

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6232289号  
(P6232289)

(45) 発行日 平成29年11月15日 (2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日 (2017.10.27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 13/28 (2006.01)  
 C O 7 C 15/44 (2006.01)  
 C O 7 C 47/02 (2006.01)  
 C O 7 C 45/34 (2006.01)  
 C O 7 C 47/21 (2006.01)

C O 7 C 13/28  
 C O 7 C 15/44  
 C O 7 C 47/02 C S P  
 C O 7 C 45/34  
 C O 7 C 47/21

請求項の数 9 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-545436 (P2013-545436)  
 (86) (22) 出願日 平成23年12月23日 (2011.12.23)  
 (65) 公表番号 特表2014-508121 (P2014-508121A)  
 (43) 公表日 平成26年4月3日 (2014.4.3)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/074003  
 (87) 国際公開番号 W02012/085287  
 (87) 国際公開日 平成24年6月28日 (2012.6.28)  
 審査請求日 平成26年12月22日 (2014.12.22)  
 (31) 優先権主張番号 1021864.2  
 (32) 優先日 平成22年12月23日 (2010.12.23)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 501105842  
 ジボダン エス エー  
 スイス国 1 2 1 4 ヴェルニエ、 シュ  
 マン ド ラ パルフュムリー 5 番  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司  
 (74) 代理人 100195419  
 弁理士 矢後 知美  
 (72) 発明者 バウムガートナー、 コリンネ  
 スイス国 シーエイチー 8 1 1 7 フェラ  
 ンデン、 ツィルシュトラーク 6  
 (72) 発明者 フラックスマン、 フェリックス  
 スイス国 シーエイチー 8 6 0 0 デュー  
 ベンドルフ、 ランクハークヴェーク 2

最終頁に続く

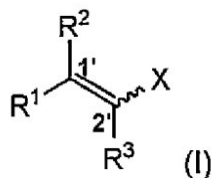
(54) 【発明の名称】 フレグランス化合物を放出することができる化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

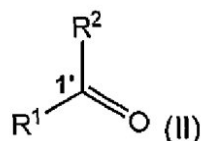
式 (I)

【化 1】



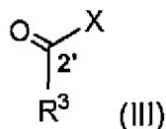
で表される化合物の、式 (II)

【化 2】



で表されるケトンまたはアルデヒド、および式 (III)

## 【化 3】



で表されるカルボニル化合物を自然空気酸化により生じさせるための前駆体としての使用  
:

ここで、

$R^1$  は、

1 個までの -OH 基および 2 個までのエーテル基を含んでもよい  $C_5 \sim C_{14}$  アルキル

、  
任意に -OH 基および / またはエーテル基を含み得る  $C_5 \sim C_{14}$  アルケニル、

$C_5 \sim C_6$  シクロアルキル、

$C_1 \sim C_6$  アルキルおよび  $C_2 \sim C_4$  アルキリデンから選択された 1、2、または 3 個  
の基で置換された、 $C_5 \sim C_8$  シクロアルキル、

$C_5 \sim C_8$  シクロアルケニル、

シクロアルケニル環が、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、 $C_2 \sim C_4$  アルキリデン、および  $C_3 \sim C_5$   
 $C_5$  シクロアルキルから選択された 1、2、または 3 個の基で置換された、 $C_5 \sim C_8$  シ  
クロアルケニル、

シクロアルキル環が、任意に、-OH 基および =O 基から選択される 1 個の基、および  
/ または 1 個または 2 個のエーテル基、および / または 4 個までの  $C_1 \sim C_5$  アルキル基  
で置換され得る、( $C_1 \sim C_3$ ) アルキル ( $C_5 \sim C_6$ ) シクロアルキル、

シクロアルケニル環が、任意に、1 個の -OH 基、および / または 1 個または 2 個のエ  
ーテル基、および / または 4 個までの  $C_1 \sim C_5$  アルキル基で置換され得る、( $C_1 \sim C_4$ )  
アルキル ( $C_5 \sim C_6$ ) シクロアルケニル、

シクロアルケニル環が、任意に、1 個の -OH 基、および / または 1 個または 2 個のエ  
ーテル基、および / または 4 個までの  $C_1 \sim C_5$  アルキル基で置換され得る、( $C_2 \sim C_3$ )  
アルケニル ( $C_5 \sim C_6$ ) シクロアルケニル、

$C_6 \sim C_{14}$  アリール、

アリール環が、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、-O-CH<sub>2</sub>-O-、および -OR<sup>1 1</sup> から選択  
された 3 個までの基で置換された、 $C_6 \sim C_{14}$  アリール、ここで、 $R^{1 1}$  は、独立して  
、水素および  $C_1 \sim C_4$  アルキルから選択され、

( $C_1 \sim C_3$ ) アルキル ( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリール、

アリール環が、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、-O-CH<sub>2</sub>-O-、および -OR<sup>1 2</sup> から選択  
された 2 個までの基で置換された、( $C_1 \sim C_3$ ) アルキル ( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリール、  
ここで、 $R^{1 2}$  は、独立して、水素および  $C_1 \sim C_4$  アルキルから選択され、

( $C_2 \sim C_6$ ) アルケニル ( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリール、

アリール環が、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、-O-CH<sub>2</sub>-O-、および -OR<sup>1 3</sup> から選択  
された 2 個までの基で置換された、( $C_2 \sim C_6$ ) アルケニル ( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリール  
、ここで、 $R^{1 3}$  は、独立して、水素および  $C_1 \sim C_4$  アルキルから選択され、

$C_1 \sim C_4$  アルキル、-O-CH<sub>2</sub>-O-、および -OR<sup>1 4</sup> から選択された 6 個まで  
の基で任意に置換され得る、 $C_8 \sim C_{12}$  の炭素原子を含む、二、三、または四環式炭化  
水素環、ここで、 $R^{1 4}$  は、独立して、水素および  $C_1 \sim C_4$  アルキルから選択される、  
ならびに

2 - ( ( 1 , 1 - ジメチル - ( 2 , 3 - ジヒドロ - 1 H - インデン ) ) - 6 - イル ) -  
エタ - 1 - イル、

からなる群から選択され；

$R^2$  は、水素、 $C_1 \sim C_5$  アルキルおよび  $C_2 \sim C_5$  アルケニルから選択され；

あるいは、

10

20

30

40

50

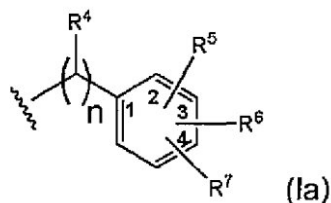
$R^1$  および  $R^2$  は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、  
 a) 5 ~ 7 員炭化水素環、環は、2 個までのエーテル基を含有してもよく、および / または環は、任意に、 $C_1 \sim C_5$  アルキル基で置換されていてもよく、  
 b) 2 - ( 2 - ( 4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エン - 1 - イル ) プロピル ) シクロペンタ - 1 - イリデン、または  
 c) 14 ~ 17 員炭化水素環、環は、メチル基で置換されていてもよい、  
 を形成し；

$R^3$  は、水素またはメチルであり；および

X は、式 ( I a )

【化 4】

10



式中、

$n$  は、0 または 1 であり；

$R^4$  は、水素またはメチルであり；

$R^5$  は、水素またはメチルであり；

20

$R^6$  は、水素、 $C_1 \sim C_5$  アルキル、ビニル、ヒドロキシル、メトキシまたはエトキシから選択され；および

$R^7$  は、水素、 $C_1 \sim C_5$  アルキル、ビニル、ヒドロキシル、メトキシまたはエトキシから選択され、ただし、 $R^6$  または  $R^7$  の 1 個が、ヒドロキシルである場合には、他方は、メトキシまたはエトキシから選択され；

あるいは、

$R^6$  および  $R^7$  は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、2 個までの酸素原子を含有してもよい 5 または 6 員環を形成し、ここで、環は、任意に 6 個までのメチル基で置換されていてもよい；

で表される置換基を意味し、

30

ただし、

a)  $n = 0$  の場合には、 $R^1$  は、アリールおよび  $-OR^{1'}$  で置換されたアリールから選択される基ではなく、ここで、 $R^{1'}$  は、水素または  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり；および

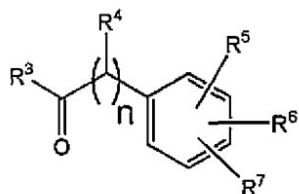
b)  $R^3$  が、水素であり、 $R^1$  が、 $sp^3$  混成 C 原子が、 $R^1$  の C - 1' および最近接 C - C 二重結合間には、アルケニル、アルケニルシクロアルケニル、アルケニルアリールおよびシクロアルケニルからなる群から選択される場合には、 $n = 1$  である。

【請求項 2】

式

【化 5】

40



式中、 $n$  は、0 または 1 であり；

$R^3$  は、水素またはメチルであり；

$R^4$  は、水素またはメチルであり；

$R^5$  は、水素またはメチルであり；

$R^6$  は、水素、 $C_1 \sim C_5$  アルキル、ビニル、ヒドロキシル、メトキシまたはエトキシか

50

ら選択され；および

$R^7$  は、水素、 $C_1 \sim C_5$  アルキル、ビニル、ヒドロキシル、メトキシまたはエトキシから選択され、ただし、 $R^6$  または  $R^7$  の 1 個が、ヒドロキシルである場合には、他方は、メトキシまたはエトキシから選択され（例えば、 $R^6 = OH$  である場合には、 $R^7 =$  メトキシまたはエトキシ）；

あるいは、

$R^6$  および  $R^7$  は、それらが結合している炭素原子と一緒に、2 個までの酸素原子を含有してもよい 5 または 6 員環を形成し、ここで、環は、任意に 6 個までのメチル基で置換されていてもよい；

で表されるカルボニル化合物を自然空気酸化により生じさせる方法であって、  
請求項 1 において定義されるとおりの式 (I) で表される化合物を、酸素に曝露させることを特徴とする、前記方法。

10

#### 【請求項 3】

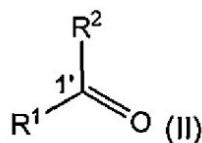
カルボニル化合物が、エチルバニリン、バニリン、1 - (ナフタレン - 2 - イル) エタノン、アセトフェノン、1, 3 - ベンゾジオキソール - 5 - カルボキサルデヒド、アニスアルデヒド、ペラトルムアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、4 - メチルフェニルアセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、3 - メチル - ベンズアルデヒド、1 - (4 - メトキシフェニル) エタノン、4 - (1 - メチルエチル) - ベンゼンアセトアルデヒド、4 - イソプロピル - ベンズアルデヒド、1 - (2, 4 - ジメチルフェニル) エタノン、5, 5, 7, 8, 8 - ペンタメチル - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロナフタレン - 2 - カルバルデヒド、1 - (3, 5, 5, 6, 8, 8 - ヘキサメチル - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロナフタレン - 2 - イル) エタノン、1 - (5, 6, 7, 8 - テトラヒドロナフタレン - 2 - イル) エタノン、1 - (1, 1, 2, 3, 3, 6 - ヘキサメチル - 2, 3 - ジヒドロ - 1 H - インデン - 5 - イル) エタノン、2 - (4 - イソプロピルフェニル) プロパナール、3, 5, 5, 6, 7, 8, 8 - ヘプタメチル - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロナフタレン - 2 - カルバルデヒド、およびそれらの混合物から選択される、請求項 2 に記載の方法。

20

#### 【請求項 4】

式 (II)

#### 【化 6】



30

で表されるフレグランスアルデヒドまたはケトン自然空気酸化により生じさせる方法であって、

式中、

$R^1$  は、

1 個までの - OH 基および 2 個までのエーテル基を含んでもよい  $C_5 \sim C_{14}$  アルキル、任意に - OH 基および / またはエーテル基を含み得る  $C_5 \sim C_{14}$  アルケニル、

40

$C_5 \sim C_6$  シクロアルキル、

$C_1 \sim C_6$  アルキルおよび  $C_2 \sim C_4$  アルキリデンから選択された 1、2、または 3 個の基で置換された、 $C_5 \sim C_8$  シクロアルキル、

$C_5 \sim C_8$  シクロアルケニル、

シクロアルケニル環が、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、 $C_2 \sim C_4$  アルキリデン、および  $C_3 \sim C_5$  シクロアルキルから選択された 1、2、または 3 個の基で置換された、 $C_5 \sim C_8$  シクロアルケニル、

シクロアルキル環が、任意に、- OH 基および = O 基から選択される 1 個の基、および / または 1 個または 2 個のエーテル基、および / または 4 個までの  $C_1 \sim C_5$  アルキル基で置換され得る、( $C_1 \sim C_3$ ) アルキル ( $C_5 \sim C_6$ ) シクロアルキル、

50

シクロアルケニル環が、任意に、1個の-OH基、および/または1個または2個のエーテル基、および/または4個までの $C_1 \sim C_5$ アルキル基で置換され得る、( $C_1 \sim C_4$ )アルキル( $C_5 \sim C_6$ )シクロアルケニル、

シクロアルケニル環が、任意に、1個の-OH基、および/または1個または2個のエーテル基、および/または4個までの $C_1 \sim C_5$ アルキル基で置換され得る、( $C_2 \sim C_3$ )アルケニル( $C_5 \sim C_6$ )シクロアルケニル、

$C_6 \sim C_{14}$ アリール、

アリール環が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $-O-CH_2-O-$ 、および $-OR^{11}$ から選択された3個までの基で置換された $C_6 \sim C_{14}$ アリール、ここで、 $R^{11}$ は、独立して、水素および $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択され、

( $C_1 \sim C_3$ )アルキル( $C_6 \sim C_{14}$ )アリール、

アリール環が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $-O-CH_2-O-$ 、および $-OR^{12}$ から選択された2個までの基で置換された、( $C_1 \sim C_3$ )アルキル( $C_6 \sim C_{14}$ )アリール、ここで、 $R^{12}$ は、独立して、水素および $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択され、

( $C_2 \sim C_6$ )アルケニル( $C_6 \sim C_{14}$ )アリール、

アリール環が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $-O-CH_2-O-$ 、および $-OR^{13}$ から選択された2個までの基で置換された、( $C_2 \sim C_6$ )アルケニル( $C_6 \sim C_{14}$ )アリール、ここで、 $R^{13}$ は、独立して、水素および $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択され、

$C_1 \sim C_4$ アルキル、 $-O-CH_2-O-$ 、および $-OR^{14}$ から選択された6個までの基で任意に置換され得る、 $C_8 \sim C_{12}$ の炭素原子を含む、二、三、または四環式炭化水素環、ここで、 $R^{14}$ は、独立して、水素および $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される、ならびに

2 - ( ( 1 , 1 - ジメチル - ( 2 , 3 - ジヒドロ - 1 H - インデン ) ) - 6 - イル ) - エタ - 1 - イル

からなる群から選択され；

$R^2$ は、水素、 $C_1 \sim C_5$ アルキルおよび $C_2 \sim C_5$ アルケニルから選択され；

あるいは、

$R^1$ および $R^2$ は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、

a) 5 ~ 7員炭化水素環、環は、2個までのエーテル基を含有してもよく、および/または環は、任意に、 $C_1 \sim C_5$ アルキル基で置換されていてもよく、

b) 2 - ( 2 - ( 4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エン - 1 - イル ) プロピル ) シクロペンタ - 1 - イリデン、または

c) 14 ~ 17員炭化水素環、環は、メチル基で置換されていてもよい、

を形成する；

請求項1により定義されるとおりの式(I)で表される化合物を、酸素に曝露させることを特徴とする、前記方法。

#### 【請求項5】

生じるフレグランスアルデヒドが、ベンズアルデヒド、2, 6, 10 - トリメチルウンデカ - 9 - エナール、8, 8 - ジメチル - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロ - ナフタレン - 2 - カルバルデヒド、(4 - イソプロピル - フェニル) - エタナール、2, 4 - ジメチル - シクロヘキサ - 3 - エン - 1 - カルバルデヒド、1, 3, 5 - トリメチル - シクロヘキサ - 1 - エン - 4 - カルバルデヒド、ヘキサ - 2 - エナール、ヘキサ - 3 - エナール、3 - ( 3 - tert - ブチルシクロヘキシル ) プロパナール、2 - ( 4 - tert - ペンチルシクロヘキシル ) アセトアルデヒド、3, 5, 5 - トリメチル - ヘキサナール、ヘプタナール、2, 6 - ジメチル - ヘプタ - 5 - エナール、デカナール、デカ - 9 - エナール、デカ - 4 - エン - 1 - アール、2 - メチル - デカナール、ウンデカ - 10 - エン - 1 - アール、ウンデカナール、ドデカナール、2 - メチル - ウンデカナール、トリデカナール、トリデカ - 2 - エナール、オクタナール、ノナナール、ノナ - 2 - エナール、ウンデカ - 9 - エナール、2 - フェニル - プロパナール、2 - ( 4 - メチル - フェニル ) - エタナール、2 - ( 4 - メトキシフェニル ) アセトアルデヒド、3, 7 - ジメチ

10

20

30

40

50

ル - オクタナール、3, 7, 11 - トリメチルドデカ - 6, 10 - ジエナール、7 - ヒドロキシ - 3, 7 - ジメチル - オクタナール、2, 6 - ジメチル - オクタ - 5 - エン - 1 - アール、3 - (3 - イソプロピル - フェニル) - ブタナール、2, 3, 5, 5, - テトラメチル - ヘキサナール、デカヒドロ - 4, 8, 8 - トリメチル - 1, 4 - メタノアズレン - 9 - カルボキサリデヒド、2 - メチル - 3 - (4 - tert - ブチルフェニル) - プロパナール、3 - (4 - tert - ブチル - フェニル) - プロパナール、3 - (4 - イソブチル - フェニル) - プロパナール、3 - (ベンゾ[1, 3]ジオキソール - 5 - イル) - 2 - メチル - プロパナール、3, 7 - ジメチル - オクタ - 6 - エン - 1 - アール、2 - メチル - 3 - (4 - イソプロピルフェニル) - プロパナール、4 - tert - ブチル - シクロヘキサ - 1 - カルバルデヒド、(3, 7 - ジメチル - オクタ - 6 - エニルオキシ) - エタナール、2 (E), 6 (Z) - ノナジエナール、2, 4 - ジメチル - 2, 6 - ヘプタジエナール、(E) - デカ - 2 - エナール、ドデカ - 2 - エナール、3, 7 - ジメチル - オクタ - 2, 6 - ジエナール、2, 4 - ジエチル - ヘプタ - 2, 6 - ジエナール、3, 7 - ジメチル - ノナ - 2, 6 - ジエナール、2 - プロピル - ヘプタ - 2 - エナール、3 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - メチルプロパナール、4 - メトキシベンズアルデヒド、1, 3 - ベンゾジオキソール - 5 - カルボキサリデヒド、2, 6, 6 - トリメチルシクロヘキサ - 1, 3 - ジエンカルバルデヒド、4 - ((6 - メチルヘプタン - 2 - イル)オキシ)ブタナール、(E) - 2 - ベンジリデンヘプタナール、シンナムアルデヒド、3 - (3, 3 - ジメチル - 2, 3 - ジヒドロ - 1H - インデン - 5 - イル)プロパナール、2 - メチル - 4 - (2, 6, 6 - トリメチルシクロヘキサ - 2 - エン - 1 - イル)ブタナール、4 - イソプロペニル - シクロヘキサ - 1 - エン - 1 - カルバルデヒド、およびそれらの混合物から選択される、請求項 4 に記載の方法。

#### 【請求項 6】

生じるフレグランスケトンが、4 - (4 - ヒドロキシフェニル)ブタン - 2 - オン、アルファ - イオノン、ジヒドロアルファ - イオノン、ジヒドロベータ - イオノン、1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 1, 6 - ヘプタジエン - 3 - オン、ベータ - イオノン、1 - (2, 6, 6 - トリメチルシクロヘキサ - 2 - エン - 1 - イル)ペンタ - 1 - エン - 3 - オン、2 - メチル - 1 - (2, 6, 6 - トリメチルシクロヘキサ - 2 - エン - 1 - イル)ペンタ - 1 - エン - 3 - オン、3 - メチル - 4 - (2, 6, 6 - トリメチルシクロヘキサ - 2 - エン - 1 - イル)ブタ - 3 - エン - 2 - オン、2 - (2 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エン - 1 - イル)プロピル)シクロペンタノン、3 - (2 - オキソプロピル) - 2 - ペンチルシクロペンタノン、アセトフェノン、1 - (ナフタレン - 2 - イル)エタノン、4 - (ベンゾ[d][1, 3]ジオキソール - 5 - イル)ブタン - 2 - オン、およびそれらの混合物から選択される、請求項 4 に記載の方法。

#### 【請求項 7】

(3 - メチル - 5 - (2, 6, 6 - トリメチルシクロヘキサ - 1 - エニル)ペンタ - 2 - エニル)ベンゼン; (5, 9 - ジメチルデカ - 2 - エニル)ベンゼン; (4 - メチルトリデカ - 2 - エニル)ベンゼン; (3 - (2, 4 - ジメチルシクロヘキサ - 3 - エニル)アリル)ベンゼン; (4 - メチルドデカ - 2 - エニル)ベンゼン; 1 - イソプロピル - 3 - (6 - フェニルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル)ベンゼン; ((4E) - 3 - メチル - 5 - (2, 6, 6 - トリメチルシクロヘキサ - 1 - エニル)ペンタ - 2, 4 - ジエニル)ベンゼン; (3 - メチルドデカ - 2 - エニル)ベンゼン; 5 - (3 - メチル - 5 - フェニルペンタ - 3 - エニル)ベンゾ[d][1, 3]ジオキソール; ((4E) - 3, 4 - ジメチル - 5 - (2, 6, 6 - トリメチルシクロヘキサ - 2 - エニル)ペンタ - 2, 4 - ジエニル)ベンゼン; (4E, 8Z) - ウンデカ - 2, 4, 8 - トリエニルベンゼン; (6E) - ドデカ - 2, 6 - ジエニルベンゼン; 1 - tert - ブチル - 4 - (2 - メチル - 5 - フェニルペンタ - 3 - エニル)ベンゼン; 1 - (2, 2 - ジメチル - 5 - フェニルペンタ - 3 - エニル) - 4 - エチルベンゼン; (5, 7, 7 - トリメチルオクタ - 2 - エニル)ベンゼン; (6 - (6 - メチルヘプタン - 2 - イルオキシ)ヘキサ - 2 - エニル)ベンゼン; (5 - (3 - tert - ウチルシクロヘキシル)ペンタ - 2 - エニル)ベンゼン;

10

20

30

40

50

( 4 - ( 4 - t e r t - ペンチルシクロヘキシル) ブタ - 2 - エニル) ベンゼン; 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - フェニルプロパ - 1 - エニル) フェノール; 4 - ( 3 - メチル - 5 - フェニルペンタ - 3 - エニル) フェノール; 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - p - トリルプロパ - 1 - エニル) フェノール; 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - ( 4 - メトキシフェニル) プロパ - 1 - エニル) フェノール; 1 - メトキシ - 4 - ( 4 - メチルトリデカ - 2 - エニル) ベンゼン; 1 - イソプロピル - 3 - ( 6 - ( 4 - メトキシフェニル) ヘキサ - 4 - エン - 2 - イル) ベンゼン; 1 - ( ( 6 E ) - ドデカ - 2 , 6 - ジエニル) - 4 - メトキシベンゼン; 2 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル) ブタ - 2 - エン - 2 - イル) ナフタレン; 1 - t e r t - ブチル - 4 - ( 5 - ( 4 - メトキシフェニル) - 2 - メチルペンタ - 3 - エニル) ベンゼン; 1 - メチル - 4 - ( 4 - メチルトリデカ - 2 - エニル) ベンゼン; 1 - ( ( 6 E ) - ドデカ - 2 , 6 - ジエニル) - 4 - メチルベンゼン; 1 - t e r t - ブチル - 4 - ( 2 - メチル - 5 - p - トリルペンタ - 3 - エニル) ベンゼン; 1 - メチル - 4 - ( ( 4 E ) - 3 - メチル - 5 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 1 - エン - 1 - イル) ペンタ - 2 , 4 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン; 5 - ( 3 - p - トリルプロパ - 1 - エニル) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール; 2 - ( 4 - メチルトリデカ - 2 - エニル) ナフタレン; 4 - ( 3 - メチル - 4 - フェニルブタ - 3 - エニル) フェノール; 2 - エトキシ - 4 - ( 4 - ( 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチルブタ - 1 - エニル) フェノール; 2 - エトキシ - 4 - ( 4 - ( 3 - イソプロピルフェニル) ペンタ - 1 - エニル) フェノール; 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - メチルドデカ - 1 - エニル) フェノール; 2 - エトキシ - 4 - ( ( 2 - ( 2 - ( 4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エニル) プロピル) シクロペンチリデン) メチル) - フェノール; 2 - ( 5 - ( 3 - イソプロピルフェニル) ヘキサ - 2 - エン - 2 - イル) ナフタレン; 2 - ( ( 4 E , 8 Z ) - ウンデカ - 2 , 4 , 8 - トリエン - 2 - イル) ナフタレン; 2 - ( ( 6 E ) - ドデカ - 2 , 6 - ジエン - 2 - イル) ナフタレン; 2 - ( 4 - メチルトリデカ - 2 - エン - 2 - イル) ナフタレン; 2 - ( 5 , 7 , 7 - トリメチルオクタ - 2 - エン - 2 - イル) ナフタレン; 4 - ( 4 - ( 3 - イソプロピルフェニル) ペンタ - 1 - エニル) - 1 , 2 - ジメトキシベンゼン; 1 , 2 - ジメトキシ - 4 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル) - 3 - メチルブタ - 1 - エニル) ベンゼン; 5 - ( 4 - ( 3 - イソプロピルフェニル) ペンタ - 1 - エニル) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール; 5 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル) - 3 - メチルブタ - 1 - エニル) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール; 5 - ( 4 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル) - 3 - メチルブタ - 1 - エニル) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール; 1 - メトキシ - 4 - ( 3 - ( p - トリル) プロパ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン; 1 - ( t e r t - ブチル) - 4 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル) - 2 - メチルブタ - 3 - エン - 1 - イル) ベンゼン; 4 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル) - 3 - メチルブタ - 3 - エン - 1 - イル) フェノール; 1 - イソプロピル - 3 - ( 5 - ( 4 - メトキシフェニル) ペンタ - 4 - エン - 2 - イル) ベンゼン; 1 - イソブチル - 4 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル) ブタ - 3 - エン - 1 - イル) ベンゼン; 2 - ( ( 11 E ) - トリデカ - 2 , 11 - ジエン - 2 - イル) ナフタレン; 5 - ( 4 - フェニルブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール; 1 , 2 - ジメトキシ - 4 - ( 3 - ( 4 - ( プロパ - 1 - エン - 2 - イル) シクロヘキサ - 1 - エン - 1 - イル) アリル) ベンゼン; 2 - ( 5 - ( 4 - ( t e r t - ブチル) フェニル) - 4 - メチルペンタ - 2 - エン - 2 - イル) ナフタレン; 2 - ( ( 4 E ) - 5 , 9 - ジメチルデカ - 2 , 4 , 8 - トリエン - 2 - イル) ナフタレン; 2 - ( 5 - フェニルペンタ - 2 - エン - 2 - イル) ナフタレン; 2 - ( ( 4 E ) - テトラデカ - 2 , 4 - ジエン - 2 - イル) ナフタレン; 3 - ( 3 - ( 4 - メトキシフェニル) - 2 - メチルアリル) - 2 - ペンチルシクロペンタノン; 1 - メトキシ - 4 - [ ( 5 E ) - ウンデカ - 1 , 5 - ジエン - 1 - イル] ベンゼン; 1 - メトキシ - 4 - ( 3 - メチルドデカ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン; ( 1 E ) - 1 - [ ( 4 Z ) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル] - 4 - メトキシベンゼン; ( 1 Z ) - 1 - [ ( 4 Z ) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル] - 4 - メトキシベンゼン; および 4 - [ 3 - メチル - 4 - ( m - トリル) ブタ - 3 - エン - 1 - イル] フェノール、のリストから選択される化合物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 8】

請求項 1 により定義されたとおりの式 (I) で表される化合物および製品基材を含む、ホームケア製品、パーソナルケア製品およびクリーニング製品から選択される消費者製品。

## 【請求項 9】

1 - (2, 2 - ジメチル - 5 - フェニルペンタ - 3 - エニル) - 4 - エチルベンゼンを空気に暴露し、自然酸化させることを特徴とする、3 - (4 - エチルフェニル) - 2, 2 - ジメチルプロパナールを生成する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

## 【0001】

本発明は、制御された様式で、周囲へフレグランス化合物を放出することができる化合物の特定のクラスに関する。本発明はまた、それらの製造方法およびそれらを含む消費者製品に関連する。

## 【背景技術】

## 【0002】

本来的にフレグランス物質を製品に添加することによる製品におけるフレグランスの付与は、よく知られており、広く使用される。フレグランスの付与の代替的な方法は、前駆体の使用によるものであり、すなわち、物質それ自体が、基本的には高分子量によるものであり、本質的には無臭であるが、特定の状況においては分解してフレグランス分子を放出するであろうものである。

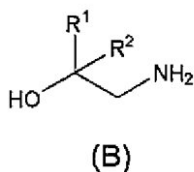
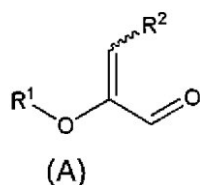
20

## 【0003】

活性化、加水分解、温度変化、酸素、光の作用および酵素などによりフレグランス分子を放出する、既知の化合物のいくつかのクラスがある。我々の知る限りでは、2つのクラスの化合物のみが、酸化的切断により臭気化合物を放出することが報告されている。JP 2001-072637は、機能性物質を放出する、2 - アルコキシ - 3 - アリールプロペナール (A) を開示する。放出機構に関し、またはこれにより放出されるいかなる機能性物質に関して、詳細な記載はない。Yang et al. (Helv. Chim. Acta 2003, 86, 2928-2936)は、H<sub>2</sub>O (水) 中での過ヨウ素酸塩酸化による - アミノアルコール類のアルデヒド類およびケトン類の放出を報告している。

30

## 【化 1】



## 【0004】

従来技術において報告された系は、しばしば安定過ぎるかまたは不安定過ぎるかのいずれかであり、したがって、フレグランスの制御された放出のための送達系としては、むしろ不適当である。したがって、異なる用途である、達成することが極めて難しいタスクに、要求されたとおりの前駆体の放出速度を得るために、安定性および不安定性間の最適なバランスに到達することが必要である。さらに、Yang et al. により記載された - アミノアルコール類 (B) は、過ヨウ素酸塩、消費者製品においては受け入れられない添加剤の存在下のみアルデヒド類/ケトン類を放出する。

40

## 【発明の概要】

## 【0005】

ここで、以下の本明細書において記載される、式 (I) で表される化合物が、自発的空气中酸化による、アルデヒドまたはケトン、およびカルボニル基を含有するさらなるフレ

50

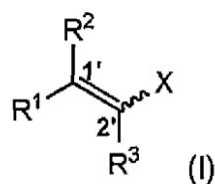


グランス化合物の放出のための前駆体として作用し得ることが見出された。

【 0 0 0 6 】

よって、一つの側面において、式 ( I )

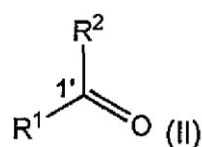
【 化 2 】



10

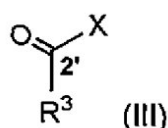
で表される化合物の、式 ( I I )

【 化 3 】



で表されるケトンまたはアルデヒド、および式 ( I I I )

【 化 4 】



20

で表されるカルボニル化合物を生じさせるための前駆体としての

使用を提供し、

【 0 0 0 7 】

式中、

R<sup>1</sup> は、

C<sub>5</sub> ~ C<sub>14</sub> アルキル、例えば、C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>9</sub>、C<sub>10</sub> または C<sub>11</sub> アルキルなど；

30

例えば、炭素から炭素への 1 個または 2 個以上の二重結合を含む、C<sub>5</sub> ~ C<sub>14</sub> アルケニル、例えば、C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>9</sub>、C<sub>10</sub> または C<sub>11</sub> アルケニルなど；

【 0 0 0 8 】

C<sub>5</sub> ~ C<sub>6</sub> シクロアルキル、シクロヘキシル、またはシクロペンチルなど；

C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル (例えば、エチル、イソプロピル、tert-ペンチル) および C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキリデン (例えば、イソプロペニル) からなる群から選択された 1、2、または 3 個の基で置換された、C<sub>5</sub> ~ C<sub>8</sub> シクロアルキル (例えば、シクロヘキシル、またはシクロペンチル)；

【 0 0 0 9 】

40

C<sub>5</sub> ~ C<sub>8</sub> シクロアルケニル、例えば、C<sub>6</sub> シクロアルケニル、シクロヘキサ - 2, 4 - ジエニル、シクロヘキサ - 1 - エニル、シクロオクタ - 3 - エニルなど；

C<sub>5</sub> ~ C<sub>8</sub> シクロアルケニル、シクロオクタ - 3 - エニルなど、ここで、シクロアルケニル環は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル (例えば、エチル、またはイソプロピル)、C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキリデン (例えば、イソプロペニル)、および C<sub>3</sub> ~ C<sub>5</sub> シクロアルキルからなる群から選択された 1、2、または 3 個の基で置換されており (例えば、R<sup>1</sup> は、7 - メチル - スピロ [ 4 . 5 ] デカ - 8 - エン - 6 - イル、スピロ [ 4 . 5 ] デカ - 7 - エン - 7 - イル、5, 5 - ジメチルシクロヘキサ - 1 - エニル、2, 6, 6 - トリメチルシクロヘキサ - 1, 3 - ジエニル、2, 4 - ジメチルシクロヘキサ - 3 - エニル、または 4 - イソプロペニル (シクロヘキサ - 1 エン - 1 イル) である)；

50

## 【0010】

( $C_1 \sim C_3$ ) アルキル ( $C_5 \sim C_6$ ) シクロアルキル、ここで、シクロアルキル環は、任意に、-OH基および=O基から選択される1個の基、および/または1個または2個のエーテル基、および/または4個までの $C_1 \sim C_5$  アルキル基で置換されており(例えば、 $R^1$  は、((3-tertブチルシクロヘキシル)エチル、または(4-(1,1-ジメチルプロピル)シクロヘキシル)メチル、(3-オキソ-2-ペンチルシクロペンチル)メチルである)；

## 【0011】

( $C_1 \sim C_4$ ) アルキル ( $C_5 \sim C_6$ ) シクロアルケニル、ここで、シクロアルケニル環は、任意に、1個の-OH基、および/または1個または2個のエーテル基、および/または4個(すなわち、0、1、2、3または4個)までの $C_1 \sim C_5$  アルキル基で置換されており(例えば、2,6,6-トリメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)エチル、1-(2,6,6-トリメチルシクロヘキサ-2-エン-1-イル)ブタン-3-イル)；

10

## 【0012】

( $C_2 \sim C_3$ ) アルケニル ( $C_5 \sim C_6$ ) シクロアルケニル、ここで、シクロアルケニル環は、任意に、1個の-OH基、および/または1個または2個のエーテル基、および/または4個(すなわち、0、1、2、3または4個)までの $C_1 \sim C_5$  アルキル基で置換されており(例えば、2,6,6-トリメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)エテニル、(2,6,6-トリメチルシクロヘキサ-2-エン-1-イル)エテニル、(2,6,6-トリメチルシクロヘキサ-2-エン-1-イル)プロパ-2-エン-2-イル、(2,6,6-トリメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)プロパ-2-エン-2-イル)；

20

## 【0013】

$C_6 \sim C_{14}$  アリール、例えばフェニルであり；  
アリール環が、 $C_1 \sim C_4$  アルキル(例えば、エチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)、-O-CH<sub>2</sub>-O-、および-OR<sup>11</sup>からなる群から選択された3個(すなわち、0、1、2または3個)までの基で置換された $C_6 \sim C_{14}$  アリールであり、ここで、 $R^{11}$  は、独立して、水素および $C_1 \sim C_4$  アルキル(例えば、エチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)から選択され；

30

## 【0014】

( $C_1 \sim C_3$ ) アルキル ( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリール、例えば、ベンジル、2-フェニルエチル；

アリール環が、 $C_1 \sim C_4$  アルキル(例えば、エチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)、-O-CH<sub>2</sub>-O-、および-OR<sup>12</sup>から選択された2個(例えば、1個)までの基で置換された、( $C_1 \sim C_3$ ) アルキル ( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリール、例えば、ベンジル、2-フェニルエチルなど、ここで、 $R^{12}$  は、独立して、水素および $C_1 \sim C_4$  アルキル(例えば、エチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)から選択され；

## 【0015】

( $C_2 \sim C_6$ ) アルケニル ( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリール、例えば、2-フェニルエチレン-1-イル、1-フェニルヘプタ-1-エン-2-イル；

40

アリール環が、 $C_1 \sim C_4$  アルキル(例えば、エチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)、-O-CH<sub>2</sub>-O-、および-OR<sup>13</sup>から選択された2個(例えば、1個)までの基で置換された、( $C_2 \sim C_6$ ) アルケニル ( $C_6 \sim C_{14}$ ) アリール、ここで、 $R^{13}$  は、独立して、水素および $C_1 \sim C_4$  アルキル(例えば、エチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)から選択され；ならびに

## 【0016】

$C_1 \sim C_4$  アルキル(例えば、エチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)、-O-CH<sub>2</sub>-O-、および-OR<sup>14</sup>から選択された6個までの基で任意に置換された、 $C_8 \sim C_{12}$  の炭素原子を含む、二、三、または四環式炭化水素環、ここで、 $R^{14}$  は、独立し

50

て、水素および  $C_1 \sim C_4$  アルキル（例えば、エチル、イソ - プロピル、tert - ブチル）から選択され、例えば、 $R^1$  は、1, 1, 6, 7 - テトラメチル - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロナフタレン - 7 - イル、2 - ( (1, 1 - ジメチル - (2, 3 - ジヒドロ - 1H - インデン) ) - 6 - イル) - エタ - 1 - イル、3, 6, 8, 8 - テトラメチル - 2, 3, 4, 7, 8, 8a - ヘキサヒドロ - 1H - 3a, 7 - メタノアズレン - 5 (4H) - イリデン、または 1, 1, 2, 4, 4, 7 - ヘキサメチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 6 - イルである；

からなる群から選択され、

$R^2$  は、水素、 $C_1 \sim C_5$  アルキルおよび  $C_2 \sim C_5$  アルケニル（例えば、ブタ - 3 - エニル）から選択され；

あるいは、

【0017】

$R^1$  および  $R^2$  は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、

a) 5 ~ 7 員炭化水素環、環は、2 個（すなわち、0、1 または 2 個）までのエーテル基を含有してもよく、および / または環は、任意に、 $C_1 \sim C_5$  アルキル基（例えば、メチルまたは 3 - メチルブチル）で置換されていてもよく、例えば、それらが結合している炭素原子と一緒にあって形成する  $R^1$  および  $R^2$  は、7 - メチル - 3, 4 - ジヒドロ - 2H - ベンゾ [b] ( [1, 4] ジオキセピン - 3 - イリデン)、7 - (1, 1 - ジメチルエチル) - 3, 4 - ジヒドロ - 2H - ベンゾ [b] ( [1, 4] ジオキセピン - 3 - イリデン)、または 7 - (3 - メチルブチル) - 3, 4 - ジヒドロ - 2H - ベンゾ [b] ( [1, 4] ジオキセピン - 3 - イリデン) であり；

【0018】

b) 2 - (2 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エン - 1 - イル) プロピル) シクロペンタ - 1 - イリデン；または

c) 14 ~ 17 員炭化水素環、環は、メチル基で置換されていてもよい（例えば、(Z) - 4 - メチル - シクロテトラデカ - 1 - エン - 6 - イリデン、4 - メチル - シクロペンタデカ - 1 - エン - 6 - イリデン）；

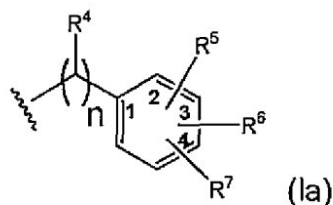
を形成し；

【0019】

$R^3$  は、水素またはメチルであり；および

X は、式 (Ia)

【化5】



式中、

n は、0 または 1 であり；

$R^4$  は、水素またはメチルであり；

$R^5$  は、水素またはメチルであり；

$R^6$  は、水素、 $C_1 \sim C_5$  アルキル、ビニル、ヒドロキシル、メトキシまたはエトキシから選択され；および

【0020】

$R^7$  は、水素、 $C_1 \sim C_5$  アルキル、ビニル、ヒドロキシル、メトキシまたはエトキシから選択され、ただし、 $R^6$  または  $R^7$  の 1 個が、ヒドロキシルである場合には、他方は、メトキシまたはエトキシから選択され（例えば、 $R^7 = OH$  である場合には、 $R^6 =$  メトキシまたはエトキシ）；

あるいは、

$R^6$  および  $R^7$  は、それらが結合している炭素原子と一緒に、2個までの酸素原子を含有する5または6員環（例えば、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、1,3-ジオキソラン）を形成し、ここで、環は、任意に6個までのメチル基（例えば、1,2、または5個のメチル基）で置換されていてもよい；

で表されるラジカルを意味し、

【0021】

ただし、

a)  $n = 0$  の場合には、 $R^1$  は、アリールおよび  $-OR^{1'}$  で置換されたアリールから選択される基ではなく、ここで、 $R^{1'}$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルキルであり；および

【0022】

b)  $R^3$  が、水素であり、 $R^1$  が、 $sp^3$  混成C原子が、 $R^1$  のC-1'および最近接C-C二重結合間には、アルケニル、アルケニルシクロアルケニル、アルケニルアリールおよびシクロアルケニルからなる群から選択される場合には、 $n = 1$  である。

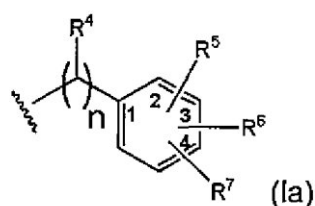
【0023】

非限定的な例は、式(I)で表される化合物であり、ここで、Xは、 $C_1 \sim C_4$  アルキル（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル）、ビニル、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_3$  アルコキシ（例えば、エトキシ）、および  $-O-CH_2-O-$  から選択された、3個（すなわち、0,1,2または3個）までの基で任意に置換されたフェニルであり、例えば、Xは、ベンゾ[d][1,3]ジオキソール-5-イル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、4-ビニルフェニルまたは3-エトキシ-4-ヒドロキシフェニルである。

【0024】

さらに、非限定的な例は、式(I)で表される化合物であり、ここで、Xは、式(Ia)

【化6】

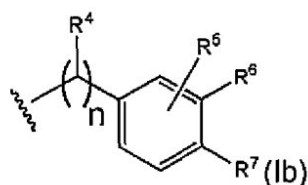


式中、 $R^5$  は、水素またはメチルであり、 $R^6$  および  $R^7$  は、C-3およびC-4と一緒に、5または6員環（例えば、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、1,3-ジオキソラン）を形成し、ここで、環は、任意に5個までのメチル基（例えば、1または2個のメチル基）で置換されていてもよい、で表されるラジカルである。

【0025】

さらに、非限定的な例は、式(I)で表される化合物であり、ここで、Xは、式(Ib)

【化7】



式中、 $n = 0$  または1であり、 $R^4$  および  $R^5$  は、互いに独立して、水素およびメチルから選択され、 $R^6$  および  $R^7$  は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_5$  アルキル、ビニル、ヒドロキシル、メトキシまたはエトキシから選択される、

で表されるラジカルである。

【 0 0 2 6 】

さらに、非限定的な例は、式 ( I ) で表される化合物であり、ここで、X は、ナフチル (例えば、ナフタ - 2 - イル)、(ナフチル)メチル、1, 1, 2, 4, 4, 7 - ヘキサメチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 6 - イル、および 1, 1, 2, 4, 4, - ペンタメチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 7 - イルから選択される。

【 0 0 2 7 】

さらに、非限定的な例は、式 ( I ) で表される化合物であり、ここで、R<sup>1</sup> は、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub> または C<sub>3</sub> アルキルフェニルであり、ここで、フェニル環は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル (例えば、イソ - プロピル、tert - ブチル)、ヒドロキシ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルコキシ (例えば、エトキシ)、および - O - CH<sub>2</sub> - O - から選択された 3 個 (すなわち、0、1、2 または 3 個) までの基で置換されている。

【 0 0 2 8 】

さらに、非限定的な例は、式 ( I ) で表される化合物であり、ここで、R<sup>2</sup> は、水素であり、R<sup>3</sup> は、水素またはメチルである。

さらに、非限定的な例は、式 ( I ) で表される化合物であり、ここで、R<sup>2</sup> は、水素またはメチルであり、R<sup>3</sup> は、水素である。

【 0 0 2 9 】

さらに、非限定的な例は、式 ( I ) で表される化合物であり、ここで、n = 0 であり、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、独立して、水素またはメチルから選択され、R<sup>6</sup> は、水素、メチルおよびヒドロキシルから選択され、R<sup>7</sup> は、水素、メトキシおよびエトキシから選択され、ただし、R<sup>6</sup> が、ヒドロキシルである場合には、R<sup>7</sup> は、メトキシまたはエトキシである。

さらに、非限定的な例は、式 ( I ) で表される化合物であり、ここで、R<sup>2</sup> は、水素またはメチルであり、R<sup>3</sup> は、水素であり、R<sup>1</sup> は、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub>) アルキル (C<sub>6</sub> ~ C<sub>14</sub>) アリールであり、ここで、アリール環は、メトキシおよびヒドロキシルから選択された 1 個の基で任意に置換されている。

【 0 0 3 0 】

さらに、非限定的な例は、式 ( I ) で表される化合物であり、ここで、R<sup>1</sup> は、炭素から炭素への 1 個の二重結合を含む C<sub>5</sub> ~ C<sub>14</sub> アルケニルであり、R<sup>2</sup> は、水素であり、R<sup>3</sup> は、水素であり、ただし、炭素から炭素への二重結合が、C - 1' に対してアルファ位ではない。

さらに、非限定的な例は、式 ( I ) で表される化合物であり、ここで、R<sup>1</sup> は、炭素から炭素への 1 個の二重結合を含む C<sub>5</sub> ~ C<sub>14</sub> アルケニルであり、R<sup>2</sup> は、水素であり、R<sup>3</sup> は、水素であり、

【 0 0 3 1 】

式 ( I ) で表される化合物に関して使用されるように、特に示さない限り、「アルキル」は、直鎖状のまたは分枝状のアルキルを指し、ここで、アルキル残基は、1 個までの - OH 基および 2 個 (すなわち、0、1 または 2 個) までのエーテル基を含んでもよく、ウンデカン - 2 - イル、2, 4, 4 - トリメチルペンチル、2, 6 - ジメチルヘプチル、および 6 - メチルヘプタン - 2 - イルオキシプロピルなどであり；「アルケニル」は、炭素から炭素への少なくとも 1 個の、例えば、2 または 3 個の二重結合を含む直鎖状のまたは分枝状のアルキルを指し、アルケニルは、任意に、- OH 基および / またはエーテル基を含んでもよく、例えば、オクタ - 1, 5 - ジエニル、ノナ - 3 - エニル、および 2, 6 - ジメチルヘプタ - 1, 5 - ジエニルであり；「炭化水素環」は、好ましくは、環毎に炭素から炭素への 2 個までの二重結合を含有する、飽和または不飽和環系を指し、ここで、環は、3 個 (例えば、1 または 2 個) までの C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキルで置換されていてもよく；および「エーテル基」は、2 個の炭素に結合した酸素原子を指す。

【 0 0 3 2 】

10

20

30

40

50

式 ( I ) で表される化合物に関し、波線結合 ( wavy bond ) は、エチレン二重結合における配置 ( arrangement ) が、 E - または Z - 立体配置 ( configuration ) のいずれかであり得ることを意味する。

本明細書に記載された式 ( I ) で表される全ての化合物は、共通して、周囲の空気への曝露において、それらが、長時間 ( 例えば、何日か、 2 ~ 7 日間またはさらに長い ) にわたって揮発性化合物を放出するという事実を有する。好ましい態様において、放出された化合物の少なくとも 1 種は、フレグランス化合物である。さらなる態様において、式 ( I I ) で表される化合物は、フレグランスアルデヒド (  $R^2 = H$  について ) またはケトン (  $R^2 \neq H$  について ) であり、第二の化合物は、式 ( I I I ) で表されるフレグランスカルボニル化合物である。

#### 【 0 0 3 3 】

活性化条件下で、式 ( I ) で表される化合物から放出され得る、フレグランスアルデヒド類  $O = C H R^1$  の例には、これに限定されないが、以下：ベンズアルデヒド、 2 , 6 , 1 0 - トリメチルウンデカ - 9 - エナール、 8 , 8 - ジメチル - 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - オクタヒドロ - ナフタレン - 2 - カルバルデヒド、 ( 4 - イソプロピル - フェニル ) - エタナール、 2 , 4 - ジメチル - シクロヘキサ - 3 - エン - 1 - カルバルデヒド、 1 , 3 , 5 - トリメチル - シクロヘキサ - 1 - エン - 4 - カルバルデヒド、 4 - ( 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルペンチル ) - シクロヘキサ - 3 - エン - 1 - カルバルデヒド、ヘキサ - 2 - エナール、ヘキサ - 3 - エナール ( ( Z ) - ヘキサ - 3 - エナールを含む )、 3 - ( 3 - t e r t - ブチルシクロヘキシル ) プロパナール、 2 - ( 4 - t e r t - ペンチルシクロヘキシル ) アセトアルデヒド、 3 , 5 , 5 - トリメチル - ヘキサナール、ヘプタナール、 2 , 6 - ジメチル - ヘプタ - 5 - エナール、デカナール、デカ - 9 - エナール、デカ - 4 - エン - 1 - アール、 2 - メチル - デカナール、ウンデカ - 1 0 - エン - 1 - アール、ウンデカナール、ドデカナール、 2 - メチル - ウンデカナール、

#### 【 0 0 3 4 】

トリデカナール、トリデカ - 2 - エナール、オクタナール、ノナナール、ノナ - 2 - エナール、ウンデカ - 9 - エナール、 2 - フェニル - プロパナール、 2 - ( 4 - メチル - フェニル ) - エタナール、 2 - ( 4 - メトキシフェニル ) アセトアルデヒド、 3 , 7 - ジメチル - オクタナール、ジヒドロファルネサル ( 3 , 7 , 1 1 - トリメチルドデカ - 6 , 1 0 - ジエナール )、 7 - ヒドロキシ - 3 , 7 - ジメチル - オクタナール、 2 , 6 - ジメチル - オクタ - 5 - エン - 1 - アール、 3 - ( 3 - イソプロピル - フェニル ) - ブタナール ( フロルヒドラール ( Florhydral ) )、 4 - ( 4 - メチル - ペンタ - 3 - エニル ) - シクロヘキサ - 3 - エン - 1 - カルバルデヒド、 2 , 3 , 5 , 5 , - テトラメチル - ヘキサナール、デカヒドロ - 4 , 8 , 8 - トリメチル - 1 , 4 - メタノアズレン - 9 - カルボキサルデヒド ( ロンギホリック ( longifolic ) アルデヒド )、 2 - メチル - 3 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - プロパナール ( リリアール ( Lilial ) )、 3 - ( 4 - t e r t - ブチル - フェニル ) - プロパナール、 3 - ( 4 - イソブチル - フェニル ) - プロパナール、 3 - ( ベンゾ [ 1 , 3 ] ジオキソール - 5 - イル ) - 2 - メチル - プロパナール、 3 , 7 - ジメチル - オクタ - 6 - エン - 1 - アール、 3 , 7 - ジメチル - オクタナール、 2 - メチル - 3 - ( 4 - イソプロピルフェニル ) - プロパナール、 4 - t e r t - ブチル - シクロヘキサ - 1 - カルバルデヒド、 4 - ( オクタヒドロ - 4 , 7 - メタノ - 5 H - インデン - 5 - イリデン ) - ブタナール、 ( 3 , 7 - ジメチル - オクタ - 6 - エニルオキシ ) - エタナール、

#### 【 0 0 3 5 】

2 ( E ) , 6 ( Z ) - ノナジエナール、 2 , 4 - ジメチル - 2 , 6 - ヘプタジエナール、 ( E ) - デカ - 2 - エナール、ドデカ - 2 - エナール、 3 , 7 - ジメチル - オクタ - 2 , 6 - ジエナール、 2 , 4 - ジエチル - ヘプタ - 2 , 6 - ジエナール、 3 , 7 - ジメチル - ノナ - 2 , 6 - ジエナール、 2 - プロピル - ヘプタ - 2 - エナール、 3 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 2 - メチルプロパナール、 4 - メトキシベンズアルデヒド、 1 , 3 - ベンゾジオキソール - 5 - カルボキサルデヒド、 2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 1 , 3

10

20

30

40

50

- ジエンカルバルデヒド、4 - ( ( 6 - メチルヘプタン - 2 - イル ) オキシ ) ブタナール、3 - ( 4 - エチルフェニル ) - 2 , 2 - ジメチルプロパナール、( E ) - 2 - ベンジリデンヘプタナール、シンナムアルデヒド、3 - ( 3 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ジヒドロ - 1 H - インデン - 5 - イル ) プロパナール、2 - メチル - 4 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 2 - エン - 1 - イル ) ブタナール ( セトナール ( Cetonal ) ) および 4 - イソプロペニル - シクロヘキサ - 1 - エン - 1 - カルバルデヒド、

が含まれる。

#### 【 0 0 3 6 】

活性化条件下で、式 ( I ) で表される化合物から放出され得る、フレグランスケトン類  $O = C R^1 R^2$  の例には、これに限定されないが、以下：ラズベリーケトン ( 4 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) ブタン - 2 - オン )、イオノン類、アルファ - イオノン、ジヒドロアルファ - イオノン、ジヒドロベータ - イオノン、N - アリルアルファ - イオノン ( 1 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル ) - 1 , 6 - ヘプタジエン - 3 - オン )、ベータ - イオノン、N - メチルアルファ - イオノン ( 1 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 2 - エン - 1 - イル ) ペンタ - 1 - エン - 3 - オン )、ジメチルアルファ - イオノン ( 2 - メチル - 1 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 2 - エン - 1 - イル ) ペンタ - 1 - エン - 3 - オン )、およびセトンアルファ ( Cetone Alpha ) ( 3 - メチル - 4 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 2 - エン - 1 - イル ) ブタ - 3 - エン - 2 - オン ) など、ネクタリル ( Nectaryl ) ( 2 - ( 2 - ( 4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エン - 1 - イル ) プロピル ) シクロペンタノン )、マグノリオ ( Magnolio ne ) ( 3 - ( 2 - オキソプロピル ) - 2 - ベンチルシクロペンタノン )、アセトフェノン、オレンジークリスト ( Oranger Crist ) ( 1 - ( ナフタレン - 2 - イル ) エタノン ) およびカッシオン ( Cassione ) ( 4 - ( ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール - 5 - イル ) ブタン - 2 - オン )、

が含まれる。

#### 【 0 0 3 7 】

活性化条件下で、式 ( I ) で表される化合物から放出され得る、式 ( I I I )  $O = C R^3 X$  で表されるフレグランス化合物の例には、これに限定されないが、以下：エチルバニリン、バニリン、オレンジークリスト ( 1 - ( ナフタレン - 2 - イル ) エタノン )、アセトフェノン、ヘリオトロピン ( 1 , 3 - ベンゾジオキソール - 5 - カルボキサルデヒド )、アニスアルデヒド、ベラトルムアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、シリンガ ( Syringa ) アルデヒド ( 4 - メチルフェニルアセトアルデヒド )、ベンズアルデヒド、3 - メチル - ベンズアルデヒド、1 - ( 4 - メトキシフェニル ) エタノン ( アセタニソール )、

#### 【 0 0 3 8 】

4 - ( 1 - メチルエチル ) - ベンゼンアセトアルデヒド、アンブラール ( Ambral ) ( 2 , 4 - ( ジ - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ) - 5 - メトキシ - ベンズアルデヒド )、4 - イソプロピル - ベンズアルデヒド、1 - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) エタノン、フィキサール ( Fixal ) ( 5 , 5 , 7 , 8 , 8 - ペンタメチル - 5 , 6 , 7 , 8 - テトラヒドロナフタレン - 2 - カルバルデヒド )、フィキソリド ( Fixolide ) ( 1 - ( 3 , 5 , 5 , 6 , 8 , 8 - ヘキサメチル - 5 , 6 , 7 , 8 - テトラヒドロナフタレン - 2 - イル ) エタノン )、フロラントン T ( Florantone T ) ( 1 - ( 5 , 6 , 7 , 8 - テトラヒドロナフタレン - 2 - イル ) エタノン )、1 - ( 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 6 - ヘキサメチル - 2 , 3 - ジヒドロ - 1 H - インデン - 5 - イル ) エタノン、2 - ( 4 - イソプロピルフェニル ) プロパナール、ブルカノリド ( Vulcanolide ) ( 3 , 5 , 5 , 6 , 7 , 8 , 8 - ヘプタメチル - 5 , 6 , 7 , 8 - テトラヒドロナフタレン - 2 - カルバルデヒド ) およびサフラレイン ( Safraleine ) ( 2 , 3 , 3 - トリメチル - 2 , 3 - ジヒドロ - 1 H - インデン - 1 - オン )、

が含まれる。

#### 【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

50

切断ステップをもたらす活性化条件は、分子酸素の存在を含む。空気中の酸素濃度は、切断生成物 (cleavage product) を、例えば、嗅覚またはヘッドスペースサンプルの GC - MS 分析により周囲の空气中で検知し得るのに十分なものとする。

【 0 0 4 0 】

式 ( I ) で表される化合物は、周囲の空気に曝露されない場合、すなわち、匂い物質と併用して慣用的に使用される、ジプロピレングリコール ( D P G )、イソプロピルミリスタート ( I P M )、トリエチルシトラート ( T E C ) およびアルコール (例えば、エタノール) などの希釈剤ならびに既知の匂い物質中に保存する場合には、極めて安定的である。極めて良好な保存安定性がまた、消費者製品、洗剤、シャンプーおよび柔軟剤中などに組み込まれた場合に示された。よって、式 ( I ) で表される化合物は、フレグランス化合物の長期的で規定された放出が所望される場合に、広範な消費者製品における使用を見出され得る。

10

【 0 0 4 1 】

式 ( I ) で表される化合物は、機能性および高級香料における、すなわち、高級フレグランス類、工業用、企業用、ホームおよびパーソナルケア製品におけるフレグランス前駆体として作用することができる。式 ( I ) で表される化合物を添加することができる、工業用、企業用および家庭用クリーニング製品には、全ての種類の洗剤、窓用クリーナー、硬質表面クリーナー、汎用クリーナーおよび家具用つや出し剤が含まれる。好ましくは、製品は、液体であり、例えば、柔軟剤組成物である。式 ( I ) で表される化合物を含む製品で処理した基材、布などは、フレッシュなおよび / またはクリーンな匂いを、慣用の製品で処理したものよりずっと長い間、切断条件下で拡散させるであろう。かかる柔軟仕上剤で洗った布または生地は、1週間後であっても、目立ったフレグランスの放出を示すであろう。

20

【 0 0 4 2 】

式 ( I ) で表される化合物はまた、全ての種類のボディケア製品用に有用である。特に興味深い製品は、ヘアケア製品、例えば、シャンプー、コンディショナーおよびヘアスプレー、ならびにスキンケア製品である。

上述した例は、当然説明のためのみであり、非限定的である。式 ( I ) で表される化合物を添加してもよい、多くの他の製品には、石けん、バスおよびシャワージェルならびにデオドラントが含まれる。

30

【 0 0 4 3 】

式 ( I ) で表される化合物を、単独で、それらの混合物として、または他のフレグランス成分および / またはそれらの前駆体と組み合わせて、使用することができる。かかるフレグランス成分は、例えば、「Perfume and Flavor Chemicals」, S. Arctander, Ed., Vol. I & II, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, USA, 2003に記載され、天然または合成由来の化合物およびエッセンシャルオイルを含む。

【 0 0 4 4 】

式 ( I ) で表される化合物を、上述の種々の製品に組み込んでもよい量を、広い範囲内で変化する。量は、放出されるフレグランス化合物の性質、式 ( I ) で表される化合物が添加される製品の性質および所望の匂い効果に依存する。使用される量はまた、式 ( I ) で表される化合物を、香水共成分 (co-ingredients)、溶媒またはアジュバントとの混合物中で使用する場合には、所定の組成物中における共成分に依存する。典型的濃度は、商品の 0 . 0 0 0 1 ~ 5 重量パーセントである。

40

【 0 0 4 5 】

1つの態様において、本発明の化合物を、0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 2 重量パーセントの濃度で、柔軟仕上剤中で用いてもよい。別の態様において、本発明の化合物を、高級香料中で、0 . 0 0 1 ~ 1 0 重量パーセント (例えば、約 5 重量パーセントまで) の、より好ましくは、0 . 0 2 ~ 4 重量パーセントの間の濃度で使用してもよい。しかしながら、熟練した香料製造者はまた、より低濃度でまたはより高濃度で効果を達成し得、または新規なアコードを創出し得るため、これらの値は、例によってのみ与えられる。

50



## 【 0 0 4 6 】

上記の式 ( I ) の定義内に入る化合物には、中間体として既知であるものがある一方で、その他のものは新規である。

したがって、本発明はまた、本明細書中で定義されるとおり、( 3 - メチル - 5 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 1 - エニル ) ペンタ - 2 - エニル ) ベンゼン ; ( 5 , 9 - ジメチルデカ - 2 - エニル ) ベンゼン ; ( 4 - メチルトリデカ - 2 - エニル ) ベンゼン ; ( 3 - ( 2 , 4 - ジメチルシクロヘキサ - 3 - エニル ) アリル ) ベンゼン ; ( 4 - メチルドデカ - 2 - エニル ) ベンゼン ; 1 - イソプロピル - 3 - ( 6 - フェニルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル ) ベンゼン ; ブタ - 2 - エン - 1 , 3 - ジイルジベンゼン ; ( ( 4 E ) - 3 - メチル - 5 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 1 - エニル ) ペンタ - 2 , 4 - ジエニル ) ベンゼン ; ( 3 - メチルドデカ - 2 - エニル ) ベンゼン ; 5 - ( 3 - メチル - 5 - フェニルペンタ - 3 - エニル ) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール ; ( ( 4 E ) - 3 , 4 - ジメチル - 5 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 2 - エニル ) ペンタ - 2 , 4 - ジエニル ) ベンゼン ; ( 4 E , 8 Z ) - ウンデカ - 2 , 4 , 8 - トリエニルベンゼン ; ( 6 E ) - ドデカ - 2 , 6 - ジエニルベンゼン ; 1 - tert - ブチル - 4 - ( 2 - メチル - 5 - フェニルペンタ - 3 - エニル ) ベンゼン ; 1 - ( 2 , 2 - ジメチル - 5 - フェニルペンタ - 3 - エニル ) - 4 - エチルベンゼン ; ( 5 , 7 , 7 - トリメチルオクタ - 2 - エニル ) ベンゼン ; ( 6 - ( 6 - メチルヘプタン - 2 - イルオキシ ) ヘキサ - 2 - エニル ) ベンゼン ; ( 5 - ( 3 - tert - ウチルシクロヘキシル ) ペンタ - 2 - エニル ) ベンゼン ; ( 4 - ( 4 - tert - ペンチルシクロヘキシル ) ブタ - 2 - エニル ) ベンゼン ; 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - フェニルプロパ - 1 - エニル ) フェノール ;

## 【 0 0 4 7 】

4 - ( 3 - メチル - 5 - フェニルペンタ - 3 - エニル ) フェノール ; 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - p - トリルプロパ - 1 - エニル ) フェノール ; 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - ( 4 - メトキシフェニル ) プロパ - 1 - エニル ) フェノール ; 1 - メトキシ - 4 - ( 4 - メチルトリデカ - 2 - エニル ) ベンゼン ; 1 - イソプロピル - 3 - ( 6 - ( 4 - メトキシフェニル ) ヘキサ - 4 - エン - 2 - イル ) ベンゼン ; 1 - ( ( 6 E ) - ドデカ - 2 , 6 - ジエニル ) - 4 - メトキシベンゼン ; 2 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) ブタ - 2 - エン - 2 - イル ) ナフタレン ; 1 - tert - ブチル - 4 - ( 5 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 2 - メチルペンタ - 3 - エニル ) ベンゼン ; 1 - メチル - 4 - ( 4 - メチルトリデカ - 2 - エニル ) ベンゼン ; 1 - ( ( 6 E ) - ドデカ - 2 , 6 - ジエニル ) - 4 - メチルベンゼン ; 1 - tert - ブチル - 4 - ( 2 - メチル - 5 - p - トリルペンタ - 3 - エニル ) ベンゼン ; 1 - メチル - 4 - ( ( 4 E ) - 3 - メチル - 5 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 1 - エン - 1 - イル ) ペンタ - 2 , 4 - ジエン - 1 - イル ) ベンゼン ; 5 - ( 3 - p - トリルプロパ - 1 - エニル ) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール ; 2 - ( 4 - メチルトリデカ - 2 - エニル ) ナフタレン ; 4 - ( 3 - メチル - 4 - フェニルブタ - 3 - エニル ) フェノール ; 2 - エトキシ - 4 - ( 4 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 2 - メチルブタ - 1 - エニル ) フェノール ; 2 - エトキシ - 4 - ( 4 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ペンタ - 1 - エニル ) フェノール ; 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - メチルドデカ - 1 - エニル ) フェノール ; 2 - エトキシ - 4 - ( ( 2 - ( 2 - ( 4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エニル ) プロピル ) シクロペンチリデン ) メチル ) - フェノール ;

## 【 0 0 4 8 】

2 - ( 5 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ヘキサ - 2 - エン - 2 - イル ) ナフタレン ; 2 - ( ( 4 E , 8 Z ) - ウンデカ - 2 , 4 , 8 - トリエン - 2 - イル ) ナフタレン ; 2 - ( ( 6 E ) - ドデカ - 2 , 6 - ジエン - 2 - イル ) ナフタレン ; 2 - ( 4 - メチルトリデカ - 2 - エン - 2 - イル ) ナフタレン ; 2 - ( 5 , 7 , 7 - トリメチルオクタ - 2 - エン - 2 - イル ) ナフタレン ; 4 - ( 4 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ペンタ - 1 - エニル ) - 1 , 2 - ジメトキシベンゼン ; 1 , 2 - ジメトキシ - 4 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 3 - メチルブタ - 1 - エニル ) ベンゼン ; 5 - ( 4 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ペンタ - 1 - エニル ) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール ; 5 - ( 4 - ( 4 - メトキ

10

20

30

40

50

シフェニル) - 3 - メチルブタ - 1 - エニル) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール ; 5 - ( 4 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 3 - メチルブタ - 1 - エニル ) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール ; 1 - メトキシ - 4 - ( 3 - ( p - トリル ) プロパ - 1 - エン - 1 - イル ) ベンゼン ; 1 - ( t e r t - ブチル ) - 4 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 2 - メチルブタ - 3 - エン - 1 - イル ) ベンゼン ; 4 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 3 - メチルブタ - 3 - エン - 1 - イル ) フェノール ; 1 - イソプロピル - 3 - ( 5 - ( 4 - メトキシフェニル ) ペンタ - 4 - エン - 2 - イル ) ベンゼン ;

#### 【 0 0 4 9 】

1 - イソブチル - 4 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) ブタ - 3 - エン - 1 - イル ) ベンゼン ; 2 - ( ( 1 1 E ) - トリデカ - 2 , 1 1 - ジエン - 2 - イル ) ナフタレン ; 5 - ( 4 - フェニルブタ - 1 - エン - 1 - イル ) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール ; 1 , 2 - ジメトキシ - 4 - ( 3 - ( 4 - ( プロパ - 1 - エン - 2 - イル ) シクロヘキサ - 1 - エン - 1 - イル ) アリル ) ベンゼン ; 2 - ( 5 - ( 4 - ( t e r t - ブチル ) フェニル ) - 4 - メチルペンタ - 2 - エン - 2 - イル ) ナフタレン ; 2 - ( ( 4 E ) - 5 , 9 - ジメチルデカ - 2 , 4 , 8 - トリエン - 2 - イル ) ナフタレン ; 2 - ( 5 - フェニルペンタ - 2 - エン - 2 - イル ) ナフタレン ; 2 - ( ( 4 E ) - テトラデカ - 2 , 4 - ジエン - 2 - イル ) ナフタレン ; 3 - ( 3 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 2 - メチルアリル ) - 2 - ペンチルシクロペンタノン ; 1 - メトキシ - 4 - [ ( 5 E ) - ウンデカ - 1 , 5 - ジエン - 1 - イル ] ベンゼン ; 1 - メトキシ - 4 - ( 3 - メチルドデカ - 1 - エン - 1 - イル ) ベンゼン ; ( 1 E ) - 1 - [ ( 4 Z ) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル ] - 4 - メトキシベンゼン ; ( 1 Z ) - 1 - [ ( 4 Z ) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル ] - 4 - メトキシベンゼン ; および 4 - [ 3 - メチル - 4 - ( m - トリル ) ブタ - 3 - エン - 1 - イル ] フェノール、から選択される、式 ( I ) で表される化合物を提供する。

#### 【 0 0 5 0 】

式 ( I ) で表される化合物を、本明細書中で定義されるとおりの式 ( I I ) で表される個々のフレグランスカルボニル化合物、および 1 - もしくは 2 - アリールエチルトリフェニル - ホスホニウム - ハロゲン塩またはアリールトリフェニル - ホスホニウム - ハロゲン塩から、in situで誘導されたリンイリドから出発して調製してもよい。

#### 【 0 0 5 1 】

ホスホニウム塩を、対応するハロゲン化アルキルおよびトリフェニルホスフィンから合成してもよい。反応を、溶媒を使用せずに、密閉チューブまたは丸底フラスコ中で、好ましくは約 1 3 0 ~ 1 5 0 の温度で行うことができる。代替的に、反応を、丸底フラスコ中で、溶媒、例えば、トルエン、T H FまたはMe C N中で、約 2 5 ~ 1 4 0 の温度で実施してもよい。ベンジルホスホニウム塩をまた、対応するベンジルアルコールおよびトリフェニルホスフィン臭化水素酸から合成してもよい。

#### 【 0 0 5 2 】

反応を、溶媒、例えば、トルエン、T H FまたはMe C N中で、約 2 5 ~ 1 4 0 の温度で実施する。リンイリドを、粗ホスホニウム塩から、好適な塩基、例えば、R ' L i、Na H、Na O R ' 'またはK O R ' 'での脱プロトン化により調製してもよく、R 'は、例えば、メチル、ブチルまたはt - ブチルであり、R ' 'は、メチル、エチル、t - アミルまたはt - ブチルである。反応を、溶媒、例えば、T H Fまたはトルエン中に行ってもよい。塩基を、ホスホニウム塩に、マイナス 7 8 から約 2 5 の温度で添加する。

#### 【 0 0 5 3 】

式 ( I I ) で表される所望のフレグランスケトン / アルデヒドを、in situで調製したリンイリドに、好ましくはマイナス 7 8 から約 2 5 の温度で添加してもよく、反応混合物を、約 0 ~ 7 0 の温度で撹拌してもよい。

#### 【 0 0 5 4 】

代替的に、式 ( I ) で表される化合物を、本明細書中で定義されるとおりの式 ( I I I ) で表される個々のアルデヒド / ケトン、および好適なトリフェニル - ホスホニウム - ハロゲン塩からin situで誘導されたリンイリドから出発して調製してもよい。式 ( I I I

10

20

30

40

50

）で表される所望のカルボニル化合物を、in situで調製されたリンイリドに添加してもよい。

# 【 0 0 5 5 】

本発明を、ここでさらに、以下の非限定的な例を参照して記載する。これらの例は、説明目的のみのためであり、変法および修正を当業者によりなされることができることが理解される。

# 【 0 0 5 6 】

例 1 : ( 3 - メチル - 5 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 1 - エニル ) ペンタ - 2 - エニル ) ベンゼン

THF ( 2 0 m L ) 中のフェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 4 . 4 0 g 、 9 . 8 4 m m o l 、 1 . 0 当量 ) の溶液を、0 まで冷却した。n - B u L i ( ヘキサン中で 1 . 6 M 、 6 . 2 m L 、 9 . 8 4 m m o l 、 1 . 0 当量 ) を 0 で添加した後、溶液を 6 0 で 1 h 撹拌した。混合物を 0 まで再冷却し、THF ( 1 0 m L ) 中の 4 - ( 2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 1 - エニル ) ブタン - 2 - オン ( 1 . 9 2 g 、 9 . 8 4 m m o l 、 1 . 0 当量 ) を添加し、混合物を 7 0 で 2 0 h 撹拌した。H 2 O の添加後、水層をシクロヘキサン ( 2 x ) で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し ( M g S O <sub>4</sub> ) 、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、S i O <sub>2</sub> ( シクロヘキサン ) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、8 1 6 m g ( 2 9 % ) の表題の化合物を無色油として得た。

# 【 数 1 】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.32-7.27 (m, 2 H), 7.22-7.17 (m, 3 H), 5.41-5.37 (m, 0.5 H), 5.33-5.30 (m, 0.5 H), 3.39 (t, J = 7.8 Hz, 2 H), 2.22-2.16 (m, 1 H), 2.13-2.08 (m, 3 H), 1.93 (q, J = 6.4 Hz, 2 H), 1.82-1.81 (m, 1.5 H), 1.78-1.77 (m, 1.5 H), 1.67 (s, 1.5 H), 1.62 (s, 1.5 H), 1.61-1.55 (m, 2 H), 1.46-1.41 (m, 2 H), 1.04 (s, 3 H), 1.01 (s, 3 H).  
MS (EI): 282 (M<sup>+</sup>, 6), 267 (1), 191 (12), 144 (11), 137 (100), 95 (67), 91 (33), 81 (42), 67 (10), 55 (9), 41 (18).

# 【 0 0 5 7 】

例 2 . 1 ~ 2 . 2 2

例 1 において記載した通りの一般的方法に従い、以下の化合物を調製した：

# 【 0 0 5 8 】

2 . 1 ( 5 , 9 - ジメチルデカ - 2 - エニル ) ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 3 . 8 5 g 、 8 . 6 1 m m o l 、 1 . 0 当量 ) 、 n - B u L i ( ヘキサン中で 1 . 6 M 、 5 . 4 m L 、 8 . 6 1 m m o l 、 1 . 0 当量 ) および 3 , 7 - ジメチルオクタナール ( 2 . 0 2 g 、 1 2 . 9 m m o l 、 1 . 5 当量 ) から出発して、無色油としての 1 . 1 6 g ( 5 5 % ) の表題の化合物を、S i O <sub>2</sub> ( シクロヘキサン ) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

# 【 数 2 】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.31-7.28 (m, 2 H), 7.21-7.18 (m, 3 H), 5.65-5.50 (m, 2 H), 3.42 (d, J = 7.1 Hz, 1.7 H), 3.36 (d, J = 6.3 Hz, 0.3 H), 2.20-1.84 (m, 2 H), 1.59-1.49 (m, 2 H), 1.37-1.26 (m, 3 H), 1.19-1.16 (m, 3 H), 0.95-0.85 (m, 9 H).  
MS (EI): 244 (M<sup>+</sup>, 17), 216 (1), 188 (1), 174 (5), 132 (8), 117 (41), 104 (100), 91 (67), 71 (47), 57 (67), 43 (46).

# 【 0 0 5 9 】

2 . 2 ( 4 - メチルトリデカ - 2 - エニル ) ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (3.60 g、8.05 mmol、1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で1.6 M、5.0 mL、8.05 mmol、1.0 当量) および 2-メチルウンデカナール (2.25 g、12.1 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての1.3 g (61%) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (ヘキサン) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

香りの説明 (スメリングストリップ (smelling strip) 上で 24 時間後の 10% DPG 溶液のドライダウン (dry down)) : ハニー、シトラス、オリバナム、フローラル。

【数 3】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.32-7.27 (m, 2 H), 7.22-7.17 (m, 3 H), 5.53-5.46 (m, 1 H), 5.31-5.25 (m, 1 H), 3.47-3.34 (m, 2 H), 2.62-2.52 (m, 1 H), 1.35-1.25 (m, 16 H), 1.00 (d, J = 6.8 Hz, 3 H), 0.90 (t, J = 6.8 Hz, 3 H).

MS (EI): 272 (M<sup>+</sup>, 7), 180 (3), 160 (4), 145 (33), 129 (13), 117 (50), 104 (100), 97 (24), 91 (52), 83 (23), 69 (27), 55 (26), 41 (23).

【0060】

2.3 (3 - (2, 4 - ジメチルシクロヘキサ - 3 - エニル) アリル) ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (3.67 g、8.20 mmol、1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で1.6 M、5.1 mL、8.20 mmol、1.0 当量) および 2, 4 - ジメチルシクロヘキサ - 3 - エンカルバルデヒド (1.70 g、12.3 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての1.14 g (61%) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数 4】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.32-7.28 (m, 2 H), 7.22-7.18 (m, 3 H), 5.63-5.22 (m, 3 H), 3.50-3.36 (m, 2 H), 2.33-2.29 (m, 0.2 H), 2.23-2.15 (m, 0.8 H), 2.10-2.01 (m, 1 H), 1.96-1.90 (m, 2 H), 1.73-1.65 (m, 4 H), 1.54-1.43 (m, 1 H), 0.97 (d, J = 7.1 Hz, 2.6 H), 0.92 (d, J = 7.3 Hz, 0.4 H).

MS (EI): 226 (M<sup>+</sup>, 20), 211 (2), 198 (9), 144 (27), 129 (100), 115 (23), 107 (17), 91 (47), 82 (93), 67 (49), 53 (8), 41 (14).

【0061】

2.4 : ( (4E) - 5, 9 - ジメチルデカ - 2, 4, 8 - トリエニル) ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (3.48 g、7.78 mmol、1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で1.6 M、4.9 mL、7.78 mmol、1.0 当量) および (E) - 3, 7 - ジメチルオクタ - 2, 6 - ジエナール (1.78 g、11.7 mmol、1.5 当量) から出発して、明るい黄色油としての0.54 g (29%) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

## 【数5】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.32-7.28 (m, 2 H), 7.24-7.19 (m, 3 H), 6.68-6.64 (m, 0.1 H), 6.39-6.31 (m, 0.9 H), 6.26-6.23 (m, 0.7 H), 5.92-5.85 (m, 0.3 H), 5.76-5.48 (m, 1 H), 5.18-5.11 (m, 1 H), 3.56 (d,  $J = 6.3$  Hz, 1.3 H), 3.47-3.43 (m, 0.7 H), 2.22-2.11 (m, 4 H), 1.87-1.76 (m, 3 H), 1.73-1.71 (m, 3 H), 1.66-1.63 (m, 3 H).

MS (EI): 240 ( $\text{M}^+$ , 5), 225 (1), 197 (2), 171 (10), 129 (18), 115 (11), 105 (4), 91 (100), 77 (5), 69 (13), 41 (14).

10

## 【0062】

2.5 (5, 9 - ジメチルデカ - 2, 8 - ジエニル) ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (3.48 g、7.78 mmol、1.0 当量)、*n*-BuLi (ヘキサン中で 1.6 M、4.9 mL、7.78 mmol、1.0 当量) および 3, 7 - ジメチルオクタ - 6 - エナール (1.80 g、11.7 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての 0.97 g (51%) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

## 【数6】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.32-7.29 (m, 2 H), 7.22-7.18 (m, 3 H), 5.67-5.52 (m, 2 H), 5.16-5.12 (m, 1 H), 3.43 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1.7 H), 3.37 (d,  $J = 6.3$  Hz, 0.3 H), 2.22-1.98 (m, 4 H), 1.71 (d,  $J = 1.0$  Hz, 3 H), 1.64-1.62 (m, 3 H), 1.61-1.51 (m, 1 H), 1.47-1.38 (m, 1 H), 1.26-1.16 (m, 1 H), 0.95 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2.5 H), 0.91 (d,  $J = 6.8$  Hz, 0.5 H).

MS (EI): 242 ( $\text{M}^+$ , 8), 227 (1), 199 (4), 157 (31), 138 (45), 129 (47), 117 (30), 109 (61), 91 (91), 81 (38), 69 (100), 55 (38), 41 (63).

20

## 【0063】

2.6: 1 - イソプロピル - 3 - (6 - フェニルヘキサ - 4 - エン - 2 - イル) ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (5.00 g、11.2 mmol、1.0 当量)、*n*-BuLi (ヘキサン中で 1.6 M、7.0 mL、11.2 mmol、1.0 当量) および 3 - (3 - イソプロピルフェニル) ブタナール (3.20 g、16.8 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての 2.54 g (82%) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン / EtOAc 997:3) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

30

香りの説明 (スメルングストリップ上で 24 時間後の 10% DPG 溶液のドライダウン): フローラル、グリーン、ウォータリー、シリンジ (syringe)。

## 【数7】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.33-7.14 (m, 5 H), 7.09-7.05 (m, 4 H), 5.58-5.44 (m, 2 H), 3.32 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1.6 H), 3.28 (d,  $J = 6.6$  Hz, 0.4 H), 2.91-2.85 (m, 1 H), 2.82-2.75 (m, 1 H), 2.47-2.38 (m, 2 H), 1.29 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.25-1.23 (m, 6 H).

MS (EI): 278 ( $\text{M}^+$ , 7), 263 (1), 187 (2), 147 (100), 131 (8), 115 (7), 105 (19), 91 (22), 77 (5), 43 (13).

40

## 【0064】

2.7: ブタ - 2 - エン - 1, 3 - ジイルジベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (3.48 g、7.78 mmol、1.0 当量)、*n*-BuLi (ヘキサン中で 1.6 M、4.9 mL、7.78 mmol、1.0 当量) から出発して、無色油としての 0.97 g (51%) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

50

0 当量) およびアセトフェノン (1.40 g、11.7 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての 0.75 g (46%) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数 8】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.42-7.13 (m, 10 H), 5.97 (tq, J = 7.4, 1.4 Hz, 0.25 H), 5.65 (tq, J = 7.6, 1.5 Hz, 0.75 H), 3.57 (d, J = 7.3 Hz, 0.5 H), 3.32 (d, J = 7.6 Hz, 1.5 H), 2.14-2.14 (m, 0.75 H), 2.08-2.07 (q, J = 1.3 Hz, 2.25 H).

MS (EI): 208 (M<sup>+</sup>, 67), 193 (56), 178 (28), 165 (11), 130 (24), 115 (100), 103 (10), 91 (42), 77 (17), 65 (12), 51 (12), 39 (5).

10

【0065】

2.8: (3, 7-ジメチルオクタ-2, 6-ジエニル) ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (3.48 g、7.78 mmol、1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で 1.6 M、4.9 mL、7.78 mmol、1.0 当量) および 6-メチルヘプタ-5-エン-2-オン (1.48 g、11.7 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての 0.29 g (17%) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数 9】

20

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.31-7.27 (m, 2 H), 7.21-7.17 (m, 3 H), 5.39-5.34 (m, 1 H), 5.19-5.11 (m, 1 H), 3.38 (d, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.20-2.06 (m, 4 H), 1.77-1.76 (m, 1.7 H), 1.73 (br. s, 1.3 H), 1.71 (s, 3 H), 1.64 (s, 1.7 H), 1.62 (s, 1.3 H).

MS (EI): 214 (M<sup>+</sup>, 11), 171 (17), 157 (9), 143 (37), 129 (57), 123 (23), 117 (29), 109 (6), 103 (14), 91 (57), 77 (13), 69 (100), 53 (11), 41 (71).

【0066】

2.9: ((4E)-3-メチル-5-(2, 6, 6-トリメチルシクロヘキサ-1-エニル)ペンタ-2, 4-ジエニル) ベンゼン

30

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (4.44 g、9.93 mmol、1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で 1.6 M、6.3 mL、10.1 mmol、1.0 当量) および (E)-4-(2, 6, 6-トリメチルシクロヘキサ-1-エニル)ブタ-3-エン-2-オン (2.86 g、14.9 mmol、1.5 当量) から出発して、明るい黄色油としての 1.69 g (61%) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン/EtOAc 98:2) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数 10】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.32-7.27 (m, 2 H), 7.22-7.17 (m, 3 H), 6.55 (d, J = 16.2 Hz, 1 H), 6.19 (d, J = 16.2 Hz, 1 H), 5.63-5.59 (m, 0.45 H), 5.53-5.49 (m, 0.55 H), 3.53 (d, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.04-1.99 (m, 2 H), 1.93-1.92 (m, 1.65 H), 1.91-1.91 (m, 1.35 H), 1.73 (d, J = 1.0 Hz, 1.65 H), 1.70 (s, 1.35 H), 1.66-1.59 (m, 2 H), 1.50-1.44 (m, 2 H), 1.05 (s, 3 H), 1.03 (s, 3 H).

40

MS (EI): 280 (M<sup>+</sup>, 12), 265 (2), 237 (1), 189 (6), 133 (15), 119 (100), 105 (17), 91 (53), 77 (10), 65 (6), 55 (13), 41 (13).

【0067】

2.10: 5-(3-メチル-5-フェニルペンタ-3-エニル)ベンゾ[d][1, 3

50

## ] ジオキソール

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (1.82 g、4.07 mmol、1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で1.6 M、2.6 mL、4.07 mmol、1.0 当量) および 4-(ペンゾ[d][1,3]ジオキソール-5-イル)ブタン-2-オン (1.17 g、6.10 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての 0.35 g (30%) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン/EtOAc 99:1) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数 1 1】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.29-7.25 (m, 2 H), 7.20-7.16 (m, 1 H), 7.12-7.10 (m, 2 H), 6.75-6.61 (m, 3 H), 5.92 (s, 2 H), 5.38-5.32 (m, 1 H), 3.35 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 3.26 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 2.70-2.63 (m, 2 H), 2.42-2.38 (m, 1 H), 2.33-2.29 (m, 1 H), 1.79-1.78 (m, 1.5 H), 1.76-1.75 (m, 1.5 H).

MS (EI): 280 (M<sup>+</sup>, 14), 135 (100), 128 (3), 115 (3), 105 (5), 91 (8), 77 (15), 65 (4), 51 (8).

【0068】

2.11: ((4E)-3,4-ジメチル-5-(2,6,6-トリメチルシクロヘキサ-2-エニル)ペンタ-2,4-ジエニル)ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (2.80 g、6.26 mmol、1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で1.6 M、3.9 mL、6.26 mmol、1.0 当量) および (E)-3-メチル-4-(2,6,6-トリメチルシクロヘキサ-2-エニル)ブタ-3-エン-2-オン (1.94 g、9.39 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての 0.36 g (20%) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン/EtOAc 995:5) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数 1 2】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.30-7.27 (m, 2 H), 7.22-7.15 (m, 3 H), 5.38-5.35 (m, 1 H), 5.30-5.26 (m, 1 H), 5.04-5.00 (m, 1 H), 3.37 (d, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.50 (d, J = 10.9 Hz, 1 H), 2.03-1.99 (m, 2 H), 1.82-1.81 (m, 6 H), 1.63-1.59 (m, 3 H), 1.48-1.39 (m, 1 H), 1.22-1.16 (m, 1 H), 0.93 (s, 3 H), 0.83 (s, 3 H).

MS (EI): 294 (M<sup>+</sup>, 2), 238 (11), 223 (3), 171 (12), 147 (100), 119 (9), 105 (10), 91 (27), 77 (6), 65 (4), 55 (6), 41 (9).

【0069】

2.12 (4E, 8Z)-ウンデカ-2,4,8-トリエニルベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (3.05 g、6.82 mmol、1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で1.6 M、4.3 mL、6.82 mmol、1.0 当量) および (2E, 6Z)-ノナ-2,6-ジエナール (1.41 g、10.2 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての 0.94 g (61%) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン/EtOAc 995:5) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

香りの説明 (スメリングストリップ上で24時間後の10%DPG溶液のドライダウン): グリーン、ファッティー、ウォータリー、ダークティー、ノナジエナール、フローラル、ミモザ、キンゴウカン (cassie)、バイオレット。

## 【数 1 3】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.32-7.27 (m, 2 H), 7.21-7.18 (m, 3 H), 6.49-6.42 (m, 1 H), 6.12-6.04 (m, 1 H), 5.80-5.73 (m, 1 H), 5.52-5.32 (m, 3 H), 3.53 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1.5 H), 3.41 (d,  $J = 6.8$  Hz, 0.5 H), 2.23-1.99 (m, 6 H), 0.97 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2.25 H), 0.96 (t,  $J = 7.3$  Hz, 0.75 H).

MS (EI): 226 ( $M^+$ , 2), 211 (1), 197 (3), 157 (8), 129 (15), 115 (17), 91 (100), 79 (8), 65 (5), 41 (11).

10

## 【0070】

2. 13: (6E) - ドデカ - 2, 6 - ジエニルベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (3.20 g、7.15 mmol、1.0 当量)、*n*-BuLi (ヘキサン中で 1.6 M、4.5 mL、7.15 mmol、1.0 当量) および (E) - デカ - 4 - エナール (1.66 g、10.7 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての 1.08 g (62%) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン/EtOAc 997:3) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

香りの説明 (スメリングストリップ上で 24 時間後の 10% DPG 溶液のドライダウン) : アルデヒド性 (aldehydic)、グリーン、ハニー、フローラル、シトラス。

20

## 【数 1 4】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.31-7.27 (m, 2 H), 7.21-7.17 (m, 3 H), 5.61-5.51 (m, 2 H), 5.46-5.39 (m, 2 H), 3.41 (d,  $J = 6.6$  Hz, 1.7 H), 3.34 (d,  $J = 6.1$  Hz, 0.3 H), 2.26-1.95 (m, 6 H), 1.39-1.23 (m, 6 H), 0.90 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H).

MS (EI): 242 ( $M^+$ , 2), 171 (5), 158 (17), 138 (35), 130 (100), 115 (31), 104 (25), 91 (96), 82 (26), 69 (74), 55 (53), 41 (44).

## 【0071】

30

2. 14: 2 - (4 - フェニルブタ - 2 - エン - 2 - イル) ナフタレン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (2.30 g、5.14 mmol、1.0 当量)、*n*-BuLi (ヘキサン中で 1.6 M、3.2 mL、5.14 mmol、1.0 当量) および 1 - (ナフタレン - 2 - イル) エタノン (1.22 g、7.20 mmol、1.4 当量) から出発して、黄色油としての 0.71 g (54%) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン/EtOAc 995:5) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

香りの説明 (スメリングストリップ上で 24 時間後の 10% DPG 溶液のドライダウン) : フローラル、ハニー、オレンジフラワー、ミモザ、アカシア。

## 【数 1 5】

40

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.86-7.17 (m, 12 H), 6.18-6.13 (m, 0.35 H), 5.79-5.75 (m, 0.65 H), 3.65 (d,  $J = 7.3$  Hz, 0.7 H), 3.39 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1.3 H), 2.28-2.27 (m, 1.05 H), 2.19-2.18 (m, 1.95 H).

MS (EI): 258 ( $M^+$ , 94), 243 (65), 228 (20), 215 (12), 180 (27), 165 (100), 152 (30), 141 (16), 128 (28), 115 (68), 91 (52), 77 (13), 65 (6), 51 (11).

## 【0072】

2. 15 (4, 8 - ジメチルノナ - 2, 7 - ジエニル) ベンゼン

50



フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (3.20 g、7.15 mmol、1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で1.6 M、4.5 mL、7.15 mmol、1.0 当量) および 2,6-ジメチルヘプタ-5-エンール (1.51 g、10.7 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての1.21 g (74%) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン/EtOAc 997:3) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数16】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.31-7.28 (m, 2 H), 7.21-7.18 (m, 3 H), 5.57-5.48 (m, 1 H), 5.42-5.26 (m, 1 H), 5.15-5.09 (m, 1 H), 3.47-3.34 (m, 2 H), 2.63-2.55 (m, 1 H), 2.04-1.93 (m, 2 H), 1.70 (d, J = 1.3 Hz, 3 H), 1.61 (s, 3 H), 1.35-1.25 (m, 2 H), 1.01 (d, J = 6.6 Hz, 3 H).

MS (EI): 228 (M<sup>+</sup>, 7), 213 (1), 185 (21), 157 (16), 143 (39), 137 (20), 129 (42), 117 (38), 109 (41), 104 (20), 91 (100), 81 (64), 69 (52), 55 (59), 41 (70).

【0073】

2.16: 1-メトキシ-4-(3-フェニルプロパ-1-エニル)ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (3.16 g、7.06 mmol、1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で1.6 M、4.4 mL、7.06 mmol、1.0 当量) および 4-メトキシベンズアルデヒド (1.44 g、10.6 mmol、1.5 当量) から出発して、明るい黄色油としての1.36 g (86%) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン/EtOAc 99:1) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

香りの説明 (スメルングストリップ上で24時間後の10%DPG溶液のドライダウン): フローラル、アルデヒド性、アニス様、およびハニー、リンデンブロッサム (linden blossom)。

【数17】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.36-7.21 (m, 7 H), 6.95-6.83 (m, 2 H), 6.57-6.53 (m, 0.25 H), 6.44-6.40 (m, 0.75 H), 6.27-6.20 (m, 0.75 H), 5.83-5.76 (m, 0.25 H), 3.83 (s, 0.75 H), 3.81 (s, 2.25 H), 3.70 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 0.5 H), 3.55 (d, J = 7.1 Hz, 1.5 H).

MS (EI): 224 (M<sup>+</sup>, 100), 209 (23), 193 (31), 178 (20), 165 (20), 121 (24), 115 (365), 103 (13), 91 (32), 77 (20), 65 (11), 51 (13).

【0074】

2.17: 1-tert-ブチル-4-(2-メチル-5-フェニルペンタ-3-エニル)ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (3.00 g、6.71 mmol、1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で1.6 M、4.2 mL、6.71 mmol、1.0 当量) および 3-(4-tert-ブチルフェニル)-2-メチルプロパナール (2.05 g、10.1 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての1.35 g (69%) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン/EtOAc 997:3) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

香りの説明 (スメルングストリップ上で24時間後の10%DPG溶液のドライダウン): フローラル、グリーン、ミュゲ (muguet)、ウォータリー、リリアール (lilial) 様、およびグリーン、ハニー、アルデヒド性、シリンジ。

## 【数 1 8】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.33-6.99 (m, 9 H), 5.62-5.59 (m, 0.1 H), 5.49-5.47 (m, 0.1 H), 5.46-5.39 (m, 0.9 H), 5.36-5.31 (m, 0.9 H), 3.31-3.13 (m, 2 H), 2.89-2.80 (m, 1 H), 2.62-2.54 (m, 2 H), 1.31 (s, 9 H), 1.03 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3 H).

MS (EI): 292 ( $\text{M}^+$ , 8), 277 (3), 235 (4), 201 (8), 147 (100), 132 (19), 117 (44), 105 (15), 91 (39), 77 (6), 57 (33), 41 (11).

## 【0075】

2.18 : 1 - (2, 2 - ジメチル - 5 - フェニルペンタ - 3 - エニル) - 4 - エチルベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (2.23 g、4.98 mmol、1.0 当量)、*n*-BuLi (ヘキサン中で 1.6 M、3.1 mL、4.98 mmol、1.0 当量) および 3 - (4 - エチルフェニル) - 2, 2 - ジメチルプロパナール (1.42 g、7.48 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての 0.71 g (51%) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン / EtOAc 997 : 3) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

## 【数 1 9】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.30-7.10 (m, 9 H), 5.47-5.38 (m, 2 H), 3.44 (d,  $J = 4.6$  Hz, 1.4 H), 3.39 (d,  $J = 5.8$  Hz, 0.6 H), 2.81-2.63 (m, 4 H), 1.28-1.18 (m, 9 H).

MS (EI): 278 ( $\text{M}^+$ , 2), 187 (39), 159 (77), 143 (20), 129 (14), 117 (100), 103 (10), 91 (54), 77 (10), 65 (8), 43 (9).

## 【0076】

2.19 : (5, 7, 7 - トリメチルオクタ - 2 - エニル) ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (2.80 g、6.26 mmol、1.0 当量)、*n*-BuLi (ヘキサン中で 1.6 M、3.9 mL、6.26 mmol、1.0 当量) および 3, 5, 5 - トリメチルヘキサナール (1.33 g、9.39 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての 0.94 g (65%) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン / EtOAc 997 : 3) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

香りの説明 (スメルングストリップ上で 24 時間後の 10% DPG 溶液のドライダウン) : 天然ハニー、ウッディー側面、ドライストロベリー側面。

## 【数 2 0】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.31-7.28 (m, 2 H), 7.21-7.18 (m, 3 H), 5.66-5.46 (m, 2 H), 3.41 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1.7 H), 3.36 (d,  $J = 6.3$  Hz, 0.3 H), 2.19-1.98 (m, 2 H), 1.68-1.57 (m, 1 H), 1.36-1.27 (m, 1 H), 1.14-1.05 (m, 1 H), 1.00-0.85 (m, 12 H).

MS (EI): 230 ( $\text{M}^+$ , 6), 174 (12), 132 (4), 117 (14), 104 (20), 91 (30), 57 (100), 41 (14).

## 【0077】

2.20 : (6 - (6 - メチルヘプタン - 2 - イルオキシ) ヘキサ - 2 - エニル) ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (2.20 g、4.92 mmol、1.0 当量)、*n*-BuLi (ヘキサン中で 1.6 M、3.1 mL、4.92 mmol、1.0 当量) および 4 - (6 - メチルヘプタン - 2 - イルオキシ) ブタナール (0.86 g、4.29 mmol、0.9 当量) から出発して、黄色油としての 0.42 g (27%) の

10

20

30

40

50

表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン / EtOAc 997 : 3) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数 2 1】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.31-7.28 (m, 2 H), 7.20-7.17 (m, 3 H), 5.62-5.51 (m, 2 H), 3.54-3.34 (m, 5 H), 2.27-2.21 (m, 2 H), 1.71-1.64 (m, 2 H), 1.55-1.49 (m, 2 H), 1.40-1.26 (m, 3 H), 1.20-1.15 (m, 2 H), 1.13 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3 H), 0.87 (d,  $J = 6.6$  Hz, 6 H).

MS (EI): 288 ( $\text{M}^+$ , 1), 273 (1), 203 (8), 176 (6), 158 (31), 143 (24), 129 (73), 117 (67), 104 (17), 91 (100), 71 (40), 57 (56), 43 (40).

10

【0078】

2.21 (5 - (3 - tert - ブチルシクロヘキシル) ペンタ - 2 - エニル) ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (2.60 g、5.81 mmol、1.0 当量)、 $n\text{-BuLi}$  (ヘキサン中で 1.3 M、4.5 mL、5.81 mmol、1.0 当量) および 3 - (3 - tert - ブチルシクロヘキシル) プロパナール (1.45 g、7.39 mmol、1.3 当量) から出発して、無色油としての 1.01 g (61%) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

20

【数 2 2】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.31-7.28 (m, 2 H), 7.21-7.17 (m, 3 H), 5.61-5.48 (m, 2 H), 3.42 (d,  $J = 6.1$  Hz, 1.7 H), 3.34 (d,  $J = 6.1$  Hz, 0.3 H), 2.24-2.04 (m, 2 H), 1.83-1.73 (m, 4 H), 1.49-1.15 (m, 4 H), 1.02-0.54 (m, 13 H).

MS (EI): 284 ( $\text{M}^+$ , 1), 269 (1), 227 (35), 192 (6), 145 (11), 137 (13), 131 (47), 117 (31), 104 (43), 91 (100), 81 (38), 67 (25), 57 (92), 41 (37).

【0079】

2.22 : (4 - (4 - tert - ペンチルシクロヘキシル) ブタ - 2 - エニル) ベンゼン

フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (2.00 g、4.47 mmol、1.0 当量)、 $n\text{-BuLi}$  (ヘキサン中で 1.6 M、2.8 mL、4.47 mmol、1.0 当量) および 2 - (4 - tert - ペンチルシクロヘキシル) アセトアルデヒド (1.32 g、6.71 mmol、1.5 当量) から出発して、無色油としての 0.62 g (48%) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数 2 3】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.33-7.28 (m, 2 H), 7.22-7.17 (m, 3 H), 5.63-5.48 (m, 2 H), 3.44-3.34 (m, 2 H), 2.21-2.02 (m, 2 H), 1.91-1.64 (m, 4 H), 1.49-1.41 (m, 2 H), 1.30-1.20 (m, 2 H), 1.18-0.88 (m, 4 H), 0.81-0.74 (m, 9 H).

MS (EI): 284 ( $\text{M}^+$ , 4), 269 (1), 255 (11), 214 (11), 131 (21), 117 (26), 104 (33), 97 (23), 91 (51), 83 (17), 71 (100), 55 (28), 43 (47).

40

【0080】

例 3 : 2 - エトキシ - 4 - (3 - フェニルプロパ - 1 - エニル) フェノール

a) THF (20 mL) 中のフェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (4.74 g

50

、10.6 mmol、1.0当量)を、0℃まで冷却した。n-BuLi(ヘキサン中で1.6 M、6.6 mL、10.6 mmol、1.0当量)を、0℃で添加した後、赤色溶液を70℃で1 h 攪拌した。混合物を、0℃まで再冷却し、THF(10 mL)中の4-(tert-ブチルジメチルシリルオキシ)-3-エトキシベンズアルデヒド(2.98 g、10.6 mmol、1.0当量)を添加し、混合物を、70℃で14 h 攪拌した。H<sub>2</sub>Oの添加後、水層をシクロヘキサン(2 x)で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し(MgSO<sub>4</sub>)、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、SiO<sub>2</sub>(シクロヘキサン/EtOAc 98:2)上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、tert-ブチル(2-エトキシ-4-(3-フェニルプロパ-1-エニル)フェノキシ)-ジメチルシランを含有する、3.12 g(80%)の黄色油を得た。

10

## 【0081】

b) tert-ブチル(2-エトキシ-4-(3-フェニルプロパ-1-エニル)フェノキシ)-ジメチルシランの溶液に、THF(17 mL)中で、n-Bu<sub>4</sub>NF(10.2 mL、10.2 mmol、1.2当量、THF中で1.0 M)を添加し、混合物を25℃で1 h 攪拌した。H<sub>2</sub>Oの添加後、水層をシクロヘキサン(2 x)で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し(MgSO<sub>4</sub>)、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、SiO<sub>2</sub>(シクロヘキサン/EtOAc 95:5)上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、黄色油として1.60 g(74%)の表題の化合物を得た。  
香りの説明(スメリングストリップ上で24時間後の10%DPG溶液のドライダウン): フローラル、スパイシー、バニラ、グリーン、ハニー。

20

## 【数24】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.36-7.30 (m, 2 H), 7.28-7.23 (m, 3 H), 6.98-6.79 (m, 3 H), 6.54-6.50 (m, 0.4 H), 6.40-6.35 (m, 0.6 H), 6.22-6.15 (m, 0.6 H), 5.82-5.75 (m, 0.4 H), 5.70 (s, 0.4 H), 5.68 (s, 0.6 H), 4.11 (q, J = 7.1 Hz, 1.2 H), 4.05 (q, J = 7.0 Hz, 0.8 H), 3.69 (dd, J = 7.6, 1.3 Hz, 0.8 H), 3.53 (d, J = 6.8 Hz, 1.2 H), 1.44 (t, J = 7.1 Hz, 1.8 H), 1.42 (t, J = 7.1 Hz, 1.2 H).

MS (EI): 254 (M<sup>+</sup>, 100), 237 (2), 225 (26), 207 (23), 197 (10), 179 (26), 165 (17), 152 (11), 131 (13), 115 (46), 103 (13), 91 (41), 77 (15), 65 (11).

30

## 【0082】

## 例4. 1~4. 3

例3において記載した通りの一般的方法に従い、以下の化合物を調製した:

## 【0083】

## 4. 1: 4-(3-メチル-5-フェニルペンタ-3-エニル)フェノール

a) まず、フェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド(5.27 g、11.8 mmol、1.0当量)、n-BuLi(ヘキサン中で1.6 M、7.4 mL、11.8 mmol、1.0当量)および4-(4-(tert-ブチルジメチルシリルオキシ)フェニル)ブタン-2-オン(3.94 g、14.1 mmol、1.2当量)から出発して、SiO<sub>2</sub>(シクロヘキサン/EtOAc 98:2)上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、tert-ブチルジメチル(4-(3-メチル-5-フェニルペンタ-3-エニル)フェノキシ)シランを含有する、1.86 g(43%)の明るい黄色油を、SiO<sub>2</sub>(ヘキサン/EtOAc 99:1)上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

40

b) tert-ブチルジメチル(4-(3-メチル-5-フェニルペンタ-3-エニル)フェノキシ)シラン(1.86 g、5.07 mmol、1.0当量)およびn-Bu<sub>4</sub>NF(6.1 mL、6.09 mmol、1.2当量、THF中で1.0 M)から出発して、明るい黄色油としての0.78 g(61%)の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub>(ヘキサン/EtOAc 95:5 9:1)上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

50

## 【数 2 5】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.33-7.28 (m, 2 H), 7.24-7.19 (m, 1 H), 7.16-7.06 (m, 4 H), 6.80-6.75 (m, 2 H), 5.41-5.35 (m, 1 H), 4.92 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 3.39 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 3.28 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 2.74-2.68 (m, 2 H), 2.46-2.42 (m, 1 H), 2.37-2.33 (m, 1 H), 1.82 (q, J = 1.8 Hz, 1.5 H), 1.79 (d, J = 0.5 Hz, 1.5 H).

MS (EI): 252 (M<sup>+</sup>, 11), 145 (4), 129 (5), 107 (100), 103 (2), 91 (9), 77 (10).

## 【0084】

4. 2 : 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - p - トリルプロパ - 1 - エニル ) フェノール

a) p - メチルフェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 3 . 9 0 g、8 . 4 5 mmol、1 . 0 当量 )、n - BuLi ( ヘキサン中で 1 . 6 M、5 . 3 mL、8 . 4 5 mmol、1 . 0 当量 ) および 4 - ( tert - ブチルジメチルシリルオキシ ) - 3 - エトキシベンズアルデヒド ( 2 . 3 7 g、8 . 4 5 mmol、1 . 0 当量 ) から出発して、SiO<sub>2</sub> ( ヘキサン / EtOAc 997 : 3 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に、( E ) - tert - ブチル ( 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - p - トリルプロパ - 1 - エニル ) フェノキシ ) ジメチルシランを含有する、2 . 7 2 g ( 8 4 % ) の明るい黄色油を、SiO<sub>2</sub> ( ヘキサン / EtOAc 99 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

b) ( E ) - tert - ブチル ( 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - p - トリルプロパ - 1 - エニル ) フェノキシ ) ジメチルシラン ( 2 . 7 2 g、7 . 1 1 mmol、1 . 0 当量 ) および n - Bu<sub>4</sub>NF ( 8 . 5 mL、8 . 5 3 mmol、1 . 2 当量、THF 中で 1 . 0 M ) から出発して、黄色粘性油としての 1 . 5 3 g ( 8 0 % ) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> ( ヘキサン / EtOAc 19 : 1 9 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

香りの説明 ( スメリングストリップ上で 2 4 時間後の 1 0 % DPG 溶液のドライダウン ) : 粉末バニラ、フローラル、わずかにスパイシー、カーネーション。

## 【数 2 6】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.19-7.09 (m, 4 H), 6.95-6.81 (m, 3 H), 6.51-6.48 (m, 0.35 H), 6.39-6.34 (m, 0.65 H), 6.21-6.13 (m, 0.65 H), 5.80-5.74 (m, 0.35 H), 5.66 (s, 0.35 H), 5.63 (s, 0.65 H), 4.11 (q, J = 7.1 Hz, 1.3 H), 4.06 (q, J = 7.1 Hz, 0.7 H), 3.65 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 0.7 H), 3.49 (dd, J = 7.1, 1.0 Hz, 1.3 H), 2.34 (s, 3 H), 1.47-1.41 (m, 3 H).

MS (EI): 268 (M<sup>+</sup>, 100), 253 (9), 239 (19), 223 (17), 207 (20), 193 (15), 178 (22), 165 (18), 152 (12), 129 (32), 115 (26), 105 (30), 91 (23), 77 (17), 65 (11), 55 (10), 29 (14).

## 【0085】

4. 3 : 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - ( 4 - メトキシフェニル ) プロパ - 1 - エニル ) フェノール

a) まず、p - メトキシフェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 3 . 9 0 g、8 . 1 7 mmol、1 . 0 当量 )、n - BuLi ( ヘキサン中で 1 . 6 M、5 . 1 mL、8 . 1 7 mmol、1 . 0 当量 ) および 4 - ( tert - ブチルジメチルシリルオキシ ) - 3 - エトキシベンズアルデヒド ( 2 . 2 9 g、8 . 1 7 mmol、1 . 0 当量 ) から出発して、SiO<sub>2</sub> ( ヘキサン / EtOAc 99 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に、( E ) - tert - ブチル ( 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - ( 4 - メトキシフェニル ) プロパ - 1 - エニル ) フェノキシ ) ジメチルシランを含有する、2 . 5 0 g ( 7 7 % ) の黄色油を得た。

b) 次いで、( E ) - tert - ブチル ( 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - ( 4 - メトキシフェ

ニル)プロパ - 1 - エニル)フェノキシ)ジメチルシラン(2.50 g、6.27 mmol、1.0当量)および  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  (7.5 mL、7.53 mmol、1.2当量、THF中で1.0M)から出発して、黄色粘性油としての1.25 g (70%)の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (ヘキサン/EtOAc 19:1 9:1)上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数27】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.19-7.13 (m, 2 H), 6.95-6.81 (m, 5 H), 6.51-6.47 (m, 0.35 H), 6.37-6.33 (m, 0.65 H), 6.20-6.13 (m, 0.65 H), 5.79-5.72 (m, 0.35 H), 5.67 (s, 0.35 H), 5.64 (s, 0.65 H), 4.11 (q,  $J = 6.8$  Hz, 1.3 H), 4.06 (q,  $J = 7.1$  Hz, 0.7 H), 3.80-3.80 (m, 3 H), 3.63 (dd,  $J = 7.3, 1.5$  Hz, 0.7 H), 3.47 (d,  $J = 6.6$  Hz, 1.3 H), 1.47-1.41 (m, 3 H).

MS (EI): 284 ( $\text{M}^+$ , 100), 267 (5), 255 (22), 239 (19), 227 (11), 209 (11), 195 (9), 165 (18), 145 (35), 134 (18), 121 (45), 115 (19), 103 (10), 91 (23), 77 (22), 65 (10), 55 (11), 29 (16).

【0086】

例5: 1 - メトキシ - 4 - (4 - メチルトリデカ - 2 - エニル)ベンゼン

THF (14 mL)中のp - メトキシフェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (3.40 g、7.12 mmol、1.0当量)を、0℃まで冷却した。 $n\text{-BuLi}$  (ヘキサン中で1.6M、4.5 mL、7.12 mmol、1.0当量)を0℃で添加した後、赤色溶液を65℃で1 h 攪拌した。混合物を0℃まで再冷却し、THF (6 mL)中の2 - メチルウンデカナール (1.97 g、10.7 mmol、1.5当量)を添加し、混合物を70℃で14 h 攪拌した。 $\text{H}_2\text{O}$ の添加後、水層をシクロヘキサン (2 x)で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥 ( $\text{MgSO}_4$ )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン/EtOAc 98:2)上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、1.36 mg (63%)の表題の化合物を明るい黄色油として得た。

【数28】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.13-7.09 (m, 2 H), 6.85-6.82 (m, 2 H), 5.49-5.43 (m, 1 H), 5.28-5.22 (m, 1 H), 3.79 (s, 3 H), 3.40-3.26 (m, 2 H), 2.58-2.50 (m, 1 H), 1.33-1.25 (m, 16 H), 0.98 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3 H), 0.89 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H).

MS (EI): 302 ( $\text{M}^+$ , 13), 194 (3), 175 (10), 147 (100), 134 (50), 121 (71), 108 (11), 91 (9), 82 (10), 67 (5), 55 (9), 41 (12).

【0087】

例6: 1 ~ 6.4

例5において記載した通りの一般的な方法に従い、以下の化合物を調製した:

【0088】

6.1: 1 - イソプロピル - 3 - (6 - (4 - メトキシフェニル)ヘキサ - 4 - エン - 2 - イル)ベンゼン

p - メトキシフェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド (1.20 g、2.51 mmol、1.0当量)、 $n\text{-BuLi}$  (ヘキサン中で1.6M、1.6 mL、2.51 mmol、1.0当量)および3 - (3 - イソプロピルフェニル)ブタナール (0.72 g、3.77 mmol、1.5当量)から出発して、黄色油としての0.20 g (26%)の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン/EtOAc 99:1)上のフラッシュ

10

20

30

40

50

クロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数 2 9】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.25-7.21 (m, 1 H), 7.10-6.98 (m, 5 H), 6.83-6.79 (m, 2 H), 5.55-5.43 (m, 2 H), 3.79 (s, 3 H), 3.27 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1.6 H), 3.23 (d,  $J = 6.3$  Hz, 0.4 H), 2.93-2.86 (m, 1 H), 2.83-2.76 (m, 1 H), 2.47-2.37 (m, 2 H), 1.31 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.27-1.22 (m, 6 H).

MS (EI): 308 ( $\text{M}^+$ , 16), 161 (9), 147 (100), 131 (6), 121 (19), 105 (21), 91 (17), 77 (16), 43 (19).

10

【0 0 8 9】

6 . 2 : 1 - ( ( 6 E ) - ドデカ - 2 , 6 - ジエニル ) - 4 - メトキシベンゼン

p - メトキシフェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 3 . 1 2 g、6 . 5 4 m m o l、1 . 0 当量 )、n - B u L i ( ヘキサン中で 1 . 6 M、4 . 1 m L、6 . 5 4 m m o l、1 . 0 当量 ) および ( E ) - デカ - 4 - エナール ( 1 . 5 1 g、9 . 8 0 m m o l、1 . 5 当量 ) から出発して、無色油としての 0 . 8 5 g ( 4 8 % ) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  ( ヘキサン / E t O A c 9 9 2 : 8 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

20

香りの説明 ( スメリングストリップ上で 2 4 時間後の 1 0 % D P G 溶液のドライダウン ) : アルデヒド性、グリーン、ウォータリー、フローラル、アニス。

【数 3 0】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.13-7.09 (m, 2 H), 6.85-6.81 (m, 2 H), 5.56-5.39 (m, 4 H), 3.79 (s, 3 H), 3.34 (d,  $J = 6.6$  Hz, 1.7 H), 3.27 (d,  $J = 5.8$  Hz, 0.3 H), 2.22-1.96 (m, 6 H), 1.35-1.25 (m, 6 H), 0.91-0.87 (m, 3 H).

MS (EI): 272 ( $\text{M}^+$ , 7), 173 (7), 161 (32), 147 (19), 134 (100), 129 (14), 121 (51), 91 (21), 77 (9), 69 (11), 55 (16), 41 (21).

30

【0 0 9 0】

6 . 3 : 2 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) ブタ - 2 - エン - 2 - イル ) ナフタレン

p - メトキシフェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 3 . 1 5 g、6 . 6 0 m m o l、1 . 0 当量 )、n - B u L i ( ヘキサン中で 1 . 6 M、4 . 2 m L、6 . 6 0 m m o l、1 . 0 当量 ) および 1 - ( ナフタレン - 2 - イル ) エタノン ( 1 . 6 9 g、9 . 9 0 m m o l、1 . 5 当量 ) から出発して、黄色油としての 0 . 9 2 g ( 4 8 % ) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  ( ヘキサン / E t O A c 9 9 5 : 5 9 9 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

香りの説明 ( スメリングストリップ上で 2 4 時間後の 1 0 % D P G 溶液のドライダウン ) : フローラル、オレンジフラワー、ナチュラル、キンゴウカン。

40

## 【数 3 1】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.86-7.39 (m, 7 H), 7.23-7.19 (m, 0.8 H), 7.11-7.07 (m, 1.2 H), 6.90-6.82 (m, 2 H), 6.16-6.11 (m, 0.4 H), 5.77-5.72 (m, 0.6 H), 3.81 (s, 1.2 H), 3.80 (s, 1.8 H), 3.59 (d,  $J = 7.3$  Hz, 0.8 H), 3.33 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1.2 H), 2.27-2.26 (m, 1.2 H), 2.18-2.17 (m, 1.8 H).

MS (EI): 288 ( $\text{M}^+$ , 79), 273 (55), 258 (8), 215 (12), 180 (39), 165 (100), 152 (27), 145 (48), 128 (20), 121 (54), 115 (22), 91 (16), 77 (15), 65 (7), 51 (7).

10

## 【0091】

6 . 4 : 1 - t e r t - ブチル - 4 - ( 5 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 2 - メチルペンタ - 3 - エニル ) ベンゼン

p - メトキシフェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 3 . 1 0 g 、 6 . 4 9 m m o l 、 1 . 0 当量 ) 、 n - B u L i ( ヘキサン中で 1 . 6 M 、 4 . 1 m L 、 6 . 4 9 m m o l 、 1 . 0 当量 ) および 3 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 2 - メチルプロパナール ( 1 . 9 9 g 、 9 . 7 4 m m o l 、 1 . 5 当量 ) から出発して、明るい黄色油としての 1 . 0 7 g ( 4 4 % ) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  ( シクロヘキサン / E t O A c 9 9 7 : 3 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

20

## 【数 3 2】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.32-7.29 (m, 2 H), 7.13-7.10 (m, 2 H), 6.94-6.91 (m, 2 H), 6.79-6.76 (m, 2 H), 5.47-5.31 (m, 2 H), 3.77 (s, 3 H), 3.23-3.09 (m, 2 H), 2.90-2.83 (m, 1 H), 2.60-2.57 (m, 2 H), 1.33 (s, 9 H), 1.04 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3 H).

MS (EI): 322 ( $\text{M}^+$ , 26), 201 (34), 175 (100), 160 (12), 147 (83), 134 (25), 121 (100), 105 (12), 91 (26), 77 (9), 57 (14), 41 (11).

## 【0092】

例 7 : 1 - メチル - 4 - ( 4 - メチルトリデカ - 2 - エニル ) ベンゼン

T H F ( 1 2 m L ) 中の p - メトキシフェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 2 . 9 0 g 、 6 . 2 9 m m o l 、 1 . 0 当量 ) を、0 まで冷却した。n - B u L i ( ヘキサン中で 1 . 6 M 、 3 . 9 m L 、 6 . 2 9 m m o l 、 1 . 0 当量 ) を 0 で添加した後、赤色溶液を 6 5 で 1 h 撹拌した。混合物を 0 まで再冷却し、T H F ( 5 m L ) 中の 2 - メチルウンデカナール ( 1 . 7 4 g 、 9 . 4 3 m m o l 、 1 . 5 当量 ) を添加し、混合物を 6 5 で 1 6 h 撹拌した。H<sub>2</sub>O の添加後、水層をシクロヘキサン ( 2 x ) で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し ( M g S O<sub>4</sub> ) 、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  ( シクロヘキサン / E t O A c 9 9 7 : 3 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、1 . 2 4 g ( 6 9 % ) の表題の化合物を無色油として得た。

40

香りの説明 ( スメリングストリップ上で 2 4 時間後のドライダウン ) : フレッシュ、クリーン、アルデヒド性、樹脂。



## 【数 3 3】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.13-7.07 (m, 4 H), 5.50-5.44 (m, 1 H), 5.29-5.23 (m, 1 H), 3.42-3.29 (m, 2 H), 2.57-2.53 (m, 1 H), 2.32 (s, 3 H), 1.33-1.21 (m, 16 H), 0.98 (d, J = 6.8 Hz, 3 H), 0.91-0.87 (m, 3 H).

MS (EI): 286 (M<sup>+</sup>, 8), 159 (21), 131 (82), 118 (100), 105 (62), 91 (9), 83 (7), 69 (14), 55 (18), 41 (21).

## 【0093】

10

## 例 8 . 1 ~ 8 . 3

例 7 において記載した通りの一般的方法に従い、以下の化合物を調製した：

## 【0094】

## 8 . 1 : 1 - ( ( 6 E ) - ドデカ - 2 , 6 - ジエニル ) - 4 - メチルベンゼン

p - メチルフェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 2 . 9 0 g、6 . 2 9 mmol、1 . 0 当量 )、n - BuLi (ヘキサン中で 1 . 6 M、3 . 9 mL、6 . 2 9 mmol、1 . 0 当量) および ( E ) - デカ - 4 - エナール ( 1 . 4 5 g、9 . 4 3 mmol、1 . 5 当量) から出発して、無色油としての 0 . 9 2 g ( 5 7 % ) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン / EtOAc 997 : 3) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

20

香りの説明 (スメルングストリップ上で 2 4 時間後の 1 0 % DPG 溶液のドライダウン) : アルデヒド性、グリーン、シャープ、ウォーターリー。

## 【数 3 4】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.13-7.07 (m, 4 H), 5.60-5.40 (m, 4 H), 3.37 (d, J = 6.8 Hz, 1.7 H), 3.30 (d, J = 6.1 Hz, 0.3 H), 2.33 (s, 3 H), 2.25-1.98 (m, 6 H), 1.39-1.25 (m, 6 H), 0.92-0.88 (m, 3 H).

MS (EI): 256 (M<sup>+</sup>, 2), 241 (1), 185 (3), 145 (58), 129 (45), 118 (100), 105 (58), 91 (17), 79 (11), 69 (22), 55 (22), 41 (26).

30

## 【0095】

## 8 . 2 : 1 - tert - ブチル - 4 - ( 2 - メチル - 5 - p - トリルペンタ - 3 - エニル ) ベンゼン

p - メチルフェネチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 5 . 0 4 g、9 . 9 1 mmol、1 . 0 当量 )、n - BuLi (ヘキサン中で 1 . 6 M、6 . 2 mL、9 . 9 1 mmol、1 . 0 当量) および 3 - ( 4 - tert - ブチルフェニル ) - 2 - メチルプロパナール ( 3 . 0 4 g、1 4 . 9 mmol、1 . 5 当量) から出発して、明るい黄色油としての 1 . 2 6 g ( 4 2 % ) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン / EtOAc 997 : 3) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

40

## 【数 3 5】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.34-7.30 (m, 2 H), 7.15-7.11 (m, 2 H), 7.07 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 6.94 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 5.51-5.33 (m, 2 H), 3.31-3.13 (m, 2 H), 2.93-2.86 (m, 1 H), 2.62-2.55 (m, 2 H), 2.33 (s, 3 H), 1.36 (s, 9 H), 1.06 (d, J = 6.7 Hz, 3 H).

MS (EI): 306 (M<sup>+</sup>, 16), 291 (2), 249 (2), 201 (11), 159 (95), 147 (100), 131 (36), 117 (44), 105 (50), 91 (28), 77 (9), 57 (55), 41 (13).

## 【0096】

50

### 8 . 3 : 5 - ( 3 - p - トリルプロパ - 1 - エニル ) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール

1 - ( 2 - ヨードエチル ) - 4 - メチルベンゼンおよび  $\text{PPh}_3$  から合成された p - メチルフェネチルトリフェニルホスホニウムヨージド ( 2 . 5 4 g、5 . 0 0 mmol、1 . 0 当量 )、n - BuLi ( ヘキサン中で 1 . 6 M、3 . 1 mL、5 . 0 0 mmol、1 . 0 当量 ) およびベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール - 5 - カルバルデヒド ( 0 . 9 8 g、6 . 5 0 mmol、1 . 3 当量 ) から出発して、明るい黄色油としての 0 . 5 0 g ( 4 0 % ) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  ( シクロヘキサン / EtOAc 997 : 3 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数 3 6】

10

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.14-7.11 (m, 4 H), 6.91-6.73 (m, 3 H), 6.48 (dt,  $J = 11.5$ , 1.6 Hz, 0.3 H), 6.37 (d,  $J = 15.7$  Hz, 0.7 H), 6.18 (dt,  $J = 15.7$ , 6.8 Hz, 0.7 H), 5.96 (s, 0.6 H), 5.94 (s, 1.4 H), 5.77 (dt,  $J = 11.4$ , 7.6 Hz, 0.3 H), 3.63 (dd,  $J = 7.5$ , 1.6 Hz, 0.6 H), 3.49 (dd,  $J = 6.9$ , 1.1 Hz, 1.4 H), 2.34 (s, 3 H).

MS (EI): 252 ( $\text{M}^+$ , 100), 237 (31), 222 (20), 207 (35), 193 (12), 179 (38), 165 (12), 152 (11), 135 (13), 129 (14), 115 (27), 103 (20), 89 (18), 77 (26), 63 (12), 51 (12).

【0097】

20

### 例 9 : 2 - ( 4 - メチルトリデカ - 2 - エニル ) ナフタレン

THF ( 1 4 mL ) 中で、2 - ( 2 - ブロモエチル ) - 2 - ナフタレンおよび  $\text{PPh}_3$  から合成されたナフタレンエチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 3 . 3 6 g、6 . 7 6 mmol、1 . 0 当量 ) の溶液を、0 まで冷却した。n - BuLi ( ヘキサン中で 1 . 6 M、4 . 2 mL、6 . 7 6 mmol、1 . 0 当量 ) を 0 で添加した後、赤褐色懸濁液を 6 5 で 1 h 撪拌した。混合物を 0 まで再冷却し、THF ( 5 mL ) 中の 2 - メチルウンデカナール ( 1 . 8 7 g、1 0 . 1 mmol、1 . 5 当量 ) を添加し、混合物を 6 5 で 1 6 h 撪拌した。H<sub>2</sub>O の添加後、水層をシクロヘキサン ( 2 x ) で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し (  $\text{MgSO}_4$  )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  ( シクロヘキサン ) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、0 . 3 1 g ( 1 4 % ) の表題の化合物を明るい黄色油として得た。

30

【数 3 7】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.84-7.35 (m, 7 H), 7.37-7.35 (m, 1 H), 5.63-5.57 (m, 1 H), 5.39-5.33 (m, 1 H), 3.64-3.51 (m, 2 H), 2.68-2.60 (m, 1 H), 1.39-1.25 (m, 16 H), 1.04 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3 H), 0.91 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H).

MS (EI): 322 ( $\text{M}^+$ , 26), 196 (2), 179 (18), 167 (73), 154 (100), 141 (90), 128 (50), 115 (14), 95 (11), 82 (17), 69 (12), 55 (20), 43 (22).

40

【0098】

### 例 1 0 : ( 3 - メチルドデカ - 1 - エニル ) ベンゼン

THF ( 1 4 mL ) 中のベンジルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 3 . 2 0 g、7 . 3 8 mmol、1 . 0 当量 ) の懸濁液を、0 まで冷却した。n - BuLi ( ヘキサン中で 1 . 6 M、4 . 6 mL、7 . 3 8 mmol、1 . 0 当量 ) を 0 で添加した後、赤色懸濁液を 6 5 で 1 h 撪拌した。混合物を 0 まで再冷却し、THF ( 5 mL ) 中の 2 - メチルウンデカナール ( 2 . 0 4 g、1 1 . 1 mmol、1 . 5 当量 ) を添加し、混合物を 6 5 で 1 8 h 撪拌した。H<sub>2</sub>O の添加後、水層をシクロヘキサン ( 2 x ) で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し (  $\text{MgSO}_4$  )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  ( シクロヘキサン ) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し

50

、 1 . 4 5 g ( 7 6 % ) の表題の化合物を無色油として得た。

【数 3 8】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.37-7.17 (m, 5 H), 6.39-6.32 (m, 1 H), 6.10 (dd,  $J = 15.9$ , 7.8 Hz, 0.7 H), 6.10 (dd,  $J = 11.6$ , 10.4 Hz, 0.3 H), 2.79-2.69 (m, 0.3 H), 2.34-2.24 (m, 0.7 H), 1.41-1.23 (m, 16 H), 1.08 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2.1 H), 1.04 (d,  $J = 6.6$  Hz, 0.9 H), 0.89 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H).

MS (EI): 258 ( $\text{M}^+$ , 7), 243 (1), 131 (100), 115 (8), 104 (26), 91 (26), 55 (4), 41 (8).

10

【 0 0 9 9 】

例 1 1 : 4 - ( 3 - メチル - 4 - フェニルブタ - 3 - エニル ) フェノール

THF ( 3 5 m L ) 中のベンジルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 1 0 . 9 g 、 2 5 . 1 m m o l 、 1 . 2 当量 ) の懸濁液に、カリウム - t - アミラート ( potassium-t-amylat ) ( トルエン中で 1 . 7 M 、 2 0 m L 、 3 4 . 0 m m o l 、 1 . 7 当量 ) を、 2 5 で添加した。THF ( 5 m L ) 中の 4 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) ブタン - 2 - オン ( 3 . 3 g 、 2 0 . 1 m m o l 、 1 . 0 当量 ) を、赤色懸濁液に添加し、混合物を 7 0 で 3 0 分間撹拌した。2 5 での 2 0 % AcOH - 水溶液の添加後、水層をヘキサン ( 5 0 m L ) で希釈した。有機相を、 $\text{H}_2\text{O}$  (  $2 \times 3 0 \text{ m L}$  ) および MeOH /  $\text{H}_2\text{O}$  ( 8 : 2 、  $2 \times 2 0 \text{ m L}$  ) で洗浄し、濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  上のフラッシュクロマトグラフ

20

【数 3 9】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.31-7.25 (m, 2 H), 7.20-7.11 (m, 3 H), 7.07-7.04 (m, 1.2 H), 7.00-6.97 (m, 0.8 H), 6.75-6.68 (m, 2 H), 6.31 (s, 0.4 H), 6.23 (s, 0.6 H), 5.09 (s, 1 H), 2.76-2.69 (m, 2 H), 2.49-2.45 (m, 0.8 H), 2.43-2.39 (m, 1.2 H), 1.91 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1.2 H), 1.87 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1.8 H).

MS (EI): 238 ( $\text{M}^+$ , 9), 131 (23), 115 (11), 107 (100), 91 (17), 77 (13).

30

【 0 1 0 0 】

例 1 2 : 2 - エトキシ - 4 - ( 4 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 2 - メチルブタ - 1 - エニル ) フェノール

a) EtOH ( 5 0 m L ) 中の 4 - ( tert - ブチルジメチルシリルオキシ ) - 3 - エトキシベンズアルデヒド ( 1 2 . 7 g 、 4 5 . 4 m m o l 、 1 . 0 当量 ) の溶液に、 $\text{NaBH}_4$  ( 8 6 8 m g 、 2 2 . 7 m m o l 、 0 . 5 当量 ) を 0 で添加し、混合物を 0 で 2 h 撹拌した。飽和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液をゆっくりと添加した後、水層を EtOAc (  $2 \times$  ) で抽出した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し (  $\text{MgSO}_4$  ) 、ろ過し、ろ過物を濃縮して、1 2 . 6 g ( 9 8 % ) の ( 4 - ( tert - ブチルジメチルシリルオキシ ) - 3 - エトキシフェニル ) メタノールを明るい黄色油として得た。

40

【 0 1 0 1 】

b)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( 4 5 m L ) 中の ( 4 - ( tert - ブチルジメチルシリルオキシ ) - 3 - エトキシフェニル ) メタノール ( 1 2 . 5 g 、 4 4 . 4 m m o l 、 1 . 0 当量 ) の溶液に、 $\text{PBr}_3$  ( 5 . 0 m L 、 5 3 . 2 m m o l 、 1 . 2 当量 ) を、0 で添加し、混合物を 0 で 3 0 分間撹拌した。飽和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液をゆっくりと添加した後、水層を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (  $2 \times$  ) で抽出した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し (  $\text{MgSO}_4$  ) 、ろ過し、ろ過物を濃縮して、1 4 . 5 g ( 9 4 % ) の ( 4 - ( プロモメチル ) - 2 - エトキシフェノキシ ) ( tert - ブチル ) ジメチルシランを明るい黄色油として得た。

c) トルエン ( 8 4 m L ) 中の ( 4 - ( プロモメチル ) - 2 - エトキシフェノキシ ) ( t

50

tert - ブチル) ジメチルシラン ( 14 . 5 g、41 . 8 mmol、1 . 0 当量 ) の溶液に、PPh<sub>3</sub> ( 11 . 0 g、41 . 8 mmol、1 . 0 当量 ) を添加した。混合物を 25 で 20 h 攪拌し、濃縮して、25 . 1 g ( 99 % ) の ( 4 - ( tert - ブチルジメチルシリルオキシ ) - 3 - エトキシフェニル ) メチルトリフェニルホスホニウムブロミドを白色固体として得た。

#### 【 0102 】

d) THF ( 90 mL ) 中の ( 4 - ( tert - ブチルジメチルシリルオキシ ) - 3 - エトキシフェニル ) メチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 28 . 7 g、41 . 6 mmol、1 . 0 当量 ) を、0 まで冷却した。n - BuLi ( ヘキサン中で 1 . 6 M、26 mL、41 . 6 mmol、1 . 0 当量 ) を 0 で添加した後、赤色懸濁液を 0 で 15 分間攪拌した。THF ( 30 mL ) 中の 4 - ( 4 - ( tert - ブチルジメチルシリルオキシ ) フェニル ) ブタン - 2 - オン ( 12 . 9 g、41 . 6 mmol、1 . 0 当量 ) を添加し、混合物を 0 70 で 16 h 攪拌した。25 での H<sub>2</sub>O の添加後、水層をヘキサン ( 2 x ) で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し ( MgSO<sub>4</sub> )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、SiO<sub>2</sub> ( シクロヘキサン / EtOAc 98 : 2 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、tert - ブチル ( 4 - ( 4 - ( 4 - ( tert - ブチルジメチルシリル ) オキシ ) - 3 - エトキシフェニル ) - 3 - メチルブタ - 3 - エン - 1 - イル ) フェノキシ ) ジメチルシランを無色油として得た。

#### 【 0103 】

e) tert - ブチル ( 4 - ( 4 - ( 4 - ( tert - ブチルジメチルシリル ) オキシ ) - 3 - エトキシフェニル ) - 3 - メチルブタ - 3 - エン - 1 - イル ) フェノキシ ) ジメチルシランを、THF ( 30 mL ) 中に溶解し、n - Bu<sub>4</sub>NF ( 30 mL、30 . 0 mmol、0 . 7 当量、THF 中で 1 . 0 M ) を添加し、混合物を 25 で 1 h 攪拌した。H<sub>2</sub>O の添加後、水層を MTBE ( 2 x ) で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し ( MgSO<sub>4</sub> )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、SiO<sub>2</sub> ( シクロヘキサン / EtOAc 9 : 1 4 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、5 . 87 g ( 2 ステップで 48 % ) の表題の化合物を明るい黄色油として得た。香りの説明 ( スメリングストリップ上で 24 時間後の 10 % DPG 溶液のドライダウン ) : スイート、ラズベリー、バニリン、プルーミー ( plummy ) 。

#### 【 数 40 】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.10-7.07 (m, 1.12 H), 7.04-7.00 (m, 0.88 H), 6.88 (d, J = 8.1 Hz, 0.56 H), 6.85 (d, J = 8.1 Hz, 0.44 H), 6.79-6.61 (m, 4 H), 6.24 (s, 0.44 H), 6.17 (s, 0.56 H), 5.64 (s, 0.56 H), 5.63 (s, 0.44 H), 4.82 (d, J = 2.0 Hz, 1 H), 4.11 (q, J = 7.0 Hz, 1.12 H), 4.02 (q, J = 7.0 Hz, 0.88 H), 2.77-2.71 (m, 2 H), 2.52-2.48 (m, 0.88 H), 2.43-2.39 (m, 1.12 H), 1.91 (d, J = 1.4 Hz, 1.32 H), 1.89 (d, J = 1.3 Hz, 1.68 H), 1.45 (t, J = 7.0 Hz, 1.68 H), 1.41 (t, J = 7.0 Hz, 1.32 H).

MS (EI): 298 (M<sup>+</sup>, 10), 191 (16), 163 (3), 145 (100), 117 (14), 107 (26), 91 (8), 77 (11).

#### 【 0104 】

例 13 : 2 - エトキシ - 4 - ( 4 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ペンタ - 1 - エニル ) フェノール

THF ( 8 mL ) 中の ( 4 - ( tert - ブチルジメチルシリルオキシ ) - 3 - エトキシフェニル ) メチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 1 . 15 g、1 . 89 mmol、1 . 0 当量 ) を、0 まで冷却した。n - BuLi ( ヘキサン中で 1 . 6 M、1 . 2 mL、1 . 89 mmol、1 . 0 当量 ) を 0 で添加した後、赤色溶液を 65 で 1 h 攪拌した。混合物を 0 まで再冷却し、THF ( 3 mL ) 中の 3 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ブタナール ( 541 mg、2 . 84 mmol、1 . 5 当量 ) を添加し、混合物を 65 で 18 h 攪拌した。H<sub>2</sub>O の添加後、水層をシクロヘキサン ( 2 x ) で抽出し、合わせ

10

20

30

40

50

た有機相をブラインで洗浄し、乾燥し ( $\text{MgSO}_4$ )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン/ $\text{EtOAc}$  98:2) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、 $\text{THF}$  (10 mL) 中に溶解した無色油として得た。 $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  ( $\text{THF}$  中で 1.0 M、2.3 mL、2.27 mmol、1.2 当量) を添加し、混合物を 25 で 1 h 撹拌した。 $\text{H}_2\text{O}$  の添加後、水層を  $\text{EtOAc}$  (2 x) で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し ( $\text{MgSO}_4$ )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン/ $\text{EtOAc}$  19:1 9:1) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、0.33 g (2 ステップで 54%) の表題の化合物を黄色油として得た。

【数 4 1】

10

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.27-7.21 (m, 1 H), 7.08-7.02 (m, 3 H), 6.89-6.74 (m, 3 H), 6.35-6.28 (m, 1 H), 5.98 (ddd,  $J = 15.7, 7.8, 6.6$  Hz, 0.6 H), 5.65 (s, 0.4 H), 5.63 (s, 0.6 H), 5.52 (dt,  $J = 11.8, 7.1$  Hz, 0.4 H), 4.16-4.05 (m, 2H), 2.93-2.80 (m, 2 H), 2.64-2.35 (m, 2 H), 1.46-1.42 (m, 3 H), 1.31-1.24 (m, 9 H).

MS (EI): 324 ( $\text{M}^+$ , 6), 177 (36), 147 (11), 131 (100), 117 (5), 103 (23), 91 (10), 77 (6), 43 (12).

【0 1 0 5】

20

例 1 4 . 1 ~ 1 4 . 2

例 1 3 において記載した通りの一般的方法に従い、以下の化合物を調製した：

【0 1 0 6】

1 4 . 1 : 2 - エトキシ - 4 - ( 3 - メチルドデカ - 1 - エニル ) フェノール

( 4 - ( tert - ブチルジメチルシリルオキシ ) - 3 - エトキシフェニル ) メチルトリフェニルホスホニウムプロミド ( 2 . 1 4 g、3 . 5 2 mmol、1 . 0 当量 )、 $n\text{-BuLi}$  (ヘキサン中で 1 . 6 M、2 . 2 mL、3 . 5 2 mmol、1 . 0 当量) および 2 - メチルウンデカナール ( 0 . 9 7 g、5 . 2 8 mmol、1 . 5 当量 ) から出発して、 $\text{THF}$  中に溶解された無色油を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン/ $\text{EtOAc}$  97:3) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。 $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  ( $\text{THF}$  中で 1 . 0 M、3 . 0 mL、2 . 9 7 mmol、1 . 2 当量) でのその溶液の処理後、明るい黄色油としての 0 . 6 3 g ( 2 ステップで 5 6 % ) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン/ $\text{EtOAc}$  98:2 9:1) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

30

【数 4 2】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 6.88-6.77 (m, 3 H), 6.28-6.22 (m, 1 H), 5.91 (dd,  $J = 15.8, 8.0$  Hz, 0.7 H), 5.61 (s, 0.3 H), 5.61 (s, 0.7 H), 5.33 (dd,  $J = 11.6, 10.4$  Hz, 0.3 H), 4.16-4.08 (m, 2 H), 2.77-2.69 (m, 0.3 H), 2.28-2.19 (m, 0.7 H), 1.47-1.43 (m, 3 H), 1.36-1.23 (m, 16 H), 1.06 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2.1 H), 1.03 (d,  $J = 6.8$  Hz, 0.9 H), 0.90-0.86 (m, 3 H).

40

MS (EI): 318 ( $\text{M}^+$ , 22), 303 (2), 191 (69), 164 (6), 145 (100), 117 (18), 91 (9), 77 (5), 55 (12), 43 (21).

【0 1 0 7】

1 4 . 2 : 2 - エトキシ - 4 - ( ( 2 - ( 2 - ( 4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エニル ) プロピル ) シクロペンチリデン ) メチル ) - フェノール )

( 4 - ( tert - ブチルジメチルシリルオキシ ) - 3 - エトキシフェニル ) メチルトリフェニルホスホニウムプロミド ( 2 . 3 0 g、3 . 7 9 mmol、1 . 0 当量 )、 $n\text{-BuLi}$  (ヘキサン中で 1 . 6 M、2 . 4 mL、3 . 7 9 mmol、1 . 0 当量) および

50

2 - ( 2 - ( 4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エニル ) プロピル ) シクロペンタノン ( 1 . 17 g、5 . 30 mmol、1 . 4 当量 ) から出発して、THF 中に溶解された明るい黄色油を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン / EtOAc 99 : 1) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。n - Bu<sub>4</sub>NF (THF 中で 1 . 0 M、2 . 5 mL、2 . 46 mmol、1 . 2 当量) でのその溶液の処理後、黄色粘性油としての 0 . 19 g ( 2 ステップで 14 % ) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン / EtOAc 97 : 3 9 : 1) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

【数 4 3】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 6.89-6.79 (m, 3 H), 6.22-6.15 (m, 1 H), 5.58 (s, 1 H), 5.39-5.33 (m, 1 H), 4.15-4.06 (m, 2 H), 2.60-2.54 (m, 2 H), 2.00-1.14 (m, 21 H), 0.93-0.86 (m, 3 H).

MS (EI): 354 (M<sup>+</sup>, 100), 257 (25), 229 (10), 217 (35), 171 (45), 151 (24), 121 (18).

【 0 1 0 8 】

例 1 5 : 2 - ( 5 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ヘキサ - 2 - エン - 2 - イル ) ナフタレン

THF ( 16 mL ) 中の 1 - ( 2 - ナフチル ) エチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 2 . 30 g、4 . 62 mmol、1 . 0 当量 ) の溶液を、0 °C まで冷却した。n - BuLi (ヘキサン中で 1 . 6 M、2 . 9 mL、4 . 62 mmol、1 . 0 当量) を 0 °C で添加した後、赤褐色懸濁液を 0 °C で 15 分間撹拌した。THF ( 2 mL ) 中の 3 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ブタナール ( 1 . 32 g、6 . 94 mmol、1 . 5 当量) を添加し、混合物を 0 °C で 18 h 撹拌した。H<sub>2</sub>O の添加後、水層をヘキサン ( 2 x ) で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し ( MgSO<sub>4</sub> )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン / EtOAc 997 : 3 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、0 . 57 g ( 38 % ) の表題の化合物を無色油として得た。

香りの説明 (スメリングストリップ上で 24 時間後の 10 % DPG 溶液のドライダウン) : フローラル、ウォーターリー、パウダリー。

【数 4 4】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.84-7.73 (m, 4 H), 7.54-7.40 (m, 3 H), 7.28-7.18 (m, 1 H), 7.13-6.93 (m, 3 H), 5.94-5.90 (m, 0.75 H), 5.54-5.50 (m, 0.25 H), 2.97-2.73 (m, 2 H), 2.57-2.52 (m, 1.5 H), 2.36-2.23 (m, 0.5 H), 2.09-2.07 (m, 3 H), 1.38-1.20 (m, 9 H).

MS (EI): 328 (M<sup>+</sup>, 6), 181 (100), 165 (27), 147 (19), 115 (5), 105 (9), 91 (6), 77 (2), 43 (10).

【 0 1 0 9 】

例 1 6 . 1 ~ 1 6 . 5

例 1 5 において記載した通りの一般的方法に従い、以下の化合物を調製した :

【 0 1 1 0 】

1 6 . 1 : 2 - ( ( 4 E , 8 Z ) - ウンデカ - 2 , 4 , 8 - トリエン - 2 - イル ) ナフタレン

( 1 - ( 2 - ナフチル ) エチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 2 . 40 g、4 . 83 mmol、1 . 0 当量 )、n - BuLi (ヘキサン中で 1 . 6 M、3 . 0 mL、4 . 83 mmol、1 . 0 当量) および ( 2 E , 6 Z ) - ノナ - 2 , 6 - ジエナール ( 1 . 00 g、7 . 24 mmol、1 . 5 当量) から出発して、混合物を 25 °C で 3 h 撹拌した後に、無色油としての 0 . 90 g ( 67 % ) の表題の化合物を、SiO<sub>2</sub> (シクロヘキサン

10

20

30

40

50

/ EtOAc 997:3) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。  
 香りの説明 (スメリングストリップ上で24時間後の10%DPG溶液のドライダウン)  
 : フローラル、グリーン、ウォーターリー、ファッティー、ダークティー、ミモザ。

【数45】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.85-7.78 (m, 4 H), 7.70-7.64 (m, 1 H), 7.50-7.39 (m, 2 H), 6.63-6.51 (m, 1.6 H), 6.22-6.15 (m, 0.4 H), 5.93-5.86 (m, 0.8 H), 5.76-5.69 (m, 0.2 H), 5.50-5.26 (m, 2 H), 2.31-2.20 (m, 6 H), 2.13-1.96 (m, 3 H), 1.00 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2.3 H), 0.93 (t,  $J = 7.5$  Hz, 0.7 H).

MS (EI): 276 ( $M^+$ , 25), 261 (1), 207 (100), 192 (57), 179 (45), 165 (40), 152 (13), 141 (11), 128 (8), 115 (9), 77 (9), 41 (18).

10

【0111】

16.2:2 - ((6E) - ドデカ - 2, 6 - ジエン - 2 - イル) ナフタレン

(1 - (2 - ナフチル) エチルトリフェニルホスホニウムブロミド (4.50 g, 9.05 mmol, 1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で1.6 M、5.7 mL、9.05 mmol, 1.0 当量) および (E) - デカ - 4 - エナール (2.09 g, 13.66 mmol, 1.5 当量) から出発して、混合物を25 で3h 攪拌した後に、明るい黄色油としての1.16 g (44%) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

20

香りの説明 (スメリングストリップ上で24時間後の10%DPG溶液のドライダウン)  
 : フローラル、オレンジ、花のような、パウダリー、アルデヒド性、シャープグリーン。

【数46】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.85-7.77 (m, 4 H), 7.64-7.58 (m, 1 H), 7.50-7.41 (m, 2 H), 5.99-5.95 (m, 0.6 H), 5.58-5.31 (m, 2.4 H), 2.37-1.95 (m, 9 H), 1.42-1.21 (m, 6 H), 0.91-0.87 (m, 3 H).

MS (EI): 292 ( $M^+$ , 5), 181 (100), 165 (28), 153 (5), 141 (5), 128 (2), 115 (2), 41 (5).

30

【0112】

16.3:2 - (4 - メチルトリデカ - 2 - エン - 2 - イル) ナフタレン

(1 - (2 - ナフチル) エチルトリフェニルホスホニウムブロミド (6.40 g, 12.9 mmol, 1.0 当量)、n-BuLi (ヘキサン中で1.6 M、8.0 mL、12.9 mmol, 1.0 当量) および 2 - メチルウンデカナール (3.56 g, 19.3 mmol, 1.5 当量) から出発して、混合物を25 で3h 攪拌した後に、無色油としての0.94 g (23%) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

香りの説明 (スメリングストリップ上で24時間後の10%DPG溶液のドライダウン)  
 : フローラル、オレンジフラワー、ソフト、アルデヒド性。

40

## 【数 4 7】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.84-7.77 (m, 4 H), 7.64-7.60 (m, 1 H), 7.50-7.40 (m, 2 H), 5.73 (dd,  $J = 9.5, 1.4$  Hz, 0.75 H), 5.29 (dd,  $J = 10.2, 1.4$  Hz, 0.25 H), 2.65-2.55 (m, 0.75 H), 2.27-2.22 (m, 0.25 H), 2.16 (d,  $J = 1.3$  Hz, 2.25 H), 2.10 (d,  $J = 1.5$  Hz, 0.75 H), 1.41-1.20 (m, 16 H), 1.07 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2.25 H), 0.95 (d,  $J = 6.6$  Hz, 0.75 H), 0.91-0.88 (m, 3 H).

MS (EI): 322 ( $\text{M}^+$ , 13), 307 (3), 195 (100), 179 (14), 165 (24), 155 (13), 141 (9), 128 (4), 115 (2), 43 (8).

10

## 【0 1 1 3】

16 . 4 : 2 - ( 5 , 7 , 7 - トリメチルオクタ - 2 - エン - 2 - イル ) ナフタレン

( 1 - ( 2 - ナフチル ) エチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 2 . 80 g、5 . 63 mmol、1 . 0 当量 )、 $n$ -BuLi (ヘキサン中で 1 . 6 M、3 . 5 mL、5 . 63 mmol、1 . 0 当量) および 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサナール ( 1 . 20 g、8 . 44 mmol、1 . 5 当量) から出発して、混合物を 25 で 3 h 撹拌した後に、無色油としての 0 . 73 g ( 46 % ) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (シクロヘキサン / EtOAc 997 : 3) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に得た。

香りの説明 (スメリングストリップ上で 24 時間後の 10 % DPG 溶液のドライダウン) : フローラル、オレンジ、花のような、わずかにスイート、薬っぽい (medicinal)。

20

## 【数 4 8】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.84-7.78 (m, 4 H), 7.63-7.60 (m, 1 H), 7.48-7.41 (m, 2 H), 6.01-5.96 (m, 0.75 H), 5.60-5.55 (m, 0.25 H), 2.30-1.86 (m, 5 H), 1.78-1.55 (m, 1 H), 1.40-1.35 (m, 1 H), 1.18-1.13 (m, 1 H), 1.03 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2.25 H), 0.95 (s, 6.7 H), 0.89 (d,  $J = 6.6$  Hz, 0.75 H), 0.85 (s, 2.3 H).

MS (EI): 280 ( $\text{M}^+$ , 13), 265 (1), 181 (100), 165 (26), 155 (8), 141 (3), 128 (3), 115 (3), 57 (14), 41 (8).

30

## 【0 1 1 4】

16 . 5 : 2 - [ ( 1 1 E ) - トリデカ - 2 , 1 1 - ジエン - 2 - イル ] ナフタレン

THF ( 400 mL ) 中の ( 1 - ( 2 - ナフチル ) エチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 49 . 7 g、100 mmol、1 . 0 当量 )、THF ( 100 mL ) 中の  $\text{K}^t\text{BuO}$  ( 110 mL、110 mmol、1 . 1 当量、THF 中で 1 M ) および ( E ) - ウンデカ - 9 - エナール ( 16 . 8 g、120 mmol、1 . 2 当量) から出発して、16 . 6 g ( 53 % ) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  (ヘキサン) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に、明るい黄色油として得た。

香りの説明 (スメリングストリップ上で 24 時間後の 10 % DPG 溶液のドライダウン) : ソフトアルデヒド性メタリック、フローラル。

40



## 【数 4 9】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.86 - 7.79 (m, 4 H), 7.66 - 7.61 (m, 1 H), 7.50 - 7.42 (m, 2 H), 5.99 (ddd,  $J = 1.0, 7.2, 7.2$  Hz, 0.7 H), 5.58 (ddd,  $J = 1.2, 7.4, 7.4$  Hz, 0.3 H), 5.51 - 5.38 (m, 2 H), 2.32 - 2.26 (m, 2 H), 2.18 - 2.15 (m, 3 H), 2.11 - 1.93 (m, 3 H), 1.69 - 1.61 (m, 2 H), 1.56 - 1.25 (m, 10 H).

MS (EI): 306 ( $\text{M}^+$ , 21), 291 (1), 181 (100), 168 (59), 155 (30), 141 (20), 128 (10), 115 (5), 55 (17), 41 (12).

10

## 【0 1 1 5】

例 1 7 : 4 - ( 4 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ペンタ - 1 - エニル ) - 1 , 2 - ジメトキシベンゼン

THF ( 10 mL ) 中の ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル ) メチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 4 . 93 g、10 . 0 mmol、1 . 0 当量 ) の溶液を、0 °C まで冷却した。n - BuLi ( ヘキサン中で 1 . 6 M、6 . 3 mL、10 . 0 mmol、1 . 0 当量 ) を 0 °C で添加した後、赤褐色懸濁液を 0 °C で 20 分間撹拌した。THF ( 11 mL ) 中の 3 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ブタナール ( 2 . 09 g、11 . 0 mmol、1 . 1 当量 ) を添加し、混合物を 0 °C から 25 °C で 16 h 撹拌した。25 °C での  $\text{H}_2\text{O}$  の添加後、水層をヘキサン ( 2 x ) で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し (  $\text{MgSO}_4$  )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  ( ヘキサン / EtOAc 99 : 1 4 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、2 . 67 g ( 82 % ) の表題の化合物を無色油として得た。

20

## 【数 5 0】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.30-7.24 (m, 1 H), 7.12-7.05 (m, 3 H), 6.91-6.81 (m, 3 H), 6.42-6.34 (m, 1 H), 6.10-6.02 (m, 0.5 H), 5.59 (td,  $J = 11.6, 7.1$  Hz, 0.5 H), 3.91-3.89 (m, 6 H), 2.97-2.86 (m, 2 H), 2.68 (dt,  $J = 7.2, 1.8$  Hz, 1 H), 2.60-2.53 (m, 0.5 H), 2.48-2.41 (m, 0.5 H), 1.36-1.27 (m, 9 H).

MS (EI): 324 ( $\text{M}^+$ , 6), 177 (100), 147 (9), 131 (7), 115 (5), 103 (5), 91 (8), 77 (3), 43 (7).

30

## 【0 1 1 6】

例 1 8 . 1 : 5 - ( 4 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ペンタ - 1 - エニル ) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール

THF ( 20 mL ) 中の ( ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール - 5 - イルメチル ) トリフェニルホスホニウムブロミド ( 4 . 77 g、10 . 0 mmol、1 . 0 当量 ) の溶液を、0 °C まで冷却した。n - BuLi ( ヘキサン中で 1 . 6 M、6 . 3 mL、10 . 0 mmol、1 . 0 当量 ) を 0 °C で添加した後、暗赤色懸濁液を 0 °C で 10 分間撹拌した。THF ( 10 mL ) 中の 3 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ブタナール ( 1 . 90 g、10 . 0 mmol、1 . 0 当量 ) を添加し、混合物を 0 °C から 25 °C で 16 h 撹拌した。25 °C での  $\text{H}_2\text{O}$  の添加後、水層をヘキサンおよび MTBE で抽出し、合わせた有機相を乾燥し (  $\text{MgSO}_4$  )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  ( ヘキサン / EtOAc 4 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、2 . 35 g ( 75 % ) の表題の化合物を黄色油として得た。

40

## 【数 5 1】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.29-7.24 (m, 1 H), 7.11-7.04 (m, 3 H), 6.88 (br. s, 0.6 H), 6.81-6.72 (m, 2.4 H), 6.36-6.30 (m, 1 H), 6.04-5.98 (m, 0.6 H), 5.97 (s, 0.8 H), 5.94 (s, 1.2 H), 5.55 (td,  $J = 11.7, 7.0$  Hz, 0.4 H), 2.96-2.84 (m, 2 H), 2.65-2.38 (m, 2 H), 1.34-1.27 (m, 9 H).

MS (EI): 308 ( $\text{M}^+$ , 13), 161 (88), 147 (28), 131 (100), 117 (6), 103 (45), 91 (11), 77 (16), 43 (16).

10

## 【0 1 1 7】

18 . 2 : 5 - ( 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 3 - メチルブタ - 1 - エニル ) ベンゾ  
[ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール

カリウム *t* - ペンチラート (potassium *t*-pentylat) (トルエン中で 1 . 7 M、6 . 5 mL、11 . 0 mmol、1 . 1 当量) を、THF (20 mL) 中の (ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール - 5 - イルメチル) トリフェニルホスホニウムブロミド (4 . 77 g、10 . 0 mmol、1 . 0 当量) の溶液に、25 で添加した。暗赤色懸濁液を 25 で 15 分間攪拌した後、THF (10 mL) 中の 3 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 2 - メチルプロパナール (1 . 78 g、10 . 0 mmol、1 . 0 当量) を添加し、混合物を 70 で 1 . 5 h 攪拌した。25 での 20 % AcOH 水溶液 (10 mL) の添加後、水層を MTBE で抽出し、合わせた有機相を乾燥し ( $\text{MgSO}_4$ )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  (ヘキサン / EtOAc 19 : 1) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、2 . 20 g (74 %) の表題の化合物を黄色油として得た。

20

## 【数 5 2】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.13-7.05 (m, 2 H), 6.91- 6.60 (m, 5 H), 6.30-6.23 (m, 1 H), 6.03 (dd,  $J = 15.8, 7.0$  Hz, 0.8 H), 5.95 (s, 0.4 H), 5.94 (s, 1.6 H), 5.43 (dd,  $J = 11.6, 10.4$  Hz, 0.2 H), 3.81 (s, 2.3 H), 3.80 (s, 0.7 H), 3.05-2.97 (m, 0.2 H), 2.78-2.53 (m, 2.8 H), 1.09 (d,  $J = 6.3$  Hz, 2.3 H), 1.05 (d,  $J = 6.6$  Hz, 0.7 H).

MS (EI): 296 ( $\text{M}^+$ , 9), 175 (90), 145 (100), 121 (23), 115 (51), 91 (14), 77 (11).

30

## 【0 1 1 8】

18 . 3 : 5 - ( 4 - ( 4 - *tert* - ブチルフェニル ) - 3 - メチルブタ - 1 - エニル ) ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール

カリウム *t* - ペンチラート (THF 中で 1 M、11 mL、11 . 0 mmol、1 . 1 当量) を、THF (20 mL) 中の (ベンゾ [ d ] [ 1 , 3 ] ジオキソール - 5 - イルメチル) トリフェニルホスホニウムブロミド (4 . 77 g、10 . 0 mmol、1 . 0 当量) の溶液に、25 で添加した。暗赤色懸濁液を 25 で 15 分間攪拌した後、THF (10 mL) 中の 3 - ( *tert* - ブチルフェニル ) - 2 - メチルプロパナール (2 . 04 g、10 . 0 mmol、1 . 0 当量) を添加し、混合物を 70 で 1 . 5 h 攪拌した。25 での 20 % AcOH 水溶液 (10 mL) の添加後、水層をヘキサンで抽出し、合わせた有機相を乾燥し ( $\text{MgSO}_4$ )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  (ヘキサン / EtOAc 19 : 1) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、2 . 83 g (88 %) の表題の化合物を黄色油として得た。

40

## 【数 5 3】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.29-7.24 (m, 2 H), 7.09-7.02 (m, 2 H), 6.86- 6.48 (m, 3 H), 6.24-6.20 (m, 1 H), 6.01 (dd,  $J = 15.9, 7.1$  Hz, 0.8 H), 5.89 (s, 2 H), 5.39 (dd,  $J = 11.5, 10.4$  Hz, 0.2 H), 2.99-2.91 (m, 0.2 H), 2.75-2.49 (m, 2.8 H), 1.30-1.26 (m, 9 H), 1.04 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2.3 H), 1.00 (d,  $J = 6.6$  Hz, 0.7 H).

MS (EI): 322 ( $M^+$ , 5), 175 (100), 145 (97), 127 (6), 117 (34), 91 (13).

## 【0 1 1 9】

10

例 1 9 : 1 - ( t e r t - ブチル ) - 4 - [ 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 2 - メチル  
ブタ - 3 - エン - 1 - イル ] ベンゼン

T H F ( 1 0 m L ) 中の ( 4 - メトキシフェニル ) メチルトリフェニルホスホニウムブ  
ロミド ( 2 . 4 0 g , 5 . 1 8 m m o l , 1 . 0 当量 ) を、0 まで冷却した。n - B u  
L i ( ヘキサン中で 1 . 6 M 、 3 . 2 m L 、 5 . 1 8 m m o l 、 1 . 0 当量 ) を、0 で  
添加した後、懸濁液を 0 で 1 5 分間攪拌した。T H F ( 4 m L ) 中の 3 - ( 4 - t e r  
t - ブチルフェニル ) - 2 - メチルプロパナール ( 1 . 5 9 g , 7 . 7 7 m m o l , 1 .  
5 当量 ) を添加し、混合物を、0 2 5 で 1 2 h 攪拌した。2 5 での  $\text{H}_2\text{O}$  の添加  
後、水層をシクロヘキサンで抽出し、合わせた有機相を乾燥し (  $\text{MgSO}_4$  ) 、ろ過し、  
ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  ( シクロヘキサン / E t O A c 9 9 5 : 5 ) 上の  
フラッシュクロマトグラフィーにより精製し、1 . 3 3 g ( 8 3 % ) の表題の化合物を無  
色油として得た。

20

## 【数 5 4】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.32 - 7.28 (m, 3 H), 7.14 - 7.03 (m, 3 H), 6.87 - 6.81 (m, 2  
H), 6.32 - 6.28 (m, 1 H), 6.09 (dd,  $J = 15.9, 7.1$  Hz, 0.6 H), 5.45 (dd,  $J = 11.4, 10.4$  Hz,  
0.4 H), 3.82 (s, 3 H), 3.06 - 2.98 (m, 0.4 H), 2.80 - 2.54 (m, 2.6 H), 1.33 (s, 5.4 H), 1.32  
(s, 3.6 H), 1.09 (d,  $J = 6.6$  Hz, 1.8 H), 1.04 (d,  $J = 6.6$  Hz, 1.2 H).

MS (EI): 308 ( $M^+$ , 2), 293 (1), 161 (100), 146 (5), 131 (5), 117 (8), 91 (8).

30

## 【0 1 2 0】

例 2 0 : 1 - [ ( 4 Z ) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル ] - 4 - メトキシベンゼン

例 1 9 において記載した通りの一般的方法に従い、c i s - 3 - ヘキセニルトリフェニ  
ルホスホニウムヨード ( 6 . 5 0 g , 1 3 . 8 m m o l , 1 . 0 当量 ) 、 n - B u L i  
( 9 . 5 m L 、 1 5 . 1 m m o l 、 1 . 0 当量、ヘキサン中で 1 . 6 M ) および 4 - メト  
キシベンズアルデヒド ( 2 . 2 5 g , 1 6 . 5 m m o l 、 1 . 2 当量 ) から出発して、2  
. 6 0 g ( 9 3 % ) の表題の化合物 ( 比 ( 1 E ) - 異性体 : ( 1 Z ) - 異性体 = 9 : 1  
) を、 $\text{SiO}_2$  ( シクロヘキサン / E t O A c 9 9 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラ  
フィーによる精製後に無色油として得た。

40

香りの説明 ( スメリングストリップ上で 2 4 時間後の 1 0 % D P G 溶液のドライダウン )  
: グリーンフローラルナチュラル、ミモザリンデンブロッサム。

## 【数 5 5】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.31 - 7.23 (m, 2 H), 6.90 - 6.83 (m, 2 H), 6.41 - 6.32 (m, 1 H), 6.07 (dd,  $J = 15.9, 6.6$  Hz, 0.9 H), 5.59 - 5.40 (m, 2.1 H), 3.81 (s, 3 H), 3.08 - 2.87 (m, 2 H), 2.15 - 2.03 (m, 2 H), 1.01 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2.7 H), 0.98 (t,  $J = 7.6$  Hz, 0.3 H).

MS (EI): 202 ( $\text{M}^+$ , 33), 173 (56), 158 (33), 134 (100), 128 (17), 121 (40), 115 (29), 103 (11), 91 (26), 77 (17), 65 (10), 51 (8), 39 (10).

## 【0 1 2 1】

10

例 2 1 : 1 - イソプロピル - 3 - [ 5 - ( 4 - メトキシフェニル ) ペンタ - 4 - エン - 2 - イル ] ベンゼン

カリウム *t* - ブチレート ( 17 . 1 mL、17 . 1 mmol、1 . 0 当量、THF 中で 1 M ) を、THF ( 17 mL ) 中の ( 4 - メトキシフェニル ) メチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 7 . 90 g、17 . 1 mmol、1 . 0 当量 ) の溶液に、25 で添加した。暗赤色懸濁液を 25 で 10 分間攪拌した後、THF ( 8 . 5 mL ) 中の 3 - ( 3 - イソプロピルフェニル ) ブタナール ( 3 . 24 g、17 . 1 mmol、1 . 0 当量 ) を添加し、混合物を 25 で 12 h 攪拌した。25 での 20 % AcOH 水溶液の添加後、水層をヘキサンで抽出した。合わせた有機相を MeOH /  $\text{H}_2\text{O}$  ( 4 : 1 ; 2 ~ 3 x ) で洗浄し、乾燥 (  $\text{MgSO}_4$  )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  ( シクロヘキサン / EtOAc 995 : 5 99 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、4 . 03 g ( 80 % ) の表題の化合物を明るい黄色油として得た。

20

香りの説明 ( スメリングストリップ上で 24 時間後の 10 % DPG 溶液のドライダウン ) : グリーン、フローラル、フロルヒドラル ( florhydral ) 様。

## 【数 5 6】

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.27 - 7.18 (m, 3 H), 7.09 - 7.03 (m, 3 H), 6.89 - 6.82 (m, 2 H), 6.38 - 6.32 (m, 1 H), 6.02 (ddd,  $J = 15.8, 8.0, 6.6$  Hz, 0.55 H), 5.54 (dt,  $J = 11.6, 7.1$  Hz, 0.45 H), 3.83 (s, 1.4 H), 3.81 (s, 1.6 H), 2.94 - 2.81 (m, 2 H), 2.64 - 2.37 (m, 2 H), 1.32 - 1.25 (m, 9 H).

30

MS (EI): 294 ( $\text{M}^+$ , 4), 147 (100), 131 (4), 115 (10), 105 (5), 91 (13), 77 (3), 43 (6).

## 【0 1 2 2】

例 2 2 . 1 ~ 2 2 . 2

例 2 1 において記載した通りの一般的方法に従い、以下の化合物を調製した :

## 【0 1 2 3】

2 2 . 1 : 1 - メトキシ - 4 - [ ( 5 E ) - ウンデカ - 1 , 5 - ジエン - 1 - イル ] ベンゼン

( 4 - メトキシフェニル ) メチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 14 . 0 g、30 . 2 mmol、1 . 0 当量 )、 $\text{KtBuO}$  ( 34 mL、34 . 0 mmol、1 . 1 当量、THF 中で 1 M ) および ( E ) - デカ - 4 - ナール ( 5 . 59 g、36 . 3 mmol、1 . 2 当量 ) から出発して、5 . 59 g ( 72 % ) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  ( シクロヘキサン / EtOAc 99 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に明るい黄色油として得た。

40

香りの説明 ( スメリングストリップ上で 24 時間後の 10 % DPG 溶液のドライダウン ) : グリーン、ファッティー、フローラル、( E ) - デカ - 4 - ナール様。

## 【数 5 7】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.30 - 7.22 (m, 2 H), 6.90 - 6.83 (m, 2 H), 6.38 - 6.33 (m, 1 H), 6.10 (dt,  $J = 15.8, 6.7$  Hz, 0.6 H), 5.58 (dt,  $J = 11.6, 7.1$  Hz, 0.4 H), 5.47 - 5.41 (m, 2 H), 3.82 (s, 1.2 H), 3.81 (s, 1.8 H), 2.40 (dq,  $J = 7.3, 1.8$  Hz, 0.8 H), 2.29 - 2.21 (m, 1.2 H), 2.18 - 2.12 (m, 2 H), 2.02 - 1.96 (m, 2 H), 1.40 - 1.25 (m, 6 H), 0.91 - 0.88 (m, 3 H).  
 MS (EI): 258 ( $\text{M}^+$ , 4), 147 (100), 132 (4), 115 (10), 103 (5), 91 (13), 78 (3), 41 (5).

## 【0 1 2 4】

2 2 . 2 : 1 - メトキシ - 4 - ( 3 - メチルドデカ - 1 - エン - 1 - イル ) ベンゼン

( 4 - メトキシフェニル ) メチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 6 . 0 0 g、1 3 . 0 mmol、1 . 0 当量 )、 $\text{K}^t\text{BuO}$  ( 1 4 mL、1 4 . 2 mmol、1 . 1 当量、THF 中で 1 M ) および 2 - メチルウンデカナール ( 2 . 8 6 g、1 5 . 5 mmol、1 . 2 当量 ) から出発して、1 . 9 8 g ( 5 3 % ) の表題の化合物を、 $\text{SiO}_2$  ( ヘキサン / EtOAc 9 9 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーによる精製後に無色油として得た。

香りの説明 ( スメリングストリップ上で 2 4 時間後の 1 0 % DPG 溶液のドライダウン ) : システ ( ciste )、インセンス、アルデヒド性 ( 2 - メチルウンデカナール様 ) 。

## 【数 5 8】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.32 - 7.29 (m, 2 H), 6.89 - 6.83 (m, 2 H), 6.32 - 6.27 (m, 1 H), 5.97 (dd,  $J = 15.9, 7.8$  Hz, 0.8 H), 5.36 (dd,  $J = 11.4, 10.4$  Hz, 0.2 H), 3.83 (s, 0.6 H), 3.82 (s, 2.4 H), 2.78 - 2.71 (m, 0.2 H), 2.32 - 2.21 (m, 0.8 H), 1.45 - 1.25 (m, 16 H), 1.08 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2.4 H), 1.05 (d,  $J = 6.8$  Hz, 0.6 H), 0.90 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H).  
 MS (EI): 288 ( $\text{M}^+$ , 9), 273 (1), 161 (100), 146 (5), 134 (6), 121 (14), 115 (4), 91 (6), 43 (5).

## 【0 1 2 5】

例 2 3 : 4 - [ 3 - メチル - 4 - ( m - トリル ) ブタ - 3 - エン - 1 - イル ] フェノール

THF ( 2 3 mL ) 中のカリウム *t* - ブチラート ( 4 5 mL、4 5 mmol、1 . 0 当量、THF 中で 1 M ) および 4 - [ 4 - ( *tert* - ブチルジメチルシリルオキシ ) フェニル ] ブタン - 2 - オン ( 1 2 . 5 g、4 5 mmol、1 . 0 当量 ) を、THF ( 4 5 mL ) 中の ( m - トリル ) メチルトリフェニルホスホニウムブロミド ( 2 0 . 1 g、4 5 mmol、1 . 0 当量 ) の溶液に、7 0 で同時に添加した。混合物を 7 0 で 1 6 h 撹拌した。2 5 での 2 0 % AcOH 水溶液の添加後、水層をヘキサンで抽出した。合わせた有機相を MeOH /  $\text{H}_2\text{O}$  ( 4 : 1 ; 2 ~ 3 x ) で洗浄し、乾燥し (  $\text{MgSO}_4$  )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  ( シクロヘキサン / EtOAc 9 9 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、*tert* - ブチル { 4 - [ 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 3 - メチルブタ - 3 - エン - 1 - イル ] フェノキシ } - ジメチルシランを明るい黄色油として得た。この化合物を THF ( 3 2 mL ) 中に溶解し、*n* -  $\text{Bu}_4\text{NF}$  ( 3 5 mL、3 5 mmol、0 . 8 当量、THF 中で 1 . 0 M ) を添加し、混合物を 2 5 で 1 h 撹拌した。 $\text{H}_2\text{O}$  の添加後、水層を MTBE ( 2 x ) で抽出し、合わせた有機相をブラインで洗浄し、乾燥し (  $\text{MgSO}_4$  )、ろ過し、ろ過物を濃縮した。残渣を、 $\text{SiO}_2$  ( ヘキサン / EtOAc 9 : 1 4 : 1 ) 上のフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、明るい黄色油として 7 . 4 0 g ( 2 ステップで 6 5 % ) の表題の化合物を得た。

香りの説明 ( スメリングストリップ上で 2 4 時間後の 1 0 % DPG 溶液のドライダウン ) : ラズベリー、フルーティー、フローラル。

## 【数 5 9】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.24 - 7.18 (m, 1 H), 7.12 - 6.94 (m, 5 H), 6.80 - 6.74 (m, 2 H), 6.31 (s, 0.4 H), 6.24 (s, 0.6 H), 4.67 (s, 0.6 H), 4.66 (s, 0.4 H), 2.80 - 2.74 (m, 2 H), 2.52 - 2.48 (m, 0.8 H), 2.46 - 2.42 (m, 1.2 H), 2.36 (s, 1.8 H), 2.34 (s, 1.2 H), 1.94 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1.2 H), 1.91 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1.8 H).

MS (EI): 252 ( $\text{M}^+$ , 15), 145 (57), 129 (14), 115 (13), 107 (100), 91 (6), 77 (14).

## 【0 1 2 6】

10

例 2 4 : 安定性試験

化合物の安定性を、標準消費者製品基材において測定した (LD = 液体洗剤基材、FS = 柔軟剤、SH = シャンプー)。したがって、式 (I) で表される化合物を含有する消費者製品を、室温で 1 日間保存し、次いで、37 で 3 ヶ月間まで保存した。サンプルを、1 日、1 ヶ月および 3 ヶ月後に採った。それらをアセトンで希釈し、サンプル中に残留した変化していない化合物 (すなわち、式 (I) で表される化合物の量) の量について、HPLC で分析し、mol % 回収として示した。結果を、以下の表 1 に示す。

## 【0 1 2 7】

表 1 : 液体洗剤、柔軟剤およびシャンプー基材中での保存安定性

【表 1】

化合物	基材	1 日	1 か月	3 か月
前駆体 例 2.2	LD	100	94	93
	FS	100	95	97
	SH	100	97	94
前駆体 例 3	LD	100	97	95
	SH	98	100	
前駆体 例 2.6	LD	100	98	98
	SH	100	97	97
前駆体 例 12	LD	76	77	72
前駆体 例 6.1	LD	88	89	87
	SH	85	86	85
前駆体 例 2.14	LD	99	98	93
	SH	100	100	93
前駆体 例 4.2	LD	100	96	98
	SH	100	89	89
前駆体 例 6.3	LD	100	100	97
	SH	100	94	90
前駆体 例 2.16	LD	100	95	92
	SH	96	94	88
前駆体 例 2.17	LD	100	96	96
	SH	97	97	91
前駆体 例 16.2	LD	--	100	100
	SH	--	88	86
前駆体 例 16.3	LD	--	99	100
	SH	--	97	95

【 0 1 2 8 】

例 2 5 : 液体洗剤における適用

非フレグランス強力液体洗剤基材 ( pH 8 . 4 ) に、0 . 1 % w t / w t の、式 ( I ) で表される化合物または対応する自由な状態のフレグランスである ( free fragrant ) アルデヒド / ケトン<sup>50</sup>のいずれかを添加し、嗅覚的に純粋である ( olfactively pure ava

10

20

30

40

50

ilable) ときに、対応するカルボニル化合物と一緒にした。この基材 (34 g) のサンプルを、標準フロントローディングヨーロッパ式洗濯機中で、5枚のコットンテータオル (乾燥重量各約200g、投入合計約1kg) 投入物を洗濯に使用した。洗濯サイクルを、40で行い、その後2回の冷リンスサイクルおよび1000rpmで高速回転を行った。洗濯したタオルを、T0 (湿潤、特に明記しない限り) でおよび室温での24hライン乾燥後に、フレグランス強度について、熟練した評価者のパネルによりブラインド評価した。強度を、以下の基準により示した: 0 (無臭)、1 (極めて弱い)、2 (弱い)、3 (中間)、4 (強い)、5 (極めて強い)。結果を、以下の表2に示す。

【0129】

表2: 自由な状態のフレグランスおよび該フレグランスを放出する前駆体のフレグランス強度

【表2】

成分:	自由な状態のフレグランス 前駆体	T <sub>0</sub> での 平均強度	24時間後の 平均強度
エチルバニリン		1.3	0.6
前駆体 例 3		3.4	2.3
ノナジエナール		1.3	1.4
前駆体 例 2.12		3.8	3.4
オレンジークリスト		3.1	1.2
前駆体 例 6.3		2.8	2.4
trans-4-デカナール		2.2	0.7
前駆体 例 8.1		3.0	2.6
エチルバニリン+ ラズベリーケトン		2.6	1.1
前駆体 例 12		3.2	2.0
ベンズアルデヒド + ラズベリーケトン		1.2	0.5
前駆体 例 11		2.5	2.4
オレンジークリスト + 2-メチルウンデカナール		3.2	1.0
前駆体 例 16.3		1.8	2.4
ヘリオトロピン + リリアール		2.8	1.2
前駆体 例 18.3		2.4	2.0

【0130】

上記表2において示される結果から、式(I)で表される化合物は、乾燥生地上で、自由な状態のアルデヒド/ケトンと比較してより高い匂いスコアを示し、これにより、所望の制御された放出効果を実証した。生地については、5日後に追加の評価を行ったものもあり、本発明の化合物で選択したタオルは、なお知覚可能な匂いを示した一方で、自由な



状態のアルデヒド／ケトンで洗濯したものは、通常は無臭であった。

【 0 1 3 1 】

例 2 6 : 柔軟剤における適用

1 2 % の ester-quat タイプカチオン性界面活性剤、Rewoquat WE18 を含有する、非フレグランス柔軟剤に、2 % w t / w t の、式 ( I ) で表される化合物または対応する自由な状態のアルデヒド／ケトンのいずれかを、ジブロピレングリコール ( D P G ) 中の 1 0 % 溶液として添加した。

【 0 1 3 2 】

4 枚のコットンテリータオルを含む布の混合投入物を、上記の柔軟剤組成物 ( 3 5 g ) でリンスした。選択したタオルを、湿潤 (  $T_0$  ) および室温での 2 4 h ライン乾燥後に、フレグランス強度について、熟練した評価者のパネルにより評価した。コード化されたタオルを、ブラインド評価した。強度を、以下の基準により示した：0 ( 無臭 ) 、2 ( 極めて弱い ) 、4 ( 弱い ) 、6 ( 中間 ) 、8 ( 強い ) 、1 0 ( 極めて強い ) 。結果を、以下の表 3 に示す。

【 0 1 3 3 】

表 3 : 自由な状態のフレグランスおよび該フレグランスを放出する前駆体のフレグランス強度

【表 3】

成分:	自由な状態のフレグランス 前駆体	$T_0$ での 平均強度	24 時間後の 平均強度	7 日間後の 平均強度
	エチルバニリン	5.5	7.4	--
	前駆体 例 1	4.9	7.9	--
	2,6-ノナジエナール	7.5	2.8	1.0
	前駆体 例 2.12	6.4	6.4	4.0
	ラズベリーケトン	4.9	6.4	--
	前駆体 例 12	5.8	8.0	--
	オレンジークリスト	7.0	3.9	1.0
	前駆体 例 16.3	3.0	4.0	5.0
	エチルバニリン	7.2	7.5	4.0
	前駆体 例 4.2	5.5	6.8	6.0
	フロルヒドラル	6.4	4.2	--
	前駆体 例 2.6	3.0	5.3	--
	オレンジークリスト	7.0	3.9	1.0
	前駆体 例 16.2	3.6	7.0	3.5

【 0 1 3 4 】

式 ( I ) で表される化合物は、乾燥生地上で、自由な状態のアルデヒド／ケトンと比較してより高い匂いスコアを示し、これにより、所望の制御された放出効果を実証した。さらに、タオルによっては、7 日後再評価を行ったものもあり、フレグランス強度のさらなる増加が、それらのうちのいくつかについて認められた。

【 0 1 3 5 】

例 2 7 : 粉末洗剤における適用

非フレグランス漂白洗剤粉末基材に、0 . 1 % w t / w t の、式 ( I ) で表される化

合物または対応する自由な状態のフレグランスであるアルデヒド/ケトンのいずれかを、D P G中の10%溶液として添加した。サンプルを、37で1ヶ月間保存した。

評価のための4枚のコットンテリートオルを含む布の混合投入物(合計2.5kg)を、標準フロントローディング洗濯機中で、上記で調製した粉末洗剤基材(90g)を使用して洗濯した。洗濯サイクルを、40で行い、その後2回の冷リンスサイクルおよび高速回転を行った。洗濯したタオルを、タンブル乾燥後および室温での24hライン乾燥後に、フレグランス強度について、5人の熟練した評価者のパネルにより評価した。強度を、以下の基準により示した: 0(無臭)~10(極めて強い)。結果を、以下の表4に示す。

【0136】

10

表4: 自由な状態のフレグランスおよび該フレグランスを放出する前駆体のフレグランス強度

【表4】

成分: 自由な状態のフレグランス 前駆体	平均強度			
	ランブル乾燥		ライン乾燥	
	24 h	7d	24 h	7 d
エチルバニリン	3.0	1.3	1.5	1.3
前駆体 例 3	7.0	4.3	6.0	4.0
エチルバニリン + ラズベリーケトン	1.0	1.3	2.3	0.8
前駆体 例 12	5.3	3.0	6.0	4.0

20

【0137】

本発明の化合物は、乾燥生地上で、自由な状態のアルデヒド/ケトンと比較して、24時間後および1週間後のそれぞれについて、より高い匂いスコアを示し、これにより、所望の制御された放出効果を実証した。原材料のほぼ全ての性能が、保存により失われる一方で、式(I)で表される化合物は、その性能のレベルを広く維持した。

30

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.			F I		
C 0 7 C	47/19	(2006.01)	C 0 7 C	47/19	
C 0 7 C	47/11	(2006.01)	C 0 7 C	47/11	
C 0 7 C	47/277	(2006.01)	C 0 7 C	47/277	
C 0 7 C	47/445	(2006.01)	C 0 7 C	47/445	
C 0 7 C	47/54	(2006.01)	C 0 7 C	47/54	
C 0 7 C	47/115	(2006.01)	C 0 7 C	47/115	
C 0 7 C	47/232	(2006.01)	C 0 7 C	47/232	
C 0 7 C	47/575	(2006.01)	C 0 7 C	47/575	
C 0 7 C	49/21	(2006.01)	C 0 7 C	49/21	
C 0 7 C	49/215	(2006.01)	C 0 7 C	49/215	
C 0 7 C	49/245	(2006.01)	C 0 7 C	49/245	
C 0 7 C	49/78	(2006.01)	C 0 7 C	49/78	
C 0 7 C	49/395	(2006.01)	C 0 7 C	49/395	
C 0 7 C	47/58	(2006.01)	C 0 7 C	47/58	
C 0 7 C	47/542	(2006.01)	C 0 7 C	47/542	
C 0 7 C	15/58	(2006.01)	C 0 7 C	15/58	
C 0 7 C	39/18	(2006.01)	C 0 7 C	39/18	
C 0 7 C	43/166	(2006.01)	C 0 7 C	43/166	
C 0 7 C	43/215	(2006.01)	C 0 7 C	43/215	
C 0 7 C	43/23	(2006.01)	C 0 7 C	43/23	C
C 1 1 B	9/00	(2006.01)	C 1 1 B	9/00	J
C 0 7 D	317/54	(2006.01)	C 1 1 B	9/00	L
C 0 7 D	317/50	(2006.01)	C 0 7 D	317/54	
			C 0 7 D	317/50	

(72)発明者 クラフト, フィリップ  
 スイス国 シーエイチ - 8 6 0 0 デューベンドルフ、キルヒバッハシュトラッセ 4

審査官 村守 宏文

(56)参考文献 チェコ国特許発明第 0 0 1 9 9 3 5 8 ( C Z , B 6 )  
 特開 2 0 0 8 - 3 0 3 1 5 9 ( J P , A )  
 特表平 1 0 - 5 1 2 8 5 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 1 - 0 7 2 6 3 7 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 4 - 5 3 7 5 2 0 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 0 / 0 2 9 4 6 2 ( W O , A 1 )  
 米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 2 6 4 9 5 6 ( U S , A 1 )  
 ATHULA B ATTYGALLE, REACTION GAS CHROMATOGRAPHY WITHOUT SOLVENT FOR IDENTIFICATION OF  
 NANOGRAM QUANTITIES 以下備考, ANALYTICAL CHEMISTRY, 米国, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,  
 1 9 8 3 年 7 月 1 日, V55 N8, P1379-1384, OF NATURAL PRODUCTS  
 Lydia F. Yamaguchi, et al., Antioxidant activity of prenylated hydroquinone and benzoic  
 acid derivatives from Piper crassinervium Kunth, Phytochemistry, 2 0 0 6 年, Vol.67,  
 pp.1838-1843  
 Alphons Jager, et al., Optically active hydrocarbons from citronellal, Justus Liebig's  
 Annalen der Chemie, 1 9 1 4 年, Vol.402, pp.149-186  
 Marston T. Bogert, et al., Odor and molecular structure-derivatives of 5-acetocarvacryl  
 methyl ether and certain other 1,2,4,5-tetra-substituted benzenes, American Perf

umer and Essential Oil Review , 1 9 2 8 年 , Vol.23 , pp.524-526

GANESHPURE, P. A. et al. , OXYGENATION OF (E)-4-STILBENOLS CATALYSED BY COBALT(II) SCHIFF BASE CHELATES , Tetrahedron Letters , 1 9 8 8 年 , Vol.29, No.29 , p.6629-6632

TSUKAMOTO, H. et al. , Palladium(0)-catalysed direct cross-coupling reaction of allyl alcohols with aryl- and vinyl-boronic acids , Chem. Commun. , 2 0 0 4 年 , p.1200-1201

P A GANESHPURE , OXYGENATION OF (E)-4-STILBENOLS CATALYSED BY COBALT(II) SCHIFF BASE CHELATES , TETRAHEDRON LETTERS , NL , ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS , 1 9 8 8 年 , V29 N50 , P6629-6632

HIROKAZU TSUKAMOTO , PALLADIUM(0)-CATALYZED DIRECT CROSS-COUPPLING REACTION OF ALLYL ALCOHOLS 以下備考 , CHEMICAL COMMUNICATIONS , 2 0 0 4 年 1 月 1 日 , N10 , P1200-1201 , WITH ARYL- AND VINYL-BORONIC ACIDS

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 7 C

C 0 7 D

C 1 1 B

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