



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0024701
(43) 공개일자 2009년03월09일

(51) Int. Cl.
C07C 59/90 (2006.01) C07C 49/12 (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01) C11D 3/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7030342
(22) 출원일자 2008년12월12일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년12월12일
(86) 국제출원번호 PCT/CH2007/000294
국제출원일자 2007년06월13일
(87) 국제공개번호 WO 2007/143873
국제공개일자 2007년12월21일
(30) 우선권주장
0611770.9 2006년06월15일 영국(GB)

(71) 출원인
지보당 에스아
스위스 체하-1214 베르니에 슈멩 드 라 파르뤼르
리 5
(72) 발명자
플라슈스만 펠릭스
스위스 체하-8600 듀벤도르프 란그하그베크 2
(74) 대리인
김창세, 장성구

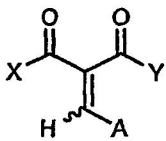
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 향료 화합물

(57) 요약

본 발명은, 하나 이상의 하기 화학식 I의 화합물을 첨가함을 포함하는, 적용용품(application)에의 향기로운 향의 제공 방법에 관한 것이다:

화학식 I



상기 식에서,

X 및 Y는 독립적으로 $-CR^1R^2R^3$, $-NR^4R^5$ 및 $-OR^6$ 으로 구성된 군중에서 선택되며,

이때, R^1 내지 R^5 는 H, 및 하나 이상의 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는, 본질적인 탄화수소 잔기 중에서 선택되고,

R^6 은 하나 이상의 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는 본질적인 탄화수소 잔기 중에서 선택되고,

A는 하나 이상의 산소, 황, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는, 본질적인 탄화수소 잔기이며, 단, 화합물 A-CHO는 방향성 알데하이드이다.

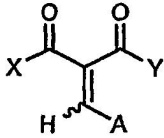
세탁, 가사 및 개인용 케어 제품에서의 이러한 화합물의 사용은 장기-지속성 상쾌함을 부여한다.

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 하기 화학식 I의 화합물을 제공함을 포함하는, 적용용품(application)에의 향기로운 향의 제공 방법:

화학식 I



상기 식에서,

X 및 Y는 독립적으로 $-CR^1R^2R^3$, $-NR^4R^5$ 및 $-OR^6$ 으로 구성된 군중에서 선택되며,

이때, R^1 내지 R^5 는 H, 및 하나 이상의 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는 본질적인 탄화수소 잔기 중에서 선택되고,

R^6 은 하나 이상의 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는 본질적인 탄화수소 잔기 중에서 선택되고,

A는 하나 이상의 산소, 황, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는 본질적인 탄화수소 잔기이며, 단, 화합물 A-CHO는 방향성 알데하이드이다.

청구항 2

제 1 항에 따른 화학식 I의 화합물의 향료의 전구체로서의 용도.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 방향성 알데하이드의 잔기 A가 2,6,10-트라이메틸운데크-9-엔알, 8,8-다이메틸-1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로-나프탈렌-2-카바알데하이드, (4-아이소프로필-페닐)-에탄알, 2,4-다이메틸-사이클로헥스-3-엔-1-카바알데하이드, 1,3,5-트라이메틸-사이클로헥스-1-엔-4-카바알데하이드, 4-(4-하이드록시-4-메틸펜틸)-사이클로헥스-3-엔-1-카바알데하이드, 헥스-2-엔알, 3,5,5-트라이메틸-헥산알, 헵탄알, 2,6-다이메틸-헵트-5-엔알, 데칸알, 데크-9-엔알, 데크-4-엔-1-알, 2-메틸-데칸알, 운데크-10-엔-1-알, 운데칸알, 도데칸알, 2-메틸-운데칸알, 트라이데칸알, 트라이데크-2-엔알, 옥탄알, 노난알, 논-2-엔알, 운데크-9-엔알, 2-페닐-프로판알, 2-(4-메틸-페닐)-에탄알, 3,7-다이메틸-옥탄알, 다이하이드로파네살, 7-하이드록시-3,7-다이메틸-옥탄알, 2,6-다이메틸-옥트-5-엔-1-알, 3-(3-아이소프로필-페닐)-뷰탄알, 2-(3,7-다이메틸-옥트-6-엔-옥시)-에탄알, 4-(4-메틸-펜트-3-엔일)-사이클로헥스-3-엔-1-카바알데하이드, 2,3,5,5-테트라메틸-헥산알, 론기폴릭 알데하이드, 2-메틸-4-(2,6,6-트라이메틸사이클로헥스-2-엔-1-일)-뷰탄알, 2-메틸-3-(4-3급-뷰틸페닐)-프로판알, 3-(4-3급-뷰틸-페닐)-프로판알, 2-(4-아이소프로필-페닐)-프로판알, 3-(벤조[1,3]다이옥솔-5-일)-2-메틸-프로판알, 3,7-다이메틸-옥트-6-엔-1-알, 2-메틸-3-(4-아이소프로필페닐)-프로판알, 4-3급-뷰틸-사이클로헥산-1-카바알데하이드, 4-(옥타하이드로-4,7-메타노-5H-인덴-5-일리덴)-뷰탄알, (3,7-다이메틸-옥트-6-엔일옥시)-에탄알, (2E,6Z)-노나다이엔알, 2,4-다이메틸-2,6-헵타다이엔알, (E)-데크-2-엔알, 도데크-2-엔알, 3,7-다이메틸-옥타-2,6-다이엔알, 2,4-다이에틸-헵타-2,6-다이엔알, 3,7-다이메틸-노나-2,6-다이엔알, 3-프로필-헵트-2-엔알, 및 4-아이소프로펜일-사이클로헥스-1-엔-1-카바알데하이드로 구성된 군 중에서 선택되는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

X 및 Y가 독립적으로

(a) 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하는, 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬;

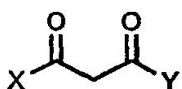
- (b) 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로옥틸;
 - (c) 산소, 질소, 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하는 C₃-C₂₀ 알킬;
 - (d) 산소, 질소, 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하는 C₆-C₂₀ 사이클로알킬알킬;
 - (e) 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하는, 선형 또는 분지형 C₃-C₁₀ 알켄일;
 - (f) 선택적인 치환기를 갖는 C₆-C₁₀ 아릴, 예를 들어 페닐, o- 또는 p-메톡시페닐;
 - (g) 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하고 선택적인 치환기를 갖는 C₇-C₁₀ 알킬아릴;
 - (g) C₅-C₁₀ 헤테로아릴;
 - (h) -OR⁶ (여기서, R⁶은 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하는, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬; 또는 선형 또는 분지형 C₃-C₁₀ 알켄일; 또는 C₆-C₈ 아릴이다); 및
 - (i) -NR⁴R⁵ (여기서, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 H; 산소 또는 질소 원자를 선택적으로 함유하는, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬; 또는 사이클로펜틸, 사이클로헥실이며, 또는 NR⁴R⁵는 함께 3원, 5원 또는 6원 고리를 형성할 수 있다) 중에서 선택되고,
- A는 C₇-C₁₇ 선형 또는 분지형 알킬, 사이클로알킬, 알킬사이클로알킬 또는 사이클로알킬알킬, C₇-C₁₅ 선형 또는 분지형 알켄일, 및 C₆-C₁₀ 아릴로 구성된 군 중에서 선택되는 방법.

청구항 5

습기에 노출시 향료가 점차적으로 방출되는 방향화 조성물의 제조 방법으로서,

- (a) 하기 화학식 II의 화합물을, 노베나겔 축합반응(Knoevenagel condensation)이 일어나도록 하는 조건하에서 염기의 존재하에 방향성 알데하이드와 혼합하는 단계; 및
- (b) 상기 단계 (a)의 생성물을 상기 조성물에 첨가하는 단계를 포함하는, 방법:

화학식 II



상기 식에서,

X 및 Y는 독립적으로 -CR¹R²R³, -NR⁴R⁵ 및 -OR⁶으로 구성된 군중에서 선택되며,

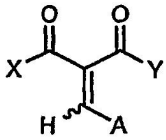
이때, R¹ 내지 R⁵는 H, 및 하나 이상의 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는 본질적인 탄화수소 잔기 중에서 선택되고,

R⁶은 하나 이상의 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는 본질적인 탄화수소 잔기 중에서 선택된다.

청구항 6

하기 화학식 I의 화합물:

화학식 I



상기 식에서,

i) X 및 Y는, 서로 동일하며, a) $-OR^6$ (상기 식에서, R^6 는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 뷰틸, 아이소뷰틸, t-뷰틸, 벤질 중에서 선택된다); 및 b) 페닐, 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 뷰틸, 아이소뷰틸 중에서 선택되거나,

ii) X 및 Y는, 서로 상이하며, 하기 표에 따라 선택되고:

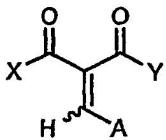
X	Y
Me	OMe, OEt, O-tBu, O-iPr, OBn, O-cis-3- 헥세닐
Me	Et, Pr, Bu, Pent
Ph	OMe, OEt
2-(1-(3,3-다이메틸- 사이클로헥실)에톡시	OEt

A는 분지형 또는 선형 C_7-C_{15} 알킬 및 C_7-C_{15} 알켄일 잔기 중에서 선택되며, 이들은 선택적으로 에터, 하이드록실, 카보닐 또는 에스터 잔기로서 존재하는 산소 원자를 포함할 수 있다.

청구항 7

적용용품의 공지된 성분 및 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하는 적용용품:

화학식 I



상기 식에서,

X 및 Y는 독립적으로 $-CR^1R^2R^3$, $-NR^4R^5$ 및 $-OR^6$ 으로 구성된 군중에서 선택되며,

이때, R^1 내지 R^5 는 H, 및 하나 이상의 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는 본질적인 탄화수소 잔기 중에서 선택되고,

R^6 은 하나 이상의 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는 본질적인 탄화수소 잔기 중에서 선택되고,

A는 하나 이상의 산소, 황, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는, 본질적인 탄화수소 잔기이며, 단, 화합물 A-CHO는 방향성 알데하이드이다.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

세탁 제품, 경질 표면 클리너, 화장품, 보호용 크림, 개인용 케어 제품, 클렌징 제품, 피부 크림 및 로션, 고급 향수(fine fragrance) 및 공기 케어 제품 중에서 선택되는 적용용품.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 향료의 제공 및 이를 달성하기 위한 방법 및 화합물에 관한 것이다.

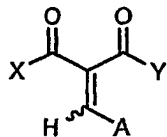
배경기술

<2> 제품에 본태적으로 방향성(fragrant) 물질을 부가함에 의한 향료의 제공이 잘 알려져 있고 널리 사용되고 있다. 향료를 제공하기 위한 대체 방법으로는 전구체, 즉 그 자체는 방향성이 없으나, 특정 상황, 예를 들어 광으로의 노출, pH 변화 및 효소 활성으로 인해 화학 변화를 일으켜서 적어도 하나의 방향성 성분을 제공하는 물질을 사용하는 것이 있다.

발명의 상세한 설명

<3> 현재, 특정 부류의 물질이, 하나 이상의 방향성 알데하이드의 공급원을 제공함으로써 전구체로서 기능할 수 있음이 발견되었다. 따라서, 본 발명은 하나 이상의 하기 화학식 I의 화합물을 제공함을 포함하는, 적용용품(application)에의 향기로운 향의 제공 방법을 제공한다.

화학식 I



- <4>
- <5> 상기 식에서,
- <6> X 및 Y는 독립적으로 $-CR^1R^2R^3$, $-NR^4R^5$ 및 $-OR^6$ 으로 구성된 군중에서 선택되며,
- <7> 이때, R^1 내지 R^5 는 H, 및 하나 이상의 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는 본질적인 탄화수소 잔기 중에서 선택되고,
- <8> R^6 은 하나 이상의 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는 본질적인 탄화수소 잔기 중에서 선택되고,
- <9> A는 하나 이상의 산소, 황, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는 본질적인 탄화수소 잔기이며, 단, 화합물 A-CHO는 방향성 알데하이드이다.
- <10> 본 발명은 추가로, 앞서 정의된 화학식 I의 화합물의 향료의 전구체로서의 용도를 제공한다.
- <11> "하나 이상의 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 포함하는 본질적인 탄화수소 잔기"(A의 경우에는, 하나 이상의 황 원자도 포함됨)란, 잔기 X, Y 및 A가 특성상 적어도 우세하게는 주로 탄소와 수소를 포함하는 잔기인 탄화수소이고, 상기 잔기의 탄소 원자의 개수가 존재하는 임의의 산소, 질소 및 규소(A의 경우에는 황) 보다는 크다는 것을 의미한다. 따라서, 하나의 산소 원자가 존재하는 경우, 잔기에는 2개 이상의 탄소 원자가 존재해야만 한다. 산소, 질소, 황 및 규소 원자는 다르게는 탄화수소 쇄의 일부를 형성하거나, 직접적으로(예를 들어 카보닐 기 산소 또는 하이드록실 기) 또는 치환기의 일부로서(예를 들어 나이트릴 기) 쇄의 탄소 원자에 연결될 수 있다.
- <12> 수소에 대한 물결무늬 결합은 에틸렌계 이중 결합에서의 배열이 E- 또는 Z-구조일 수 있음을 의미한다. 각각의 경우에, X 및 Y의 특성에 따라, 하나의 이성질체 또는 다른 이성질체가 바람직할 수 있지만, 이는 일반적으로 각각의 경우마다 다르다. X 및 Y와 관련하여, 키랄 중심 또는 치환된 이중 결합과 같은 입체생성 단위체(stereogenic unit)가 있을 수 있으며, 이는 몇몇의 상이한 입체이성질체를 유발할 수 있다. 일부 경우에는, 서로 상이한 강도 또는 심지어 상이한 특성의 향을 제공할 수 있으며, 요구되는 경우, 이들은 통상적인 기법에 의해 분리될 수 있다. 그러나, 이것은 복잡하여(따라서 비용이 들어가고), 일반적으로 화합물을 입체이성질체의 혼합물로서 놓아두는 것이 바람직하다.
- <13> A는, A-CHO가 방향성 알데하이드라는 필요조건에 의해 정의된다. 이러한 분자는 당업계에 널리 알려져 있다.

잔기 A가 유도될 수 있는 방향성 알데하이드의 예로는, 하기 화합물을 들 수 있지만, 이로써 한정하는 것은 아니다:

- <14> 2,6,10-트라이메틸운데크-9-엔알,
- <15> 8,8-다이메틸-1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로-나프탈렌-2-카바알데하이드,
- <16> (4-아이소프로필-페닐)-에탄알,
- <17> 2,4-다이메틸-사이클로헥스-3-엔-1-카바알데하이드,
- <18> 1,3,5-트라이메틸-사이클로헥스-1-엔-4-카바알데하이드,
- <19> 4-(4-하이드록시-4-메틸펜틸)-사이클로헥스-3-엔-1-카바알데하이드,
- <20> 헥스-2-엔알,
- <21> 3,5,5-트라이메틸-헥산알,
- <22> 헵탄알,
- <23> 2,6-다이메틸-헵트-5-엔알,
- <24> 데칸알,
- <25> 데크-9-엔알,
- <26> 데크-4-엔-1-알,
- <27> 2-메틸-데칸알,
- <28> 운데크-10-엔-1-알,
- <29> 운데칸알,
- <30> 도데칸알,
- <31> 2-메틸-운데칸알,
- <32> 트라이데칸알,
- <33> 트라이데크-2-엔알,
- <34> 옥탄알,
- <35> 노난알,
- <36> 논-2-엔알,
- <37> 운데크-9-엔알,
- <38> 2-페닐-프로판알,
- <39> 2-(4-메틸-페닐)-에탄알,
- <40> 3,7-다이메틸-옥탄알,
- <41> 다이하이드로파네살,
- <42> 7-하이드록시-3,7-다이메틸-옥탄알,
- <43> 2,6-다이메틸-옥트-5-엔-1-알,
- <44> 3-(3-아이소프로필-페닐)-뷰탄알,
- <45> 2-(3,7-다이메틸-옥트-6-엔-옥시)-에탄알,
- <46> 4-(4-메틸-펜트-3-엔일)-사이클로헥스-3-엔-1-카바알데하이드,
- <47> 2,3,5,5-테트라메틸-헥산알,

- <48> 론기폴릭 알데하이드,
- <49> 2-메틸-4-(2,6,6-트라이메틸사이클로헥스-2-엔-1-일)-뷰탄알,
- <50> 2-메틸-3-(4-3급-뷰틸페닐)-프로판알,
- <51> 3-(4-3급-뷰틸-페닐)-프로판알,
- <52> 2-(4-아이소프로필-페닐)-프로판알,
- <53> 3-(벤조[1,3]다이옥솔-5-일)-2-메틸-프로판알,
- <54> 3,7-다이메틸-옥트-6-엔-1-알,
- <55> 2-메틸-3-(4-아이소프로필페닐)-프로판알,
- <56> 4-3급-뷰틸-사이클로헥산-1-카바알데하이드,
- <57> 4-(옥타하이드로-4,7-메타노-5H-인텐-5-일리텐)-뷰탄알,
- <58> (3,7-다이메틸-옥트-6-엔일옥시)-에탄알,
- <59> (2E,6Z)-노나다이엔알,
- <60> 2,4-다이메틸-2,6-헵타다이엔알,
- <61> (E)-데크-2-엔알,
- <62> 도데크-2-엔알,
- <63> 3,7-다이메틸-옥타-2,6-다이엔알,
- <64> 2,4-다이에틸-헵타-2,6-다이엔알,
- <65> 3,7-다이메틸-노나-2,6-다이엔알,
- <66> 3-프로필-헵트-2-엔알, 및
- <67> 4-아이소프로펜일-사이클로헥스-1-엔-1-카바알데하이드.
- <68> 구체적인 실시양태에서, X 및 Y는 독립적으로
- <69> (a) 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하는, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 아이소뷰틸, 2-에틸헥실, 3급-뷰틸;
- <70> (b) 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로옥틸; 예를 들어 테트라하이드로푸란일, 피란일, 피페리딘일, 피롤리딘일;
- <71> (c) 산소, 질소, 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하는 C₃-C₂₀ 알킬사이클로알킬, 예를 들어 메틸사이클로헥실, 에틸사이클로헥실, 메틸사이클로펜틸;
- <72> (d) 산소, 질소, 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하는 C₆-C₂₀ 사이클로알킬알킬, 예를 들어 (4-메틸)-사이클로헥실,
- <73> (e) 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하는, 선형 또는 분지형 C₃-C₁₀ 알켄일, 예를 들어 프로펜일, 아이소프로펜일, 아이소뷰텐일;
- <74> (f) 선택적인 치환기를 갖는 C₆-C₁₀ 아릴, 예를 들어 페닐, o- 또는 p-메톡시페닐;
- <75> (g) 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하고 선택적인 치환기를 갖는 C₇-C₁₀ 알킬아릴, 예를 들어 벤질, 메톡시벤질;
- <76> (g) C₅-C₁₀ 헤테로아릴, 예를 들어 피리딘일, 푸란일, 피릴, 이미다졸릴;
- <77> (h) -OR⁶ (여기서, R⁶은 산소, 질소 또는 규소 원자를 선택적으로 함유하는, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬, 예를

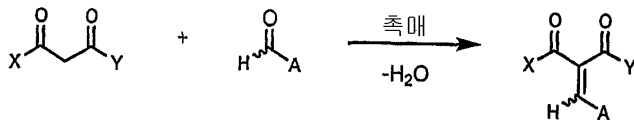
들어 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 아이소뷰틸, 2-에틸헥실, 3급-뷰틸; 또는 사이클로펜틸, 사이클로헥실; 또는 선형 또는 분지형 C₃-C₁₀ 알켄일, 예를 들어 프로펜일, 아이소프로펜일, 아이소뷰텐일; 또는 C₆-C₈ 아릴, 예를 들어 페닐 또는 나프틸이다); 및

<78> (i) -NR⁴R⁵(여기서, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 H; 산소 또는 질소 원자를 선택적으로 함유하는, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 아이소뷰틸, 2-에틸헥실; 또는 사이클로펜틸, 사이클로헥실이며, 또는, NR⁴R⁵는 함께 3원, 5원 또는 6원 고리를 형성할 수 있다)중에서 선택되고,

<79> A는 C₇-C₁₇ 선형 또는 분지형 알킬, 사이클로알킬, 알킬사이클로알킬 또는 사이클로알킬알킬, C₇-C₁₅ 선형 또는 분지형 알켄일, 및 C₆-C₁₀ 아릴로 구성된 군 중에서 선택된다.

<80> 화합물의 제조를 위한 한가지 방법은 노베나겔 축합반응(Knoevenagel condensation)이며, 상기 반응에서 방향성 알데하이드는, 2차 아민과 같은 적당한 촉매, 예를 들어 피페리딘, 피롤리딘, 다이메틸아민, 다이에틸아민, 또는 암모늄 염, 예를 들어 암모늄 아세테이트 및 에틸렌 다이아민 다이아세테이트의 존재하에서 적당한 1,3-다이카보닐 화합물과 반응한다. 다수의 기타 촉매가 상기 반응을 촉진시키며 유기 합성 분야의 숙련자들에게 공지되어 있다. 이러한 반응은 하기 반응식 1로 표시된다.

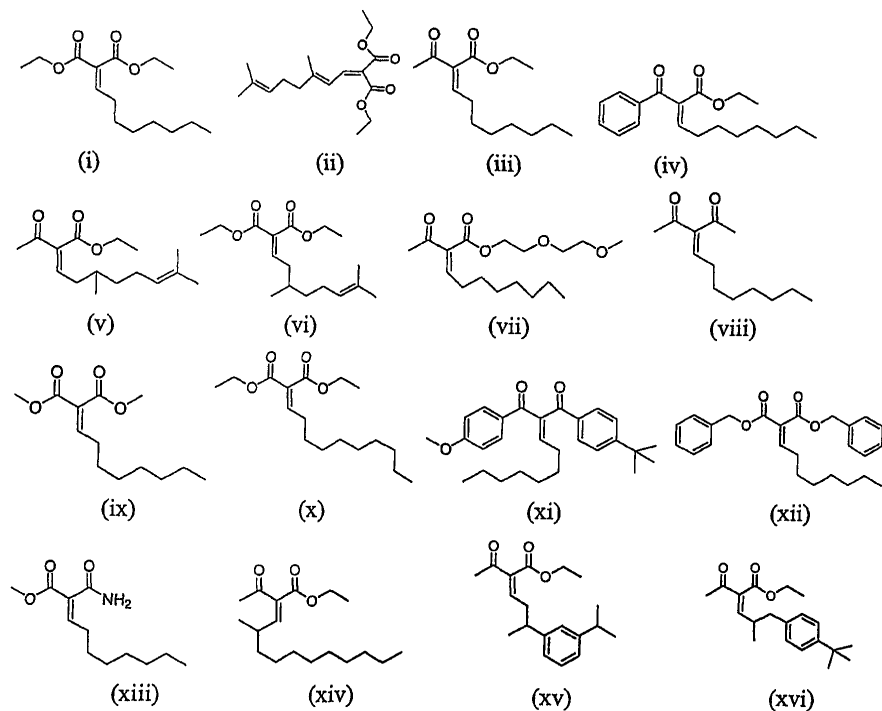
반응식 1



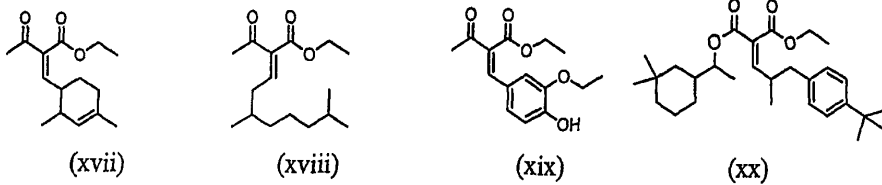
<81>

<82> X-C(=O)-CH₂-C(=O)-Y 인 1,3-다이카보닐 화합물의 X 및 Y가 반응에 어떠한 기능도 하지 않기 때문에, 화합물은 매우 폭넓은 범위의 물질 중에서 선택될 수 있다. 1,3-다이카보닐 화합물의 구체적인 예로는 에틸 3-옥소뷰타노에이트, 에틸 3-옥소-3-페닐프로파노에이트, 벤질 3-옥소뷰타노에이트, 다이에틸 말로네이트, 다이메틸 말로네이트, 다이아이소프로필 말로네이트, 다이벤질 말로네이트, 1-(4-3급-뷰틸페닐)-3-(4-메톡시페닐)-프로판-1,3-다이온(파르솔(Parsol, 등록상표) 1789) 및 에틸 1-(3,3-다이메틸사이클로헥실) 에틸 말로네이트(뮤스크 뉴벨트(Musk Nouvelle, 등록상표), (IFF))를 들 수 있다.

<83> 화합물의 구체적인 예로는 하기 화합물을 들 수 있다:



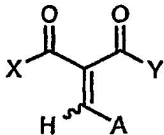
<84>



<85>

<86> (이러한 구체적인 목적은 아니지만) 이러한 화합물 중 일부는 공지되어 있는 반면, 일부는 신규하다. 예를 들어, 전술한 일반식에서, 일반식 (iv), 일반식 (v), 일반식 (vii), 일반식 (xi) 내지 (xxvii) 및 일반식 (xx)은 신규하다. 따라서, 본 발명은 하기 화학식 I의 화합물도 제공한다:

<87> 화학식 I



<88>

<89> 상기 식에서,

<90> i) X 및 Y는, 서로 동일하며, a) -OR⁶(상기 식에서, R⁶는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 뷰틸, 아이소뷰틸, t-뷰틸, 벤질 중에서 선택된다); 및 b) 페닐, 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 뷰틸, 아이소뷰틸 중에서 선택되거나,

<91> ii) X 및 Y는, 서로 상이하며, 하기 표에 따라 선택되고:

X	Y
Me	OMe, OEt, O- <i>i</i> Bu, O- <i>i</i> Pr, OBn, O- <i>cis</i> -3- 헥세닐
Me	Et, Pr, Bu, Pent
Ph	OMe, OEt
2-(1-(3,3-다이메틸- 사이클로헥실)에톡시	OEt

<92>

<93> A는 분지형 또는 선형 C₇-C₁₅ 알킬 및 C₇-C₁₅ 알켄일 잔기 중에서 선택되며, 이들은 에터, 하이드록실, 카보닐 또는 에스터 잔기로 존재하는 산소 원자를 선택적으로 포함할 수 있다.

<94> 전술한 화학식 I의 모든 화합물은 일반적으로 수분에 노출시, 예를 들어 화합물이나 화합물이 퇴적되어 있는 지지체에 물이 도포되거나 대기중에 수증기가 있는 경우, 이들은 방향성 알데하이드를 방출한다.

<95> 전술한 바와 같이, x^o C(=O)C=C(C(=O)Y)인 1,3-다이카보닐 화합물의 X 및 Y의 기는 반응에 어떠한 기능도 하지 않으며, 이러한 매우 폭넓은 물질 중에서 선택될 수 있다. 그러나, 본 발명의 추가의 실시양태에서, 상기 화합물은, 일단 방향성 알데하이드로부터 분리되는 경우 바람직한 기능을 수행하도록, 선택될 수 있다. 예를 들어, 화합물 자체가, 그 자체로서 방향성 물질, 또는 방향성 알데하이드를 위한 개질제로서 방향성을 가질 수 있거나, 다른 방향성 물질이 본 발명에서 유용한 화합물이 사용되는 조성물에 추가로 존재할 수 있다. 또다른 가능성은 상기 화합물이 정해진 용도에서 지속성(substantivity) 또는 안정성을 개선시킬 수 있다는 점이다. 제 3의 가능성은 이것이 조성물중에서 완전히 독립적인 기능을 수행한다는 점이다. 예를 들어, 이것은 예를 들어 향 및 보호 기능을 동시에 화장용 조성물에 제공하는, 썬스크린과 같이 기능할 수 있다. 당업자라면 기타 다수의 가능한 용도가 있으며 이러한 임의의 기능을 적당하게 수행하기 위해서 1,3-다이카보닐 화합물을 맞출 수 있다는 것을 이해할 것이다

<96> 본 발명은, 특정 시점에서 향의 방출이 요구되고 상기 향이 습기의 존재에 의해 방출되는 적용용품에 방향성 향

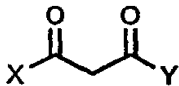
을 제공하는데 유용하다. 본 발명의 문맥 중 "적용용품"이란 상기 효과가 요구되는 임의의 용도를 의미한다. 예를 들면, 세탁 용도(세척액 중에서, 건조기에서, 또는 세탁 후 건조 중에서의 방출), 경질 표면 클리너, 화장품, 보호용 크림, 개인용 케어 제품, 예를 들어 헤어 케어 제품, 피부 크림 및 로션, 고급 향수(fine fragrance) 및 공기-케어 제품, 예를 들어 공기 청정제에서의 용도를 들 수 있다.

<97> 이러한 용도에서, 상기 화합물은 임의의 다른 적당한 유리 향료 물질과 조합될 수도 있다. 예를 들어, 이들은 유리 방향성 알데하이드와 혼합되어, 유리 향료 물질이 즉각적으로 향을 전달할 수 있게 하며, 본 발명의 화합물은 지속적인 향을 제공한다. 본 발명의 화합물을 사용함으로써, 향수에 알데하이드를 과잉으로 투여하지 않아도, 자체만으로는 지속적이지 않은 다수의 방향성 알데하이드의 강한 상쾌한-플로랄 향이, 장기간의 상쾌함이 요구되는 다수의 용도에서 지속될 수 있다.

<98> 본 발명의 이러한 용도의 화합물은 통상적인 비율로 업계에 공지된 방법에 의해 상업적인 제품에 도입될 수 있다. 상업적인 제품은 세척 및 세탁용 세제, 섬유 유연제 및 콘디셔너, 개인용 케어 제품, 예를 들어 헤어 및 스킨 케어 조제품, 비누 및 로션을 들 수 있다. 이들은 상기 조성물에 직접적으로 도입될 수 있거나, 담체와 함께 첨가될 수 있으며, 담체와 함께 첨가되는 예로는 마이크로캡슐이나, 적당한 미분형 물질에 흡착되거나 분무-건조된 형태일 수 있다.

<99> 본 발명의 구체적인 특징 중 하나는, 전술한 노베나겔 반응이 사용되는 경우, 상기 화합물은 제조용 플랜트에서 제조되어 사용자에게 선적될 필요 없이, 단지 동일반응계에서 제조될 수 있다는 점이다. 따라서, 이들은 현장에서 간단하고 용이하게 제조되어 이러한 물질이 요구되는 조성물에 직접 첨가될 수 있다는 점이다. 이는, 사용자 하여금, 수송 과정을 기다릴 필요 없이 현장에서 목적하는 화합물을 제조할 수 있도록 한다는 점에서, 상당한 유통성을 제공한다. 따라서, 본 발명은, 습기에 노출시 향료가 점차적으로 방출되는 방향성 조성물의 제조 방법으로서, (a) 하기 화학식 II의 화합물을, 노베나겔 축합반응이 일어나도록 하는 조건하에서 염기의 존재하에 방향성 알데하이드와 혼합하는 단계; 및 (b) 상기 단계 (a)의 생성물을 조성물에 첨가하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다:

화학식 II



<100>

<101> 상기 식에서, X 및 Y는 전술한 바와 같다.

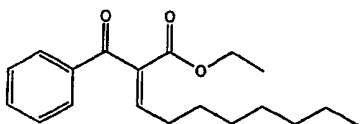
<102> 전술한 방법 중 단계 a)에서 노베나겔 축합 반응이 동일반응계에서 수행되도록 하는 조건은, 예를 들어 분무-건조와 같은 열적 탈수 방법을 포함한다. 여기서, 하나 또는 여러종의 방향성 알데하이드 및 염기와 함께, 상기 화학식 II의 화합물의 혼합물은, 선택적으로 담체 물질 및 계면활성제를 함유하는 수성 유화액에 배합된다. 그 다음, 이러한 유화액을 분무-건조시킨 후, 화학식 I의 생성물을 함유하는 고형 입자로 제조된다.

<103> 그다음, 본 발명은 바람직한 실시양태를 기술하는, 후술하는 비-제한적인 실시예를 참고하여 추가로 기술할 수 있다.

실시예

<104> 실시예 1

<105> 하기 화학식의 2-벤조일-데크-2-엔산 에틸 에스터의 제조



<106>

<107> 피페리딘(0.10 ml, 0.5 mol%)을, 5°C에서 옥탄알(25.6 g, 0.20 mol) 및 에틸 벤조일아세테이트(38.4 g, 0.20 mol)의 혼합물을 첨가한다. 생성된 용액을 상온으로 승온하고 24시간 동안 교반시키며, 그동안 미세 유화액이 형성된다. 상기 혼합물을 메틸 t-부틸 에터로 희석하되, 유기 층은 2N HCl-수용액, 물 및 염수로 세척하고, 그 다음 MgSO₄로 건조시킨다.

<108> 용매는 진공하에서 제거하고 잔류물은 분별증류하여 E/Z-혼합물로서 생성물 18.0g(38%)을 수득하였다. 비점: 129-135°C/0.1 밀리바.

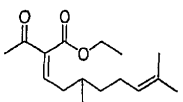
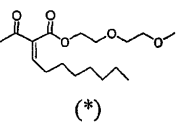
¹³C-NMR (CHCl₃, 100 MHz; 주된 이성질체): 194.5 (s), 164.6 (s), 148.6 (d), 137.2 (s), 133.7 (d), 133.6 (s), 129.0 (d), 128.8 (d), 61.0 (t), 31.6 (t), 29.5 (t), 29.1 (t), 28.8 (t), 28.3 (t), 22.5 (t), 14. (q), 13.9 (q).

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

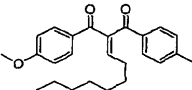
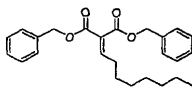
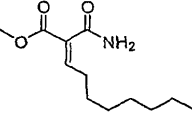
<109>

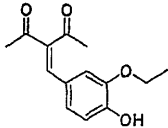
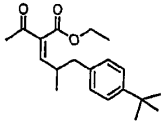
<110> 실시예 2 내지 12

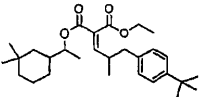
<111> 하기 화합물은 적당한 방향성 알데하이드 및 1,3-다이카보닐 화합물을 사용하는, 본원 청구범위 제1항에 따른 방법에 의해 제조하였다.

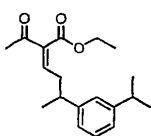
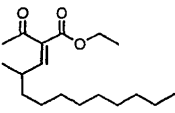
N°	구조	b.p. (분별증류 한 경우) [°C / mbar]	¹³ C-NMR CDCl ₃ , 100 MHz (단지 주된 이성질체)	MS EI, 70 eV
2		127 / 0.07	194.9 (s), 166.5 (s), 147.5 (d), 139.8 (s), 131.6 (s), 124.2 (d), 59.4 (t), 39.5 (t), 35.3 (t), 32.3 (d), 27.4 (t), 25.7 (q), 22.4 (q), 19.6	266 (29, M ⁺), 221 (27), 205 (26), 177 (29), 149 (20), 43
3		168- 171°C / 0.08	195.0 (s), 168.8 (s), 149.3 (d), 136.6 (s), 71.8 (t), 70.4 (t), 68.9 (t), 63.5 (t), 58.9 (q), 32.5 (t), 30.0 (t), 29.2 (t), 29.0 (t), 27.0 (t), 22.5 (t), 27.0 (q), 14.0 (q).	272 (<1), 239 (7), 195 (17), 137 (45), 124 (27), 59 (94), 45 (100).

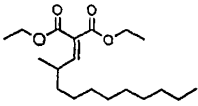
<112>

N°	구조	b.p. (분별증류 한 경우) [°C / mbar]	¹³ C-NMR CDCl ₃ , 100 MHz (단지 주된 이성질체)	MS EI, 70 eV
4		(크로마토 그래피로 정제함)	194.1 (s), 192.8 (s), 163.9 (s), 156.2 (s), 147.9 (d), 141.9 (s), 133.3(s), 131.7 (d), 130.3 (s), 129.5 (d), 125.4 (d), 13.7 (d), 55.5 (q), 35.1 (s), 31.6 (t), 31.1 (q), 31.0 (t), 31.0 (t), 29.2 (t), 28.9 (t), 22.5 (t), 14.0 (q).	420 (24, M ⁺), 363 (95), 335 (39), 279 (36), 255 (35), 161 (91), 150 (97), 135 (100).
5		(크로마토 그래피로 정제함)	165.3 (s), 163.8 (s), 151.1 (d), 135.6 (s), 135.4 (s), 128.5 (d), 128.4(d), 128.3 (d), 128.2 (d), 128.0 (d), 128.0 (d), 67.0 (t), 66.9 (t), 31.7 (t), 29.9 (t), 29.2 (t), 28.9 (t), 28.3 (t), 22.6 (t), 14.1 (q).	394 (5, M ⁺), 200 (16), 197 (20), 179 (77), 123 (15), 109 (12), 91 (100).
6		(크로마토 그래피로 정제함)	166.8 (s), 166.2 (s), 155.3 (d), 127.3 (s), 52.3 (q), 31.6 (t), 30.4 (t), 30.0 (t), 29.2 (t), 28.9 (t), 22.6 (t), 14.0 (q).	227 (3, M ⁺), 210 (19), 178 (39), 168 (37), 153 (62), 139 (65), 113 (92), 81 (93), 41 (100).

N°	구조	b.p. (분별증류 한 경우) [°C / mbar]	¹³ C-NMR CDCl ₃ , 100 MHz (단지 주된 이성질체)	MS EI, 70 eV
7		(크로마토 그래피로 정제함) m.p. 126- 128°C	206.4 (s), 196.4 (s), 148.4 (s), 146.0 (s), 140.6 (s), 140.1 (d), 125.0 (s), 125.0 (d), 114.9 (d), 112.2 (d), 64.6 (t), 31.7 (q), 26.3 (q), 14.7 (q).	248 (30, M ⁺), 233 (8), 219 (4), 205 (11), 191 (11), 177 (11), 163 (25), 145 (11), 43 (100).
8		(크로마토 그래피로 정제함, 단지 Z- 이성질체 만 기술)	201.2 (s), 164.4 (s), 152.3 (d), 149.2 (s), 136.3 (s), 134.9 (s), 128.9 (d), 125.2 (d), 61.1 (t), 42.4 (t), 36.5 (d), 34.4 (s), 31.3 (q), 30.5 (q), 19.9 (q), 14.1 (q).	316 (<1, M ⁺), 298 (3), 270 (8), 147 (100).

N°	구조	b.p. (분별증류 한 경우) [°C / mbar]	¹³ C-NMR CDCl ₃ , 100 MHz (단지 주된 이성질체)	MS EI, 70 eV
9		(크로마토 그래피로 정제함)	165.4 (s), 164.1 (s), 152.9 (d), 152.6 (d), 148.9 (s), 135.8 (s), 135.6 (s), 129.0 (d), 128.8 (d), 128.7 (d), 128.6 (d), 128.2 (d), 127.8 (d), 127.7 (d), 125.2 (d), 76.2 (d), 61.1 (t), 41.6 (t), 41.6 (t), 41.2 (s, 1 C), 41.1 (t), 39.1 (t), 39.0 (t), 38.3 (d), 38.2 (d), 38.2 (d), 36.1 (d), 35.8 (d), 34.3 (s), 33.5 (q), 33.4 (q), 31.3 (q), 30.5 (s), 30.5 (s), 30.4 (s), 28.3 (t), 28.3 (t), 24.5 (q), 21.9 (t), 21.9 (t), 19.1 (q), 18.9 (q), 17.1 (q), 17.0 (q), 14.1 (q)	456 (2, M ⁺), 318 (7), 300 (11), 147 (100).

N°	구조	b.p. (분별증류 한 경우) [°C / mbar]	¹³ C-NMR CDCl ₃ , 100 MHz (단지 주된 이성질체)	MS EI, 70 eV
10		(크로마토 그래피로 정제함)	(단지 E-이성질체 기울함) 195.0 (s), 166.3 (s), 149.1 (s), 146.8 (d), 145.3 (s), 137.6 (s), 128.5 (d), 125.1 (d), 124.5 (d), 123.9 (d), 61.1 (t), 39.5 (d), 38.3 (t), 34.1 (d), 26.8 (q), 24.0 (q), 21.6 (q), 14.1 (q).	302 (<1, M ⁺), 256 (9), 228 (5), 213 (5), 172 (9), 147 (100), 105 (20), 91 (14).
11		(크로마토 그래피로 정제함)	(E와 Z의 이성질체 혼합물) 201.2 (s), 195.1 (s), 166.6 (s), 164.5 (s), 153.6 (d), 153.4 (d), 135.8 (s), 134.4 (s), 61.1 (t), 61.1 (s), 36.5 (t), 36.5 (t), 34.9 (d), 34.0 (d), 31.8 (t), 31.3 (t), 29.6 (t), 29.5 (t), 29.4 (t), 29.2 (t), 27.4 (t), 27.3 (t), 26.8 (q), 22.6 (t), 20.1 (q), 19.8 (q), 14.1 (q), 14.1 (q), 14.0 (q).	296 (<1, M ⁺), 281 (2), 250 (71), 151 (42), 143 (26), 137 (50), 124 (18), 43 (100).

N°	구조	b.p. (분별증류 한 경우) [°C / mbar]	¹³ C-NMR CDCl ₃ , 100 MHz (단지 주된 이성질체)	MS EI, 70 eV
12		(크로마토 그래피로 정제함)	165.7 (s), 164.0 (s), 154.2 (d), 127.3 (s), 61.1 (t), 61.1 (t), 36.4 (t), 34.7 (d), 31.8 (t), 29.5 (t), 29.5 (t), 29.2 (t), 27.3 (t), 22.6 (t), 19.8 (q), 14.1 (q), 14.0 (q).	326 (<1, M ⁺), 311 (<1), 297 (<1), 281 (23), 253 (4), 234 (100), 199 (9), 173 (59), 160 (62), 141 (41), 122 (85), 108 (86).

<117>

<118> (*) 상기 생성물은 약 15%의 2-(1-하이드록시-에틸리덴)-데크-3-엔산 2-(2-메톡시-에톡시)-에틸 에스터를 함유한다. 출발 물질, 3-옥소-뷰티르산 2-(2-메톡시-에톡시)-에틸 에스터는 하기와 같이 제조하였다.

<119> 에틸 아세토아세테이트(39.0 g, 0.30 mol) 및 다이에틸렌글라이콜 모노메틸 에터(36.0 g, 0.30 mol)를 110℃ (오일욕 온도)로 가열하고, 테트라아이소프로필 오르쏘타타네이트(0.60 ml, 2.0 mmol, 0.7 mol%)를 첨가하였다. 추가로, 온도를 150℃까지 증가시켰다. 30분 후, 메탄올(5 g)을 증류해내어, 수집하였다. 온도를 추가로 8시간 동안 유지시키면서, 장치내의 압력을 800 밀리바까지 감압시켰다. 상온으로 냉각시킨 후, 잔류물을 65 내지 120℃로 분별증류시켜 약 10%의 다이에틸렌글라이콜 모노메틸 에터를 함유하는 생성물 30.5g을 단리시켰다 (수율 44%).

¹³C-NMR (CHCl₃, 100 MHz): 200.4 (s), 167.0 (s), 89.9 (d), 71.8 (t), 70.4 (t), 68.8 (t), 64.2 (t), 59.0 (q), 50.0 (t), 30.0 (q).

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

<120>

<121> 실시예 13

<122> 섬유 유연제로의 적용

<123> 에스터 쿼트 유형의 비-방향성(unperfumed) 표준 섬유 유연제 기체의 2개의 샘플 각각에 (1) 0.20중량%의 2-메틸운데센알 및 (2) 0.32중량%의 에틸 2-아세틸-4-메틸트라이데크-2-에노에이트(실시예 11), 당량 내지 0.20중량%의 2-메틸운데센알 중 하나를 첨가하였다.

<124> 그다음, 이러한 기체를, 순면 테리 타월(cotton terry towel)을 채워넣은 세탁기의 행굼 사이클에 첨가하였다. 원심분리 후, 훈련된 평가원들로 구성된 패널에 의해 상기 타월을 후각적으로 평가하였다. 향의 점수는 설정된 시간 동안 각각의 타월에 대해 평가하였으며, 향의 점수는 0(향이 없음), 1(매우 약함), 2(중간), 4(강함) 및 5(매우 강함)으로 구성된다. 모든 평가원들로부터의 점수의 통계학적 평균을 하기 표에 기록하였다.

	2-메틸운데칸알	에틸-2-아세틸-4- 메틸트라이데크-2-에노에이트
습윤	5	2.1
제 1 일	0.3	3.6
제 2 일	0.9	4
제 6 일	0.3	3.8

<125>

<126>

제1일로부터 제6일까지, 본 발명에 따른 화합물을 함유하는 섬유 유연제 기재로 세척한 타월은 강한 2-메틸운데칸알 노트를 나타낸 반면, 유리 알데하이드를 함유하는 기재로 세척한 타월은 거의 향이 나지 않았다.

<127>

실시예 14

<128>

액체 세제로의 적용

<129>

강력한 비-방향성 표준 강력한 액체 세제 기재의 4개의 샘플에 각각 하기 (1) 내지 (4)를 첨가하였다:

<130>

(1) 0.20중량%의 2-메틸운데센알

<131>

(2) 0.32중량%의 에틸 2-아세틸-4-메틸트라이데크-2-에노에이트(실시예 11), 당량 내지 0.20중량%의 2-메틸운데칸알

<132>

(3) 0.20중량%의 3-(3-아이소프로필페닐)뷰탄알

<133>

(4) 0.32중량%의 에틸 2-아세틸-5-(3-아이소프로필페닐)헥스-2-에노에이트(실시예 10), 당량 내지 0.2중량%의 3-(3-아이소프로필페닐) 뷰탄알

<134>

전술한 각각의 샘플에 대해, 순면 페리 타월과 함께 각각 개별적으로 40°C에서 세척하였다. 향의 점수는, 실시예 3에서 설명한 바와 같이 훈련된 평가자들로 구성된 패널에 의해 일정 시간 간격 후에 개별적인 타월에 대해 수행하였다. 결과는 하기와 같다.

	2-메틸운데칸알 ("알데하이드 C12MNA")	에틸-2-아세틸-4- 메틸트라이데크-2- 에노에이트	3-(3-아이소프로필 페닐)뷰탄알 ("플로르하이드랄")	2-아세틸-5-(3-아이소 프로필페닐)-헥스-2- 에노에이트
습윤	3.6	1.5	2.3	3.5
제 1 일	0	2.3	1.0	2.8
제 2 일	0	2.3	n.d.	n.d.
제 3 일	0	2.4	n.d.	n.d.

<135>

<136>

습윤 상태에서부터 제3일까지, 본 발명에 따른 화합물을 함유하는 액체 세제 기재로 세척된 타월은 강한 2-메틸운데칸알 노트를 나타낸 반면, 유리 알데하이드를 함유하는 염기로 세척된 타월은 향이 매우 약하거나 향이 없었다. 유사하게, 2-아세틸-5-(3-아이소프로필페닐)헥스-2-에노에이트로 세척한 타월은, 하루를 경과하고 건조된 타월에서도 강한 플로르하이드랄(Florhydal) 노트를 나타낸 반면, 유리 플로르하이드랄로 세척한 타월은 단지 약한 향이 날 뿐이었다.