

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7345503号
(P7345503)

(45)発行日 令和5年9月15日(2023.9.15)

(24)登録日 令和5年9月7日(2023.9.7)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 D 327/04 (2006.01)	C 0 7 D 327/04	C S P
C 1 1 B 9/00 (2006.01)	C 1 1 B 9/00	W
A 6 1 Q 13/00 (2006.01)	A 6 1 Q 13/00	1 0 1
A 6 1 K 8/49 (2006.01)	A 6 1 K 8/49	
A 6 1 Q 5/02 (2006.01)	A 6 1 Q 5/02	

請求項の数 18 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-560573(P2020-560573)
 (86)(22)出願日 平成31年1月23日(2019.1.23)
 (65)公表番号 特表2021-511378(P2021-511378
 A)
 (43)公表日 令和3年5月6日(2021.5.6)
 (86)国際出願番号 PCT/EP2019/051597
 (87)国際公開番号 WO2019/145347
 (87)国際公開日 令和1年8月1日(2019.8.1)
 審査請求日 令和4年1月20日(2022.1.20)
 (31)優先権主張番号 1850613
 (32)優先日 平成30年1月25日(2018.1.25)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 フランス(FR)

(73)特許権者 512280161
 ヴェマン フィユ
 V. MANE FILS
 フランス国 06620 パール シュル
 ルー ルート ド グラス 620
 (74)代理人 110000659
 弁理士法人広江アソシエイツ特許事務所
 (72)発明者 ムラトーレ, アニエス
 フランス共和国 シャトーヌフ ド グラ
 ース 06740, ルート ド グラス
 397-10
 (72)発明者 グラッセ, ファビアン
 フランス共和国 グラス 06130,
 プールパール バスツール 119
 審査官 松澤 優子

最終頁に続く

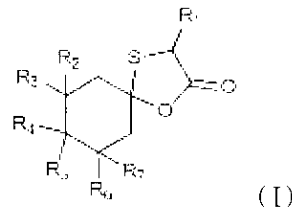
(54)【発明の名称】 新たなスピロオキサチオラン化合物、その調製方法、ならびに香料製造および芳香化合物におけるその使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の一般式(I)の化合物:

【化1】



10

式中、

- R₁、R₂、R₃、R₄、R₆およびR₇は、独立して水素原子またはメチル基を表し；
- R₅は、水素原子または飽和直鎖C₁~C₅アルキル基を表し；
- R₄およびR₅は、一緒になってシクロペンチル基を形成することができ；
- 炭素原子の総数は、厳密に9より大きい。

【請求項2】

20

R₅が飽和直鎖C₁～C₅アルキル基を表す、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

R₁、R₂、R₃、R₄、R₆およびR₇が水素原子を表す、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

炭素原子の総数が、10または11である、請求項1から3のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項5】

7,7-ジメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8-エチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8-エチル-3-メチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8,8-ジメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8-プロピル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、3-メチル-8-プロピル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、スピロ[4.5]デカン-8-オンのオキサチオラノン、7,7,9-トリメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンおよび8-ペンチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンの中から選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物。

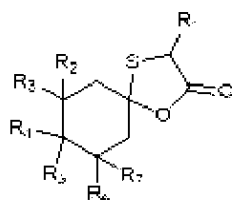
10

【請求項6】

以下の一般式(I)の少なくとも1種の化合物を含む、組成物：

【化2】

20



(I)

30

式中、

- R₁、R₂、R₃、R₄、R₆およびR₇は、独立して水素原子またはメチル基を表し；
- R₅は、水素原子または飽和直鎖C₁～C₅アルキル基を表し；
- R₄およびR₅は、一緒になってシクロペンチル基を形成することができ；
- 炭素原子の総数は、厳密に9より大きい。

【請求項7】

7,7-ジメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8-エチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8-エチル-3-メチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8,8-ジメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8-プロピル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、3-メチル-8-プロピル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、スピロ[4.5]デカン-8-オンのオキサチオラノン、7,7,9-トリメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンおよび8-ペンチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンの中から選択される少なくとも1種の化合物を含む、請求項6に記載の組成物。

40

【請求項8】

式(I)の前記化合物が、前記組成物の総重量に対して0.000001～50重量%に含まれる濃度で存在する、請求項6または7に記載の組成物。

【請求項9】

50

式 (I) の前記化合物が、前記組成物の総重量に対して 0 . 0 0 0 0 0 5 ~ 2 0 % に含まれる濃度で存在する、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 1 0】

少なくとも 1 種の式 (I) の化合物および少なくとも 1 種の他の香気物質を含む香料組成物である、請求項 6 から 9 のいずれか一項に記載の組成物。

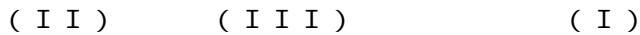
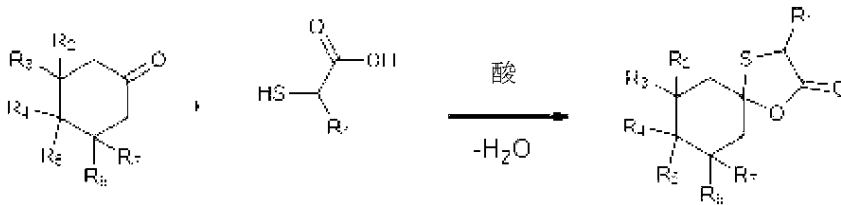
【請求項 1 1】

少なくとも 1 種の式 (I) の化合物および少なくとも 1 種の他の芳香物質を含む芳香組成物である、請求項 6 から 1 0 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 2】

酸の存在下で、式 (I I) のシクロアルカノンと式 (I I I) のチオール酸との間の環化反応により、請求項 1 ~ 5 に記載の式 (I) の化合物を調製する方法：

【化 3】



式中、

- R 1、R 2、R 3、R 4、R 6 および R 7 は、独立して水素原子またはメチル基を表し；
- R 5 は、水素原子または飽和直鎖 C 1 ~ C 5 アルキル基を表し；
- R 4 および R 5 は、一緒になってシクロペンチル基を形成することができ；
- 炭素原子の総数は、厳密に 9 より大きい。

【請求項 1 3】

チオール酸がチオグリコール酸である、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

チオール酸がチオ乳酸である、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】

使用される酸がスルホン化パラトルエン酸である、請求項 1 2 から 1 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 6】

組成物または物品の物質の官能特性を付与、変更、または強化するための、立体異性体もしくは立体異性体の混合物、またはラセミ混合物の形態での、請求項 1 から 5 に記載の一般式 (I) の化合物の少なくとも 1 種の使用。

【請求項 1 7】

少なくとも 1 種の他の香気物質および / または少なくとも 1 種の溶媒および / または少なくとも 1 種の添加剤と組み合わせた、または個別の香味剤としての、式 (I) の少なくとも 1 種の化合物の請求項 1 6 に記載の使用。

【請求項 1 8】

少なくとも 1 種の他の芳香物質および / または少なくとも 1 種の溶媒および / または少なくとも 1 種の添加剤と組み合わせた、または個別の芳香化合物としての、一般式 (I) の少なくとも 1 種の化合物の請求項 1 6 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、フルーティ、ピーチ、および / またはエキゾチックなフルーツの香りを有す

10

20

30

40

50

る新たなスピロオキサチオラノン型化合物、その調製方法、ならびに化学産業における、特に香料製造、化粧品、パラファーマシーにおける、洗剤産業における、および食物におけるその使用を目的とし、上記化合物は、特定の力および持続性だけでなく、有用な官能特性を有する。

【背景技術】

【0002】

香料メーカーおよび調香師がそれらの調製に伴って利用できる香りの範囲を増やすために、香料および芳香産業は、増加する規制要件を満たすことだけでなく、立法者により望ましくない、さらには容認できないとされる化合物を置き換える点でも、新たな官能化合物を絶えず探し求めている。また、コストの制約がますます増大している。

10

【0003】

官能分子の中で、フルーティ、ピーチ、および/またはエキゾチックなフルーツの香りで提供される化合物はごくわずかである。最もよく使用される化合物の中には、 γ -ウンデカラクトン、Nectaryl (登録商標) (Givaudan)、またはApritone (登録商標) (Bedoukian) がある。

【0004】

【化1】



20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、先行技術の化合物、特に上記のものは、フルーティおよび/またはエキゾチックなフルーツの香りを、常に脂肪、ラクトン、クリーミーな様相を伴って有し、これにより芳香または香料に不自然な側面が付与され、これは有利ではない。

30

【0006】

また、香料および芳香産業の絶え間ないニーズに対処し、香料メーカーおよび調香師のパレットを拡張するために、出願人は、元のフルーティ、ピーチ、および/またはエキゾチックなフルーツの香りを呈する新たなスピロオキサチオラノン化合物を特定したが、これは組成物に自然な側面を付与する利点を有する。これらの化合物は、すぐに使用できる嗅覚および味覚組成物における非常に低い最終含有量での使用を可能にするのに十分に強力な香りを有する。

40

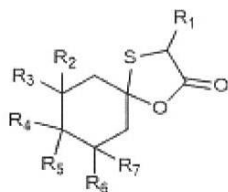
【課題を解決するための手段】

【0007】

これらのスピロオキサチオラノン化合物は、次の式(I)に対応する。

50

【化 2】



【0008】

式中、

- R₁、R₂、R₃、R₄、R₆およびR₇は、独立して水素原子またはメチル基を表し；
- R₅は、水素原子または飽和直鎖C₁～C₅アルキル基を表し；
- R₄およびR₅は、一緒になってシクロペンチル基を形成することができ；
- 炭素原子の総数は、厳密に9より大きい。

【0009】

本発明はまた、一般式(I)の少なくとも1種の化合物を含む組成物に関する。

【0010】

さらに、本発明の第3の目的は、一般式(I)の化合物を調製するための方法に関し、該方法は、単純であり、収率の点で有利であり、単一のステップを含み、したがって安価である。

【0011】

最後に、本発明の最後の目的は、物質、組成物または物品の官能特性を付与、変更または強化するための一般式(I)の少なくとも1種の化合物の使用に関する。

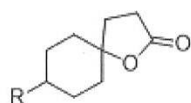
【0012】

出願人の知る限り、一般式(I)に対応する化合物はいずれも事前に同定されていない。

【0013】

香料製造で使用されるスピロラクトン化合物は、例えば、以下の式の化合物を開示している米国特許第4519944号のように、先行技術で特定されている。

【化 3】



【0014】

これらの化合物は、本発明の化合物と構造的に異なるだけでなく、(好ましい化合物について)木、乳、ラクトン、粉のような香り、したがって本発明に記載の化合物とは真に異なる香りを示す。

【0015】

さらに、科学出版物は、ある特定のスピロオキサチオラノン化合物を開示しているが、それらの官能特性は特定されていない。例えば、7-メチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンおよび3-メチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン(Tetrahedron, 1970, 26(19)、4641~4648)、および8-tert-ブチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン(Synth. Commun., 2003, 33(11)、1951~1961)が引用されている。

【0016】

最後に、特許出願JP2001039972(Hasegawa)は、肉、ナッツ、料理の香気を有する一般式のオキサチオラノンを記載しており、したがって本発明において

10

20

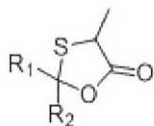
30

40

50

説明される化合物のフルーティ、ピーチ、および/またはエキゾチックな香りからはほど遠い。

【化4】



【0017】

10

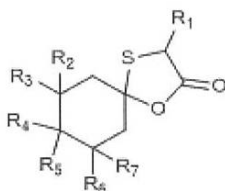
本発明のスピロオキサチオラン化合物は、一方では、先行技術の化合物の化学構造とは真に異なる新しい化学構造を有し、他方では、参照化合物に対して、組成物に自然な側面を付与するフルーティ、ピーチ、および/またはエキゾチックなフルーツの香りを有する。さらに、本発明による化合物は、特に -ウンデカラクトンである参照化合物と比較して、香気の実検閾値が非常に低い。さらに、-ウンデカラクトンと比較して、本発明のスピロオキサチオラン化合物は、香気揮発性/検出閾値比によって得られる「香気値」を有し、これは、-ウンデカラクトンのそれよりもはるかに顕著であり、したがって、-ウンデカラクトンに対する上記化合物の力を実証している。

【0018】

したがって、本発明は、以下の一般式(I)のスピロオキサチオラン化合物に関する：

20

【化5】



【0019】

30

式中、

- R₁、R₂、R₃、R₄、R₆およびR₇は、独立して水素原子またはメチル基を表し；
- R₅は、水素原子または飽和直鎖C₁~C₅アルキル基を表し；
- R₄およびR₅は、一緒になってシクロペンチル基を形成することができ；
- 炭素原子の総数は、厳密に9より大きい。

【0020】

本発明の意味において、「C₁~C₅アルキル」という用語は、1または5個の炭素原子を含む飽和直鎖炭酸鎖に由来する任意の一価ラジカル、すなわち、メチル、エチル、プロピル、ブチルおよびペンチル基を意味する。

40

【0021】

第1の実施形態によれば、R₅は、飽和直鎖C₁~C₅アルキル基を表す。好ましくは、R₅は、エチルまたはプロピル基を表す。

【0022】

別の好ましい実施形態によれば、R₁、R₂、R₃、R₄、R₆およびR₇は、水素原子を表す。

【0023】

より具体的には、炭素原子の総数は10または11である。

【0024】

別の好ましい実施形態によれば、炭素原子の総数は、12である。

50

【 0 0 2 5 】

好ましい実施形態において、本発明による化合物は、7,7-ジメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8-エチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8-エチル-3-メチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8,8-ジメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8-プロピル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、3-メチル-8-プロピル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、スピロオキサチオラノン[4.5]デカン-8-オン、7,7,9-トリメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンおよび8-ペンチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンの中から選択される。

10

【 0 0 2 6 】

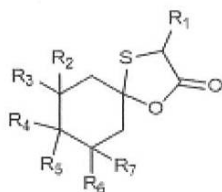
本発明による式(I)の化合物の構造における非対称中心の存在は、それぞれについて、いくつかの鏡像異性体および/またはジアステレオマー形態の存在をもたらす。本発明はまた、様々な割合での鏡像異性体および/またはジアステレオマー混合物、特にラセミ混合物の形態の一般式(I)によって表される化合物を包含する。本発明はまた、単一の鏡像異性体および/またはジアステレオマーの形態の式(I)の化合物を含む。エナンチオマー/ジアステレオマー混合物または純粋な形態は、光学的に濃縮もしくは光学的に純粋な出発生成物からの合成によって、または結晶化もしくはクロマトグラフィーによる分離方法によって得ることができる。

20

【 0 0 2 7 】

本発明の第2の目的は、一般式(I)の少なくとも1種の化合物を含む組成物に関する：

【 化 6 】



30

【 0 0 2 8 】

式中、

- R₁、R₂、R₃、R₄、R₆およびR₇は、独立して水素原子またはメチル基を表し；
- R₅は、水素原子または飽和直鎖C₁~C₅アルキル基を表し；
- R₄およびR₅は、一緒になってシクロペンチル基を形成することができ；
- 炭素原子の総数は、厳密に9より大きい。

【 0 0 2 9 】

好ましくは、本発明による組成物は、7,7-ジメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8-エチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8-エチル-3-メチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8,8-ジメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、8-プロピル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、3-メチル-8-プロピル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オン、スピロオキサチオラノン[4.5]デカン-8-オン、7,7,9-トリメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンおよび8-ペンチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンの中から選択される少なくとも1種の化合物を含む。

40

【 0 0 3 0 】

これらの組成物に組み込まれる本発明の化合物の有効量は、上記組成物の性質、求められる香りまたは着香効果、および存在する可能性のある他の香りまたは着香化合物の性質

50

による。これは当業者によって容易に決定され、0.000001~50%、特に0.000005~20%の非常に広い範囲で変動し得る。前述のパーセンテージは、組成物の総重量によって表される。

【0031】

第1の特定の実施形態において、本発明による組成物は、少なくとも1種の一般式(I)の化合物および少なくとも1種の他の香気物質を含む香料組成物である。本発明の化合物と組み合わせて使用することができる他の香気物質は、抽出物、精油、アブソリュート、レジノイド、樹脂、コンクリート等の天然産物であってもよいが、炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、酸、エステル、アセタール、ニトリル等、特に飽和または不飽和の脂肪族、複素環式または炭素環式化合物等の合成産物であってもよい。そのような香気物質は、例えば、S. Arctander、「Perfume and Flavor Chemicals」(Montclair, N. J., 1969)、または「Common Fragrance and Flavor Materials」、Wiley-VCH, Weinheim、2006にも記載されている。最後に、本発明のいくつかの化合物はまた、1つの同じ組成物中で組み合わせて使用されてもよい。

10

【0032】

それらが放出する快い香気のために、本発明の化合物は、香料製造において多くの用途を有する。「香料製造」という用語は、本明細書においてその一般的な意味で使用され、これは、伝統的な香料製造(アルコールまたは非アルコール)だけでなく、製品の香気的重要である他の分野も指定する。したがって、通常の伝統的な意味での香料製造組成物(香料ベースおよび濃縮物、香料、コロソ、オードトワレ、消臭剤、ルームフレグランス、香り付きろうそくおよび類似の製品等)、局所製品、特に化粧品組成物(フェイスクリームおよび/またはボディクリーム、タルカムパウダー、ヘアオイル、シャンプー、ヘアローション、バスソルトおよびオイル、シャワーおよび/またはバスジェル、バスソープ、制汗剤およびボディデオドラント、シェービングローションおよびクリーム、石鹸、練り歯磨き、マウスウォッシュ、バーム、および同様の製品)、ならびにメンテナンス製品、特に家庭用メンテナンス製品(洗剤、洗浄洗剤、柔軟剤、消臭剤、ルームフレグランス、および同様の製品等)を挙げることができる。

20

【0033】

したがって、本発明は、本発明の少なくとも1種の化合物を含む香料組成物に及ぶ。本発明は、特に、従来の香料製造組成物、化粧品組成物、メンテナンス製品、または最終組成物もしくは最終製品(特に、香料、化粧品、メンテナンス用品)の調製に使用されることが意図された「いわゆる中間組成物」に関連し得る。

30

【0034】

そのような香料組成物は、一般に、本発明の化合物が組み込まれているベース生成物から調製される。ベース生成物は、考慮される組成物、したがって考慮される用途に従って、当業者により容易に決定される。これらのベース生成物の組成、ならびに溶媒および/または添加剤等のそれらの通常の成分の性質は、当業者に周知である。

【0035】

これらの香料組成物に入る化合物、特に本発明の化合物は、不活性担体材料の中または上に組み込むことができる。使用され得る担体材料は数多く、様々であり、例えば、極性溶媒、油、脂肪、最終的に分割された固体、シクロデキストリン、マルトデキストリン、ゴム、樹脂、およびそのような組成物で知られている任意のその他の担体材料(例えば、石鹸、ろうそく、バーム、生地、ワイプ、香料入りゲル等)である。

40

【0036】

別の特定の実施形態によれば、本発明による組成物は、少なくとも1種の式(I)の化合物および少なくとも1種の他の芳香物質を含む芳香組成物である。

【0037】

より具体的には、芳香組成物は摂取可能な製品であり、「食料」、「食用組成物」、および/または「食品」を指す。芳香組成物はまた、たばこにおける使用が意図されてもよ

50

い。上記の摂取可能な製品は、好ましくは、限定されないが、ヒト用食物、動物用食物（ペット）、または医薬組成物を意図した製品に関する。人間の食物を意図した製品の例は、必須栄養素を提供し得る（または提供し得ない）スナック、菓子、植物性物質、および食事を含むが、それらに限定されない。植物性物質は、カカオ、カカオ豆、コーヒー、コーヒー豆および茶葉または粉末を含む。食品の限定されない例は、ピネグレット、ソース、マリネ、スティック、栄養バー、ペストリー、パン、キャラメル、調理済みシリアル、肉製品、家禽製品、肉、家禽、魚、海洋タンパク質源、豆、パスタ、菓子製品、塩味のスナック、乳製品、チーズ、ヨーグルト、バター、マーガリン、すぐに食べられるシリアル、調味料およびソース、ならびに飲料を含む。特に、「飲料」という用語は、限定されないが、アルコールおよびノンアルコールのすぐに飲める飲料および乾燥粉末飲料を含む、混合物および濃縮物を含む。飲料の限定されない例は、炭酸飲料、醸造飲料、乳製品、飲用ヨーグルト、牛乳、コーヒー用クリーム、栄養飲料を含む。動物用に意図された食物の限定されない例は、ペット用の食物、より具体的には犬および猫用の食物、げっ歯類用の食物、畜牛の食物、牛用の食物、馬用の食物等を含む。

10

【0038】

本発明の第3の目的は、上で定義されたような式(I)の化合物を調製するための方法に関する。

【0039】

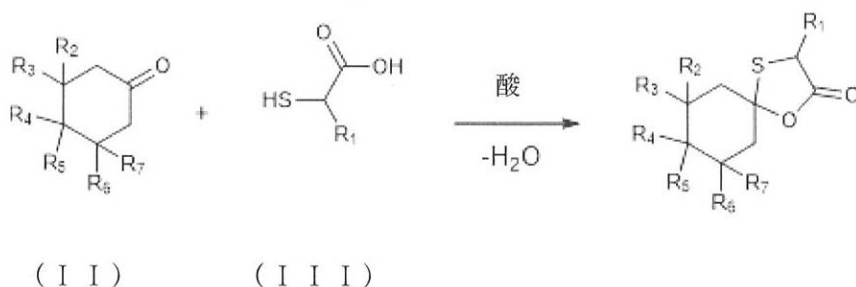
上記方法は、それが単一のステップで行われ、大量に入手可能な原材料の使用を可能にするという点で有利である。上記方法の収率もまた、それが非常に高い（ほぼ80%）という点で有利である。

20

【0040】

本発明の化合物は、酸の存在下での式(II)のシクロアルカノンと式(III)のチオール酸との間の環化反応により得られる：

【化7】



30

【0041】

式中、

- R₁、R₂、R₃、R₄、R₆およびR₇は、独立して水素原子またはメチル基を表し；
- R₅は、水素原子または飽和直鎖C₁~C₅アルキル基を表し；
- R₄およびR₅は、一緒になってシクロペンチル基を形成することができ；
- 炭素原子の総数は、厳密に9より大きい。

40

【0042】

第1の実施形態において、チオール酸は、チオグリコール酸である。

【0043】

第2の実施形態において、チオール酸は、チオ乳酸である。

【0044】

好ましくは、使用される酸は、スルホン化パラトルエン酸である。さらにより好ましくは、試薬に対して1~5%モルのスルホン化パラトルエン酸が使用される。反応は、特に、シクロヘキサン中、約70℃で還流により行われる。

50

【 0 0 4 5 】

最後に、本発明は最終的に、組成物または物品の物質の官能特性を付与、変更、または強化するための、立体異性体もしくは立体異性体の混合物、またはラセミ混合物の形態での、少なくとも本発明による式 (I) の化合物の使用を目的とする。

【 0 0 4 6 】

「官能特性」とは、使用者による、物質、組成物、物品の官能知覚を変更、改善、または強化する可能性のある任意の特性を意味する。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 4 7 】

発明の詳細な説明

第 1 の実施形態において、式 (I) の少なくとも 1 種の化合物は、少なくとも 1 種の他の香気物質および / または少なくとも 1 種の溶媒および / または少なくとも 1 種の添加剤と組み合わせた、または個別の香味剤として使用される。追加の香気剤、溶媒および添加剤は、求められる効果に従って最も適切なものを選択することができる当業者に知られている。

【 0 0 4 8 】

「香味」という用語は、本明細書において、心地よい香りの刺激性官能化合物を示すために使用される。

【 0 0 4 9 】

本発明による化合物は、マスキング剤として、または香気中和剤として特に使用することができる。「マスキング剤」または「香気中和剤」という用語は、製品の組成物に入る 1 つまたは複数の分子によって生成される嫌な香気知覚を低減または除去することを意味する。

【 0 0 5 0 】

第 2 の実施形態において、一般式 (I) の少なくとも 1 種の化合物は、少なくとも 1 種の他の芳香物質および / または少なくとも 1 種の溶媒および / または少なくとも 1 種の添加剤と組み合わせた、または個別の芳香化合物として使用される。

【 0 0 5 1 】

追加の芳香剤、溶媒および添加剤は、当業者に知られており、求められる効果に従ってより適切なものを選択することが十分可能である。使用される溶媒は、本発明による化合物の食物および飲料への正確な投与だけでなく、本発明による化合物の食物および飲料への均一な分布も促進する。適切な溶媒は、水、グリコールプロピレン、グリセロール、エタノールおよびトリアセチン等の親水性溶媒、または植物油、例えばパーム油、大豆油、菜種油、ヒマワリ油、ピーナッツ油、中鎖トリグリセリド (M C T) 等の疎水性溶媒であってもよい。中鎖トリグリセリドは、6 ~ 12 個の炭素原子を含む脂肪族脂肪酸ベースのトリグリセリドである。

【 0 0 5 2 】

芳香とは、液体または固体のヒトまたは動物の食料、特に飲料、乳製品、アイスクリームを芳香付けするための本発明の化合物の任意の使用を意味するが、たばこを着香する用途においても同様である。

【 0 0 5 3 】

特に、本発明による化合物は、個別に、または味覚調節化合物、すなわち味覚および感覚的知覚を変更する化合物と組み合わせて使用され得る。いずれの場合でも、そのような味調整化合物の特異性は、味がなく、知覚可能な芳香特性を有さない (味がなく、芳香がない) ことである。芳香を変更するそのような化合物は、合成起源または天然起源であってもよい。

【 実施例 】

【 0 0 5 4 】

以下の実施例は、本発明の化合物を調製する特定の手法、および実施例として示される各化合物の嗅覚的 / 芳香プロファイルを例示する。これらの例は、例示の目的でのみ与え

10

20

30

40

50

られており、本発明の一般的な範囲を限定するものとして含まれてはならない。

【0055】

実施例1：7,7-ジメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンの調製

【0056】

3,3-ジメチルシクロヘキサノン(その調製は、例えば、国際出願WO2010043522に開示されている)を、1.1当量のチオグリコール酸および4体積量のシクロヘキサノン中に入れる。周囲温度で、0.05当量のスルホン化パラトルエン酸を加える。形成された水を共沸蒸留により除去しながら、反応媒体を還流させる。反応が終了したら、反応媒体を重炭酸ナトリウムで飽和した水溶液に注ぐ。有機相を中性pHまで水で洗浄する。硫酸マグネシウムで脱水し、ろ過および濃縮した後、未処理生成物を減圧下で蒸留する。その沸点は、0.26 torrで89である。

10

【0057】

嗅覚の説明：フルーティ、ピーチ、ラズベリーの効果。

【0058】

このようにして得られた7,7-ジメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンは、次のスペクトル特性を示す：

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): (ppm) 3.73 (s, 1H), 3.72 (s, 1H), 2.10 - 1.90 (m, 2H), 1.85 - 1.58 (m, 4H), 1.46 - 1.29 (m, 1H), 1.34 - 1.16 (m, 1H), 1.04 (s, 3H), 0.97 (s, 3H)。

20

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): (ppm) 172.34, 92.16, 51.31, 39.82, 37.74, 32.23, 31.11, 28.37, 19.90。

SM[EI^+] (m/z) (%): 200 (M^+ , 9), 127 (100), 109 (55), 83 (25), 69 (34), 56 (10), 55 (35), 46 (12), 43 (26), 41 (25), 39 (10)。

IR (pure, cm^{-1}): 2946 m, 1765 s, 1455 w, 1215 m, 1144 m, 1060 m, 1025 m, 993 m, 954 m, 914 w, 811 w, 797 w, 607 w。

【0059】

30

実施例2：8-エチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンの調製

【0060】

3,3-ジメチルシクロヘキサノンの代わりに4-エチルシクロヘキサノンを使用することにより、実施例1に記載のプロトコルに従って8-エチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンを調製する。54:46の割合の2つのジアステレオ異性体の形態で得られた未処理生成物を、減圧下で蒸留する。その沸点は、0.18 torrで98である。

【0061】

嗅覚の説明：エキゾチックなフルーツ、マンゴー、グアバ、パパイヤ。

【0062】

40

このようにして得られた8-エチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンは、次のスペクトル特性を示す：

【0063】

主要な異性体 (54%) :

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): (ppm) 3.62 (s, 2H), 2.21 - 2.06 (m, 1H), 2.05 - 1.88 (m, 2H), 1.80 - 1.60 (m, 3H), 1.40 - 1.23 (m, 1H), 1.26 - 1.04 (m, 4H), 0.81 (td, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 3H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): (ppm) 172.24, 94.34, 38.70, 37.43, 31.69, 39.34, 11.57。

50

SM [EI⁺] (m/z) (%) : 200 (M⁺, 10), 127 (100), 109 (37), 67 (33), 55 (41), 46 (12), 43 (13), 41 (22).

【0064】

より少量の異性体 (46%) :

¹H - RMN (300 MHz, CDCl₃) : (ppm) 3.69 (s, 2H), 2.21 - 2.06 (m, 1H), 2.05 - 1.88 (m, 2H), 1.80 - 1.60 (m, 3H), 1.40 - 1.23 (m, 1H), 1.26 - 1.04 (m, 4H), 0.81 (td, J = 7.2 Hz, 3H).

¹³C - RMN (75 MHz, CDCl₃) : (ppm) 172.26, 91.48, 39.49, 37.17, 32.25, 29.12, 28.69, 11.47.

10

SM [e/m (%)] : 200 (M⁺, 10), 129 (10), 127 (100), 109 (35), 67 (33), 55 (42), 46 (12), 43 (14), 41 (23).

IR (pure, cm⁻¹) : 2926 m, 1767 s, 1442 w, 1197 m, 139 m, 1041 m, 966 m, 915 w, 892 w, 854 w, 796 w.

【0065】

実施例3 : 8 - エチル - 3 - メチル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4.5] デカン - 2 - オンの調製

【0066】

3, 3 - ジメチルシクロヘキサノンの代わりに 4 - エチルシクロヘキサノン、チオグリコール酸の代わりにチオ乳酸 (1, 3当量)、シクロヘキサノンの代わりにトルエンを使用することより、実施例1に記載のプロトコルに従って 8 - エチル - 3 - メチル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4.5] デカン - 2 - オンを調製する。42 : 58の割合の2つのジアステレオ異性体の形態で得られた未処理生成物を、減圧下で蒸留する。その沸点は、0.4 mbar で 88 である。

20

【0067】

嗅覚の説明 : ピーチ、グリーン、トマトの葉。

【0068】

このようにして得られた 8 - エチル - 3 - メチル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4.5] デカン - 2 -オンは、次のスペクトル特性を示す :

30

【0069】

主要な異性体 (58%) :

¹H - RMN (300 MHz, CDCl₃) : (ppm) 3.99 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 2.28 - 2.09 (m, 1H), 2.09 - 1.61 (m, 5H), 1.57 (d, J = 7.0 Hz, 3H), 1.52 - 0.95 (m, 5H), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H).

¹³C - RMN (75 MHz, CDCl₃) : (ppm) 175.19, 91.63, 40.90, 39.61, 38.96, 37.52, 29.78, 29.15, 28.71, 18.40, 11.60.

SM [EI⁺] (m/z) (%) : 210 (M⁺, 0.3), 195 (100), 137 (24), 109 (34), 101 (99.8), 93 (10), 91 (14), 81 (11), 79 (15), 76 (15), 67 (16), 43 (64), 41 (16).

40

【0070】

より少量の異性体 (42%) :

¹H - RMN (300 MHz, CDCl₃) : (ppm) 3.99 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 2.28 - 2.09 (m, 1H), 2.09 - 1.61 (m, 5H), 1.58 (d, J = 7.0 Hz, 3H), 1.52 - 0.95 (m, 5H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H).

¹³C - RMN (75 MHz, CDCl₃) : (ppm) 175.25, 88.74, 41.43, 40.27, 39.74, 37.28, 29.23, 29.06, 28.7

50

6, 18.54, 11.50.

SM [EI⁺] (m/z) (%): 214 [M⁺] (6), 127 (100), 109 (19), 67 (12), 60 (20), 55 (23), 41 (15).

IR (film, cm⁻¹): 1039 m, 1209 m, 1447 s, 1761 s, 2928 m.

【0071】

実施例4: 8, 8 - ジメチル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4.5] デカン - 2 - オンの調製

【0072】

3, 3 - ジメチルシクロヘキサノンの代わりに4, 4 - ジメチルシクロヘキサノンを使用することにより、実施例1に記載のプロトコルに従って8, 8 - ジメチル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4.5] デカン - 2 - オンを調製する。未処理生成物を減圧下で蒸留する。その沸点は、0.39 torrで92 である。

【0073】

嗅覚の説明: フルーティ、グリーン、エキゾチックなフルーツ。

【0074】

このようにして得られた8, 8 - ジメチル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4.5] デカン - 2 -オンは、次のスペクトル特性を有する:

¹H - RMN (300 MHz, CDCl₃): (ppm) 3.71 (s, 2H), 2.19 - 2.01 (m, 2H), 1.98 - 1.80 (m, 2H), 1.63 - 1.30 (m, 4H), 0.94 (2s, 6H).

¹³C - RMN (75 MHz, CDCl₃): (ppm) 172.35, 93.19, 36.05, 35.74, 31.95, 29.11.

SM [EI⁺] (m/z) (%): 200 (M⁺, 12), 127 (100), 109 (35), 71 (15), 67 (16), 55 (33), 46 (15), 43 (24), 41 (24), 39 (10).

IR (pure, cm⁻¹): 2950 m, 1767 s, 1444 w, 1232 m, 1215 m, 1156 m, 1045 s, 1001 m, 972 m, 877 m, 791 w, 585 w.

【0075】

実施例5: 8 - プロピル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4.5] デカン - 2 - オンの調製

【0076】

3, 3 - ジメチルシクロヘキサノンの代わりに4 - プロピルシクロヘキサノンを使用することにより、実施例1に記載のプロトコルに従って8 - プロピル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4.5] デカン - 2 - オンを調製する。46:54の割合の2つのジアステレオ異性体の形態で得られた未処理生成物を、減圧下で蒸留する。その沸点は、0.2 torrで106~110 である。

【0077】

嗅覚の説明: ピーチ、アプリコット、ジュシー、果肉。

【0078】

このようにして得られた8 - プロピル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4.5] デカン - 2 - オンは、次のスペクトル特性を示す。

【0079】

主要な異性体 (54%):

¹H - RMN (300 MHz, CDCl₃): (ppm) 3.74 (s, 2H), 2.22 - 2.16 (m, 1H), 2.05 - 1.95 (m, 2H), 1.85 - 1.64 (m, 3H), 1.40 - 1.11 (m, 7H), 0.89 - 0.84 (t, J = 7.2 Hz, 3H).

¹³C - RMN (75 MHz, CDCl₃): (ppm) 172.38, 94.50, 38.79, 38.27, 31.78, 29.73, 20.12, 14.27.

10

20

30

40

50

SM [EI⁺] (m/z) (%) : 214 (M⁺, 7), 142 (10), 141 (100), 81 (43), 67 (20), 55 (28), 46 (10), 43 (10), 41 (18).

【0080】

より少量の異性体 (42%) :

¹H - RMN (300 MHz, CDCl₃) : (ppm) 3.68 (s, 2H), 2.22 - 2.16 (m, 1H), 2.05 - 1.95 (m, 2H), 1.85 - 1.64 (m, 3H), 1.40 - 1.11 (m, 7H), 0.89 - 0.84 (t, J = 7.2 Hz, 3H).

¹³C - RMN (75 MHz, CDCl₃) : (ppm) 172.38, 91.65, 39.58, 38.24, 32.24, 29.50, 20.00, 14.27.

10

MS [e/m (%)] : 214 (M⁺, 9), 141 (100), 81 (39), 67 (19), 55 (22), 41 (15).

IR (pure, cm⁻¹) : 2926 m, 1768 s, 1443 w, 1223 m, 1193 m, 1137 w, 1043 m, 969 m, 912 w, 842 w, 796 w, 589 w.

【0081】

実施例6 : 3 - メチル - 8 - プロピル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4 . 5] デカン - 2 - オンの調製

【0082】

20

3, 3 - ジメチルシクロヘキサノンの代わりに 4 - プロピルシクロヘキサノン、チオグリコール酸の代わりにチオ乳酸 (1, 3 当量)、シクロヘキサノンの代わりにトルエンを使用することより、実施例 1 に記載のプロトコルに従って 3 - メチル - 8 - プロピル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4 . 5] デカン - 2 - オンを調製する。44 : 56 の割合の 2 つのジアステレオ異性体の形態で得られた未処理生成物を、減圧下で蒸留する。その沸点は、0.4 mbar で 95 である。

【0083】

嗅覚の説明 : ピーチ、フルーティ、グリーン。

【0084】

このようにして得られた 3 - メチル - 8 - プロピル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4 . 5] デカン - 2 -オンは、次のスペクトル特性を有する :

30

【0085】

主要な異性体 (56%) :

¹H - RMN (300 MHz, CDCl₃) : (ppm) 3.98 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 2.26 - 1.61 (m, 6H), 1.56 (d, J = 7.0 Hz, 3H), 1.51 - 0.95 (m, 7H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H).

¹³C - RMN (75 MHz, CDCl₃) : (ppm) 175.12, 91.56, 41.39, 40.86, 39.60, 38.95, 38.25, 35.48, 30.12, 20.11, 18.38, 14.26.

SM [EI⁺] (m/z) (%) : 228 [M⁺] (3), 142 (10), 141 (100), 81 (20), 67 (10)

40

【0086】

より少量の異性体 (44%) :

¹H - RMN (300 MHz, CDCl₃) : (ppm) 4.06 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 2.26 - 1.61 (m, 6H), 1.57 (d, J = 7.0 Hz, 3H), 1.51 - 0.95 (m, 7H), 0.86 (t, J = 7.0 Hz, 3H).

¹³C - RMN (75 MHz, CDCl₃) : (ppm) 175.18, 88.68, 41.39, 40.24, 39.73, 38.30, 35.22, 29.56, 29.40, 19.99, 18.52, 14.26.

SM [EI⁺] (m/z) (%) : 228 [M⁺] (3), 142 (10), 141 (

50

100), 81(20), 67(10), 60(13)

IR (フィルム, cm^{-1}): 1036m, 1224m, 1443m, 1755s, 1926m。

【0087】

実施例7:スピロ[4.5]デカン-8-オンのオキサチオラノンの調製

【0088】

3,3-ジメチルシクロヘキサノンの代わりにスピロ[4.5]デカン-8-オンを使用することにより、実施例1に記載のプロトコルに従ってスピロ[4.5]デカン-8-オンのオキサチオラノンを調製する。未処理生成物を、シクロヘキサン中で再結晶させる。

【0089】

嗅覚の説明:ピーチ、まるやか、グリーン、バニラ効果。

【0090】

このようにして得られたスピロ[4.5]デカン-8-オンのオキサチオラノンは、次のスペクトル特性を示す。

^1H -RMN (300MHz, CDCl_3): (ppm) 3.74 (s, 2H), 2.16 - 2.07 (m, 2H), 1.97 - 1.88 (m, 2H), 1.69 - 1.59 (m, 6H), 1.54 - 1.43 (m, 6H)。

^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3): (ppm) 172.42, 93.38, 41.20, 37.02, 34.68, 32.00, 24.45, 24.39。

SM[EI⁺](m/z)(%): 226(M+, 6), 154(11), 153(100), 135(10), 67(14), 55(15)。

IR (pure, cm^{-1}): 2943m, 1771s, 1443m, 1267m, 1221s, 1209s, 1131m, 1041s, 978m, 933m, 900w, 838m, 794m, 608w。

【0091】

実施例8:7,7,9-トリメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンの調製

【0092】

3,3-ジメチルシクロヘキサノンの代わりに3,5,5-トリメチルシクロヘキサノンを使用することにより、実施例1に記載のプロトコルに従って7,7,9-トリメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンを調製する。74:26の割合の2つのジアステレオ異性体の形態で得られた未処理生成物を、減圧下で蒸留する。その沸点は、0.04 torrで87である。

【0093】

嗅覚の説明:ピーチ、木、ショウノウ、グリーン。

【0094】

このようにして得られた7,7,9-トリメチル-1-オキサ-4-チアスピロ[4.5]デカン-2-オンは、次のスペクトル特性を示す。

【0095】

主要な異性体(74%):

^1H -RMN (300MHz, CDCl_3): (ppm) 3.73 (s, 2H), 2.19 - 2.06 (m, 1H), 2.04 - 1.84 (m, 2H), 1.57 - 1.25 (m, 3H), 1.06 (s, 3H), 0.97 - 0.80 (m, 7H)。

^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3): (ppm) 172.53, 91.83, 51.48, 48.37, 46.93, 33.48, 32.74, 32.18, 26.67, 25.98, 21.89。

SM[EI⁺](m/z)(%): 214(M+, 7), 142(10), 141(100), 123(14), 83(85), 69(15), 55(25), 46(10), 43(11), 41(22)。

【0096】

10

20

30

40

50

より少量の異性体 (26%) :

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) : (ppm) 3.65 (s, 2H), 2.19 - 2.06 (m, 1H), 2.04 - 1.84 (m, 2H), 1.57 - 1.25 (m, 3H), 1.04 (s, 3H), 0.97 - 0.80 (m, 7H).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) : (ppm) 171.99, 93.57, 49.67, 47.62, 47.15, 33.56, 32.46, 32.29, 26.59, 26.38, 21.64.

SM [EI⁺] (m/z) (%) : 214 (M+, 5), 142 (11), 141 (100), 123 (16), 83 (88), 69 (16), 55 (25), 46 (10), 43 (13), 41 (24), 39 (10).

896w、859w、798w、612w.

【0097】

実施例 9 : 8 - ペンチル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4 . 5] デカン - 2 - オンの調製

【0098】

3, 3 - ジメチルシクロヘキサノンの代わりに 4 - ペンチルシクロヘキサノンを使用することにより、実施例 1 に記載のプロトコルに従って 8 - ペンチル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4 . 5] デカン - 2 - オンを調製する。45 : 55 の割合の 2 つのジアステレオ異性体の形態で得られた未処理生成物を、減圧下で蒸留する。その沸点は、0.2 torr で 135 である。

【0099】

嗅覚の説明 : ピーチ、フルーティ、草本。

このようにして得られた 8 - ペンチル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4 . 5] デカン - 2 - オンは、以下のスペクトル特徴を有する :

【0100】

主要な異性体 (55%) :

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) : (ppm) 3.67 (s, 2H), 2.21 - 2.14 (m, 1H), 2.06 - 1.90 (m, 2H), 1.84 - 1.64 (m, 3H), 1.40 - 1.11 (m, 11H), 0.88 - 0.83 (t, J = 7.2 Hz, 3H).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) : (ppm) 172.32, 94.45, 38.79, 35.94, 35.76, 32.02, 31.99, 29.76, 22.60, 14.06.

SM [EI⁺] (m/z) (%) : 242 (M+, 4), 170 (12), 169 (100), 95 (24), 81 (24), 67 (12), 55 (24), 43 (12), 41 (23).

【0101】

より少量の異性体 (45%) :

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) : (ppm) 3.73 (s, 2H), 2.21 - 2.14 (m, 1H), 2.06 - 1.90 (m, 2H), 1.84 - 1.64 (m, 3H), 1.40 - 1.11 (m, 11H), 0.88 - 0.83 (t, J = 7.2 Hz, 3H).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) : (ppm) 172.32, 91.61, 39.58, 35.97, 35.49, 32.31, 31.75, 29.53, 26.58, 22.62, 14.27.

SM [e/m (%)] : 242 (M+, 4), 170 (12), 169 (100), 95 (21), 81 (21), 67 (12), 55 (25), 43 (13), 41 (23).

IR (pure, cm^{-1}) : 2922m, 2853m, 1769s, 1443w, 1209m, 1184m, 1133w, 1041m, 982m, 901w, 796w.

【0102】

実施例 10 : シャンプーベースに (0.6% の割合で) 適用された実施例 2、5 または 7

10

20

30

40

50

で得られた誘導体を含む香料組成物

【0103】

次の表（マッチA）で生成されたバラのマッチに、以下を加える。

- 8 - プロピル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4 . 5] デカン - 2 - オン（化合物 1 6 0 2 5 - 3 7、実施例 5、マッチ B）

- 8 - エチル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4 . 5] デカン - 2 - オン（化合物 1 6 0 2 5 - 4 3、実施例 2、マッチ C）

- スピロ [4 . 5] デカン - 8 - オンのオキサチオラノン（化合物 1 6 0 2 5 - 5 6、実施例 7、マッチ D）

【0104】

【表 1】

成分	A	B	C	D
シトロネロール	300	300	300	300
ゲラニオール	150	150	150	150
フェニルエチルアルコール	150	150	150	150
フェノキシエチルイソブチレート	80	80	80	80
酸化ジフェニル	80	80	80	80
ネロール	75	75	75	75
酢酸イソアミル 10%DPG	25	25	25	25
ゼラニウムESS	20	20	20	20
ローズオキシド	20	20	20	20
シトラール	15	15	15	15
OXACYCLOHEXADECAN-2-ONE	15	15	15	15
MAGNOLAN（商標）	7	7	7	7
ダマセノン 10%DPG	7	7	7	7
FRUCTONE（商標）	5	5	5	5
ラズベリーケトン	5	5	5	5
メチルフェニルエチルエーテル 10%DPG	5	5	5	5
オキサ 50%TEC	3	3	3	3
硫化ジメチル	3	3	3	3
バニリン	1	1	1	1
ジプロピレングリコール-DPG	34	29	29	29
化合物 1 6 0 2 5 - 3 7	-	5	-	-
化合物 1 6 0 2 5 - 4 3	-	-	5	-
化合物 1 6 0 2 5 - 5 6	-	-	-	5
	1000	1000	1000	1000

【0105】

マッチAに化合物 1 6 0 2 5 - 3 7 を 5 部加えると、マッチの上品なフルーティローズ効果が増強され、より花びらのような自然な効果が得られるが、同じ割合の化合物 1 6 0 2 5 - 4 3 を加えると、より木のようなピーチ効果が得られ、より豊かで豪華なバラの印象が得られる。化合物 1 6 0 2 6 - 5 6 を加えると、グリーン効果によって「より硬い」側面が得られる。マッチは前の 2 つの場合よりもバラの印象が少なく、よりフルーティなグレープフルーツの香りで、マッチAよりも強力である。

【0106】

どちらの場合も、本発明による分子を加えることによって、強力となり、グリーンの香りを与え、これは香料組成物の一般的なマッチとよく調和する。

【0107】

実施例 1 1 : 洗濯柔軟剤ベースに (1 % の割合で) 適用された、実施例 2、5 または 7 で得られた誘導体を含む香料組成物

【 0 1 0 8 】

次の表に従って生成されたフルーティなグルメマッチ (マッチ A) に、以下を加える。

- 8 - プロピル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4 . 5] デカン - 2 - オン (化合物 1 6 0 2 5 - 3 7、実施例 5、マッチ B)

- 8 - エチル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4 . 5] デカン - 2 - オン (化合物 1 6 0 2 5 - 4 3、実施例 2、マッチ C)

- スピロ [4 . 5] デカン - 8 - オンのキサチオラノン (x a t h i o l a n o n e) (化合物 1 6 0 2 5 - 5 6、実施例 7、マッチ D)

10

【 0 1 0 9 】

20

30

40

50

【表 2】

成分	A	B	C	D
ヘキシルシンナミックアルデヒド	125	125	125	125
メチルジヒドロジャスモネート	80	80	80	80
エチルバニリン	75	75	75	75
I S O E	45	45	45	45
サリチル酸ヘキシル	45	45	45	45
4 t B u シクロヘキシルアセテート	40	40	40	40
ハバノライド	40	40	40	40
バニリン	38	38	38	38
バージルアセテート	35	35	35	35
2 t B u シクロヘキシルアセテート 5 0 % D P G	30	30	30	30
R O S A F I X	25	25	25	25
テトラヒドロリナロール	25	25	25	25
アニスアルデヒド	25	25	25	25
F L O R O L (商標)	25	25	25	25
フェノキシエチルイソブチレート	25	25	25	25
オレンジテルペン	25	25	25	25
ゲラニオール	23	23	23	23
γウンデカラクトン	23	23	23	23
フェニルエチルアルコール	18	18	18	18
エチルメチルフェニルグリシデート	17	17	17	17
γノナラクトン	17	17	17	17
エチルマルトール	14	14	14	14
S I L V I A L (商標) 1 0 % D P G	14	14	14	14
αイソメチルイオン	12	12	12	12
ゲラニルアセテート 1 0 % D P G	12	12	12	12
リナリルアセテート	10	10	10	10
1-(2,3-ジメチル-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)-エタノン 1 % D P G	9	9	9	9
クマリン	7	7	7	7
C I S - 3 - H E X E N Y L S A L I C Y L A T E	7	7	7	7
酢酸ベンジル	6	6	6	6
アントラニル酸メチル	6	6	6	6
フランピノン	6	6	6	6
D M B C プチレート	6	6	6	6
桂皮酸エチル	6	6	6	6
M A D E R A L (商標)	5	5	5	5
ダマセノン 1 0 % D P G	5	5	5	5
L I F F A R O M E (商標) 1 0 % D P G	5	5	5	5
エチルメチルバレレート 1 0 % D P G	4	4	4	4
δダマスコン	4	4	4	4
ヘリオトロピン	4	4	4	4
C Y C L O G A L B A N A T E (商標) 1 0 % D P G	4	4	4	4
パチョリエオ	2	2	2	2
6-[2,4,4-トリメチル-シクロペンチリデン]-ヘキサナール 1 % D P G	2	2	2	2
O R C A N O X (商標)	2	2	2	2
化合物 1 6 0 2 5 - 3 7	-	3	-	-

化合物 1 6 0 2 5 - 4 3	-	-	3	-
化合物 1 6 0 2 5 - 5 6	-	-	-	3
ジプロピレングリコール-D P G	50	47	47	47
	1000	1000	1000	1000

【 0 1 1 0 】

マッチ A に化合物 1 6 0 2 5 - 3 7 の 3 部を加えると、極めて強力となり、よりグリー

10

20

30

40

50

ンで融和性のある香りが得られるが、化合物 1 6 0 2 5 - 4 3 を加えると、香りが一層和らぎ、より存在感のある強力なグルメバニラ効果が得られる。

【 0 1 1 1 】

化合物 1 6 0 2 5 - 5 6 を加えると、マッチが和らぎ、フルーティなノートがこの用量まで抑えられる。

【 0 1 1 2 】

実施例 1 2 : ヨーグルトに適用 (0 . 0 8 % の割合、すなわち 1 6 0 p p b) された、実施例 5 で得られた誘導体を含む芳香組成物

【 表 3 】

成分	A	B
アセチルメチルカルピノール 5 0 % P G	2	2
ストロベリーフラノン 3 0 % P G	3	3
プロピオン酸	12.5	12.5
酪酸	15	15
ブチルアルコール	15.5	15.5
γ デカラクトン	17.5	17.5
C02 ACETIC ACID	20	20
酢酸エチル	20	20
リナロール	25	25
C05 METHYL 2 BUTYRIC ACID	25	25
アプリコット B . P . L .	48.5	48.5
グリコールプロピレン	796	794.5
化合物 1 6 0 2 5 - 3 7 1 0 % P G	-	2
	1000	1000

10

20

【 0 1 1 3 】

ヨーグルトに 1 6 0 p p b まで化合物 1 6 0 2 5 - 3 7 を加えると、ピーチのフレーバーがより本格的で丸みのあるピーチネクターのプロファイルを帯びる。

【 0 1 1 4 】

実施例 1 3 : ヨーグルトに適用 (0 . 0 2 % の割合、すなわち 1 4 0 p p b) された、実施例 5 で得られた誘導体を含む芳香組成物

30

40

50

【表 4】

成分	A	B
酪酸	15	15
γデカラクトン	7	7
C02 ACETIC ACID	12	12
リナロール	1.5	1.5
C05 BUTYRIC METHYL 2 ACID	6	6
チアゾールイソプロピルメチル 1% A L C	1	1
ブチュエッセンスデルペン 1% A L C	1.4	1.4
ゲラニルアセテート	1.5	1.5
γヘキサラクトン S	2.5	2.5
酢酸ヘキシル	3	3
安息香アルデヒド	3	3
δデカラクトン	3	3
マルトール	3	3
γドデカラクトン S	3.5	3.5
HEXENOL CIS 3	4.5	4.5
HEXENYL CIS 3 ACETATE	9	9
リモネン	9	9
イソアミルアセテート	15	15
C02 ETHYLIC ALCOHOL	899.1	897.1
化合物 1 6 0 2 5 - 3 7 1 0 % P G		7
	1000	1000

10

20

【0115】

化合物 1 6 0 2 5 - 3 7 を 1 4 0 p p b の割合で加えると、アプリコットのプロファイルが複雑になり、非常に自然な様相のアプリコット果肉、ジュースの味わいが非常に深くなる。このアプリコットフレーバーのプロファイルは非常に特殊であり、従来技術の他の化合物を使用して再現することはできなかった。

【0116】

実施例 1 4 : 嗅覚試験

一般に、香気検出閾値による揮発性の比率は、分子の嗅覚的力を考慮して、単位の無い「香気値」を得ることを可能にすることが認められている。この値が大きいほど、問題の分子はより強力になる。この香気値を計算するために、揮発性および検出閾値を結果として決定する必要があります。

【0117】

本試験では、先行技術の参照分子である γ -ウンデカラクトンに関して、(それらの香気値を介して)それらの力を決定するために、本発明の 2 つの分子を試験する。試験される本発明による 2 つの分子は、実施例 2 の分子 (8 - エチル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4.5] デカン - 2 - オン) および実施例 5 の分子 (8 - プロピル - 1 - オキサ - 4 - チアスピロ [4.5] デカン - 2 - オン) である。

40

【0118】

最初に、実施例 2 および実施例 5 の分子の 2 0 での揮発性値を、沸点測定法によって決定する。これらの値は、それぞれ $19.8 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ および $7.8 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ である。

【0119】

次に、本発明による 2 つの分子の検出閾値ならびに γ -ウンデカラクトンの検出閾値を決定するために、心理感覚試験を行った。

【0120】

検出閾値の値は、標準 I S O 1 3 7 2 5 および I S O 1 3 3 0 1 のガイドラインに従っ

50

て構築された動的嗅覚計を使用して得られる。これは、最低 18 名のパネリストの組に対して肯定的な応答を誘引するための臨界統計ガス濃度に対応し、2 つからの強制選択のモデルに従って、年齢は 22 歳から 57 歳まで様々である。これらの選択肢の 1 つは、原料で飽和した気流の制御された希釈であり、他方の選択肢は中性気流である。したがって、5 ~ 8 のガス濃度の組に対するこれらの選択のランダムな繰り返しにより、得られたデータの統計処理後に検出閾値が決定され得る。したがって、実施例 2 および実施例 5 の分子の検出閾値は決定されており、それぞれ $0.016 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ および $0.075 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ である。

【0121】

したがって、これらの測定後、本発明による分子の香気値を、 α -ウンデカラクトンのそれと比較して計算することが可能である。

10

【0122】

香気値 = 揮発性値 / 検出閾値

【0123】

香気値は、実施例 2 による分子では 1222223、実施例 5 による分子では 104133 である。しかし、 α -ウンデカラクトンの場合、同一実験条件下で決定された香気値は、5473 である。

【0124】

結論として、(実施例 2 および 5 の) 本発明による分子の香気値は、本発明による上記分子が α -ウンデカラクトンよりも極めて明らかに強力であることを示す α -ウンデカラクトンの香気値よりも極めて明らかに大きい。

20

【0125】

さらに、パネリストによって評価された実質性は、実施例 2 による分子については 2.59 に、実施例 5 による分子については 2.62 に等しい。

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

A 2 3 L	27/20 (2016.01)	F I	A 2 3 L	27/20	G
C 0 7 B	61/00 (2006.01)		C 0 7 B	61/00	3 0 0
A 2 3 C	9/123(2006.01)		A 2 3 C	9/123	
A 2 3 C	9/13 (2006.01)		A 2 3 C	9/13	

(56)参考文献

特開 2 0 0 1 - 3 1 6 3 8 6 (J P , A)

特開昭 5 6 - 0 3 2 4 5 2 (J P , A)

Synthetic Communications , 2003年 , Vol.33, No.11 , pp.1951-1961

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 D

C 1 1 B

A 6 1 Q

A 6 1 K

A 2 3 L

C 0 7 B 6 1 / 0 0

A 2 3 C

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)