9, 1933,</p> <p>—</p> <p>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 &amp; SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 16(11), 1297-314 CODEN: SYNCV; ISSN: 0039-7911, 1986,</p> <p>—</p> <p>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</p> <p>—</p>	15-18
P,X	<p>DATABASE BEILSTEIN Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002375366 retrieved from XFIRE Database accession no. 9913868, 9917134 abstract</p> <p>—</p> <p>P,X &amp; YAMAZAKI, SHOKO ET AL: ORG. LETT., vol. 7, no. 5, 2 February 2005 (2005-02-02), pages 759-762,</p> <p>—</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	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,	19, 20
X	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,	19, 20
X	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,	19, 20
X	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,	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	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,	19,20
X	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,	19,20
X	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,	19,20
X	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,	19,20
X	EP 0 303 523 A (NABISCO BRANDS, INC) 15 February 1989 (1989-02-15) Compound (4) on p.7; claim 14	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.
P,X	YING CHENG ET AL: "Interaction of Aryloxylchlorocarbenes 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 AU 4084085 A AU 575927 B2 AU 4084285 A CA 1282410 C CA 1281029 C CA 1320495 C2 DE 3563848 D1 DE 3567209 D1 DK 149785 A DK 149885 A EP 0158913 A2 EP 0158255 A2 ES 8802295 A1 ES 8701748 A1 ES 8705415 A1 ES 8706661 A1 ES 8707490 A1 FI 851317 A FI 851318 A GR 850846 A1 GR 850847 A1 HU 37931 A2 HU 40598 A2 IE 58032 B1 IE 58258 B1 JP 2700023 B2 JP 8067652 A JP 2700024 B2 JP 8059552 A JP 2053534 C JP 7084457 B JP 60228440 A JP 2059047 C JP 7091214 B JP 60228441 A JP 2038140 C JP 6116201 A JP 7076193 B JP 6100498 A JP 2065965 C JP 6100491 A JP 7107018 B KR 9207223 B1 KR 9210927 B1 MX 169453 B NO 851349 A NO 851350 A PT 80243 A		22-09-1988 10-10-1985 11-08-1988 10-10-1985 02-04-1991 05-03-1991 20-07-1993 25-08-1988 09-02-1989 07-10-1985 07-10-1985 23-10-1985 16-10-1985 16-07-1988 01-03-1987 16-07-1987 16-09-1987 16-10-1987 07-10-1985 07-10-1985 25-11-1985 25-11-1985 28-03-1986 28-01-1987 16-06-1993 25-08-1993 19-01-1998 12-03-1996 19-01-1998 05-03-1996 23-05-1996 13-09-1995 13-11-1985 10-06-1996 04-10-1995 13-11-1985 28-03-1996 26-04-1994 16-08-1995 12-04-1994 24-06-1996 12-04-1994 15-11-1995 28-08-1992 24-12-1992 06-07-1993 07-10-1985 07-10-1985 01-05-1985	
US 4810819	A	07-03-1989	NONE			
EP 0303523	A	15-02-1989	AU 2422488 A BR 8807164 A CA 1322200 C CN 1031367 A FI 891732 A HU 55968 A2		09-03-1989 17-10-1989 14-09-1993 01-03-1989 12-04-1989 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 NZ 225825 A PT 88270 A US 4830787 A WO 8901293 A1 ZA 8806033 A	22-02-1990 29-01-1991 30-06-1989 16-05-1989 23-02-1989 26-04-1989
WO 9807455	A 26-02-1998	AT 227767 T AU 3916697 A AU 3985397 A AU 3985597 A AU 3985997 A BR 9711316 A BR 9711323 A BR 9711334 A BR 9711335 A BR 9711631 A BR 9712786 A BR 9712787 A CA 2263132 A1 CA 2263514 A1 CA 2263523 A1 CA 2263695 A1 CA 2264096 A1 CA 2293395 A1 CN 1233281 A CN 1233282 A CN 1233283 A CN 1233284 A CN 1233947 A CZ 9900541 A3 CZ 9900563 A3 CZ 9900564 A3 DE 69703306 D1 DE 69703306 T2 DE 69717120 D1 DE 69717120 T2 DE 69722223 D1 DE 69722223 T2 EP 0951274 A1 EP 0955994 A1 EP 0927238 A2 EP 0921824 A1 EP 0922083 A2 EP 0922084 A2 EP 0922085 A2 ES 2194212 T3 ES 2187807 T3 JP 3647883 B2 JP 2000516247 T JP 2000516293 T JP 2000501450 T JP 3302374 B2 JP 2000516294 T JP 2000516517 T JP 2000516662 T	15-11-2002 06-03-1998 06-03-1998 06-03-1998 06-03-1998 17-08-1999 24-10-2000 06-08-2002 17-08-1999 24-08-1999 05-03-2002 14-12-1999 26-02-1998 26-02-1998 26-02-1998 26-02-1998 26-02-1998 27-10-1999 27-10-1999 27-10-1999 27-10-1999 03-11-1999 14-07-1999 14-07-1999 11-08-1999 16-11-2000 03-05-2001 19-12-2002 10-07-2003 26-06-2003 18-03-2004 27-10-1999 17-11-1999 07-07-1999 16-06-1999 16-06-1999 16-06-1999 16-06-1999 16-11-2003 16-06-2003 18-05-2005 05-12-2000 05-12-2000 08-02-2000 15-07-2002 05-12-2000 12-12-2000 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, L R, 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