

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4038282号
(P4038282)

(45) 発行日 平成20年1月23日(2008.1.23)

(24) 登録日 平成19年11月9日(2007.11.9)

(51) Int.C1.

F 1

C 11 B 9/00 (2006.01)
A 61 K 31/365 (2006.01)C 11 B 9/00
A 61 K 31/365

X

請求項の数 3 (全 33 頁)

(21) 出願番号

特願平10-286839

(22) 出願日

平成10年10月8日(1998.10.8)

(65) 公開番号

特開平11-193395

(43) 公開日

平成11年7月21日(1999.7.21)

審査請求日

平成17年8月30日(2005.8.30)

(31) 優先権主張番号

19972362/97

(32) 優先日

平成9年10月9日(1997.10.9)

(33) 優先権主張国

スイス(CH)

(73) 特許権者 591040281

ジボーダン ソシエテ アノニム
スイス国ジユネーブ、ベルニエ (番地なし)

(74) 代理人 100066692

弁理士 浅村 譲

(74) 代理人 100072040

弁理士 浅村 豊

(74) 代理人 100088926

弁理士 長沼 晉夫

(72) 発明者 ゲオルク フラター

スイス国 ヴィンターツール、ツルムシュ
トーレ 61

(54) 【発明の名称】付臭性組成物

最終頁に続く

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

13-メチル-オキサシクロペントデカ-10-エン-2-オンを含む、付臭性組成物。

【請求項 2】

13-メチル-オキサシクロペントデカ-10-エン-2-オン。

【請求項 3】

13-メチル-オキサシクロペントデカ-10-エン-2-オンの付臭剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、飽和又は不飽和の15～17員大環状ラクトン構造を有する付臭性化合物、それらを含む付臭性組成物、その製法及びそれら化合物及び組成物の付臭剤としての使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

1927年に、Kerschbaumはアンブレットリド(Z-オキサシクロヘプタデカ-8-エン-2-オン)をアンブレット種子油(ムスク種子油)から単離した(Ber.60,902,(1927))。また、Maurerは、同じ種子油からZ-オキサシクロペントデカ-6-エン-2-オンを単離している(B.Maurer,A.Grieder,Helv.Chim.Acta,60,1155,(1977))。IFF社はE-オキサシクロヘプタデカ-10-エン-2-オンの合成法を特許で保護している(USP4064144)。

【0003】

Mookherjeeは、オキサシクロヘプタデカ-8-エン-2-オン、オキサシクロヘプタデカ-9-エン-2-オン、オキサシクロヘプタデカ-10-エン-2-オン及びオキサシクロヘプタデカ-11-エン-2-オンの混合物を、第三化合物を80%もその混合物中に含む状態で合成しているが、それら化合物の立体化学を明らかにしていない(B.D.Mookherjee, R.W.Trenkle, R.R. Patel, J. Org. Chem. 37, 24, 3846, (1972))。また、先述した合成法はエステルの熱分解によるものなので、cis-オレフィン生成の選択性は期待できない(この点に関しては、Houben-Weyl, volume V/1b, 105, 1972)を参照)。

【0004】

Firmenichは、E-オキサシクロヘキサデカ-12-エン-2-オンが主で、Z-異性体存在比率が小さい混合物を特許として保護している(EP 0424787)。 10

IFF社は、オキサシクロヘキサデカ-11-エン-2-オンの使用を特許として保護している(U SP 4541950)が、得られた生成物のcis/trans比率は明らかにされていない。しかしながら、これら生成物は複分解で得られたものなので、trans含量がcis含量より高いかは疑わしい(この点に関してはA. Furstner, K. Langemann, J. Org. Chem. 61, 3942, 1996. を参照)。

【0005】

フランスのMane et Fils社(F-06620 Bars/Loup)から、cis-iso-アンブレットリドの名称を持つ化合物が販売されている。この化合物はZ-オキサシクロヘプタデカ-11-エン-2-オン(香水、Cosme'tiques, Actualie'es, No 128, avril/mai 63, 1996)である。 20

【0006】

C.Collaudo(Heiv.Chim.Acta 25, 965, 1942)は、オキサシクロヘプタデカ-6-エン-2-オン及びオキサシクロヘプタデカ-7-エン-2-オンの混合物製品について記述しているが、それら生成品の立体化学を明らかにしていない。また、この合成法もエステルの熱分解に基づくので、cis-オレフィンの立体選択性の生成は期待できない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、非常に低い最小可嗅値を有すると同時に良好な付着性を有する、付臭性化合物として有用な、新規で、かつ、純度の高い飽和及び不飽和15~17員大環状ラクトンを提供することを目的としている。さらに不飽和ラクトンの場合には、二重結合の立体化学も制御された化合物を提供することも目的としている。 30

【0008】

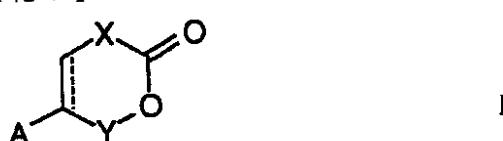
本発明の化合物は全て強いジャコウ臭を有し、しばしば、おしおい粉様、果物様、花香様のサイドノートを有している。これら化合物はまた、アンブレット種子のように匂う、こはく様、土様のノートを有する。Z-13-メチル-オキサシクロペニタデカ-10-エン-2-オンは主にジャコウノートを有し、特にすばらしい香水効果を有している。ジャコウノートは、おしおい粉様、果物様成分により、まろやかな香りになっている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、次式

【化6】



(式中、破線は任意的な追加結合を意味し、X及びYは、任意的にメチル基で置換されたメチレン又はC₂-C₁₂ポリメチレン、及びAは、不飽和化合物の場合、水素又はメチル、飽和化合物の場合、メチルを示し、Aが水素の場合には、不飽和化合物の80%以上がcis体として存在し、Aがメチルの場合には、不飽和化合物の50%以上がcis体として存在する

。)で表される化合物又は混合物を含み、かつ、化合物としてZ-オキサシクロペニタデカ-6-エン-2-オン(15員環)、Z-オキサシクロヘプタデカ-8-エン-2-オン(17員環)及びZ-オキサシクロヘプタデカ-11-エン-2-オン(17員環)を除く、15~17員大環状化合物を含む付臭性組成物並びに式Iの化合物の製造法に関する。

【0010】

式Iの化合物又は式Iの化合物の混合物は一部は新規であり、一部は既知である。式Iの化合物で先に定義された置換基を持つ化合物I'又は限定混合物I'は、Z-オキサシクロペニタデカ-3-(又は6-又は13-)エン-2-オン、Z-オキサシクロヘキサデカ-3-(又は6-、11-、12-、又は13-)エン-2-オン及びZ-オキサシクロヘプタデカ-8-(又は10-、11-、12-、13-又は15-)エン-2-オンを例外として、新規である。

化合物I及びI'には、オキサシクロペンタ(又は-ヘキサ又は-ヘプタ)デセン-2-オン類及び、それぞれ対応するデカン-2-オン類が含まれる。式Iには、可能性のある全ての異性体が含まれる。故に、飽和及び不飽和化合物の場合には、ラセミ体と光学活性化合物、すなわちR-及びS-型、が含まれ、不飽和化合物の場合には、cis/trans比が先の定義に従う。さらに、多重メチル置換に関してはジアステレオ異性体型の存在も可能である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の化合物で好ましいものを、以下に述べる。

Z-13-メチル-オキサシクロペニタデカ-10-エン-2-オン:

この化合物は、非常に低い最小可嗅値を有することが特徴である。嗅覚分析しきい値は、0.578ng/lであり、GCしきい値は0.1ng/lである。これは"Odour value"18038に相当する[N.Neuner-Jehle,F.Etzweiler,in Perfumes:Art Science and Technology,Edited by P.M.Muller,D.Lamparsky]。これは最高の"Odour value"で、大環状ジャコウにより知られるようになった値である。例えば、Musk R1(1,7-ジオキサシクロヘプタデカン-8-オン)は、最小可嗅値が0.33ng/l;蒸気圧は3.24μg/lであり、"Odour value"は3074である。チベトリドは、最小可嗅値が2.16ng/l、蒸気圧6.64μg/l、及び"Odour value"3074である。他の全ての大環状ジャコウ香料はそれよりも低い値である。Z-13-メチル-オキサシクロペニタデカ-10-エン-2-オンはおしろい粉様、ジャコウ様、ラクトン様、果物様の香りで特徴づけられる。

【0012】

Z-オキサシクロヘプタデカ-12-エン-2-オン:

アンベリット種子に類似した、強い、チベトリド様臭気。

Z-オキサシクロヘキサデカ-5-エン-2-オン:

ジャコウ様、おしろい粉様、ラクトン様香気。

Z-オキサシクロヘプタデカ-9-エン-2-オン:

この化合物は、この発明で達成された純度で製造されることはなかった。スペクトルデータ及び嗅覚性能は未知であった。ラクトン様、木質様、動物性のインパクトを持つニトロジャコウノート。

【0013】

Z-オキサシクロヘプタデカ-10-エン-2-オン:

この化合物はジャコウ様臭気、アンブレットトリド、アンブレット種子に類似した、臭気、おしろい粉様、果物様、未熟果実様香気を持つ。

【0014】

10-メチル-オキサシクロペニタデカン-2-オン:

この化合物は、ニトロジャコウ様、おしろい粉様、ラクトン様、木質様、土様臭気を持つ。

【0015】

9,13-ジメチルオキサシクロペニタデカン-2-オン:

この化合物は、ジャコウ様、果物様、おしろい粉様、花様、ラクトン様香気を持つ。

【0016】

10

20

30

40

50

オキサシクロヘプタデカ-13-エン-2-オン：

果物様、ジャコウ様、花様、アンブレット種子と同様の臭気。

【0017】

Z-オキサシクロヘプタデカ-13-エン-2-オン：

非常に好ましい、ジャコウケトン様、おしろい粉様、ラクトン様、花様香氣

【0018】

7-メチル-オキサシクロヘキサデカン-2-オン：

この化合物は、ジャコウ様、花様、果物様、おしろい粉様、ラクトン様香氣を持つ。

【0019】

8,15-ジメチル-オキサシクロペンタ-7-エン-2-オン：

10

ニトロジャコウ様、おしろい粉様、動物様香氣。

【0020】

15-メチル-オキサシクロヘプタデカ-12-エン-2-オン：

この化合物は、ジャコウ様、樹林様、動物様香氣、甘い土様臭氣、果物様香氣を持つ。

【0021】

大環状化合物Iは、一般には、既知のジャコウ香料と同様にして使用できる。これら化合物は、しばしば、香料組成物に使用される多くの天然及び合成製品と調合できる。特に、基本ノートにおいて、樹林様及びこはく様調合品、パッチャリ油並びにシダーウッド及びビヤクダン香料との組み合わせで興味深い効果をもたらす。

【0022】

20

花心ノートは優雅さと晴れやかさをこれら化合物に付与する。良く調和する物質例として：木苔アブソリュート、ゼラニウム油、ジャスミンアブソリュート、パッチャリ油、バラ油、白檀油、ベチベル油及びイランイラン油などの天然物、シトロネロール、Ebanol（商標）、ゲラニオール、リナロオール、フェニルエチルアルコール及びSandalore（商標）、その他のアルコール類、

【0023】

Florozone（商標）(3-(4-エチルフェニル)-2,2-ジメチルプロピオナール)、ヒドロキシシトロメラール、Iso-E-Super（商標）(1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ-2,3,8,8-テトラメチル-2-オクタナフタレン)、Isoraldein（商標）、マルトール、メチルエドリルケトン、メチルイオノン及びバニリン、その他のアルデヒド類及びケトン類、

30

【0024】

アンブロックス、ゲラニルメチルエーテル、ローズオキシド、Spirambrene（商標）(2',2',3,7,7-ペントメチル-スピロ[ビシクロ[4.1.0]ヘプタン-2,5'-[1,3]ジオキサン])、その他のエーテル類及びアセタール類、Berryflor（商標）、デカラクトン及び-ウンデカラクトン、その他のエーテル類及びラクトン類が挙げられる。

【0025】

本発明の大環状化合物又は式I化合物は、融通性があるので、それらを甘美な東洋的産物にだけでなく、"fougere"、"chypre"及び"foloral"嗅覚的方面などへの広範な用途が可能である。これら化合物は、その低い最小可嗅値と良好な付着性により、化粧製品、洗剤及び類似した大量製造製品に高級な芳香を付加することが期待できる。

40

【0026】

本発明の式Iの化合物は、その使用限界が広いことから、組成物中に0.1重量%（洗浄剤）から約40重量%（アルコール溶液）含ませることができるが、これらの値は特に限界値を示すものではない。経験を積んだ香料製造者は、さらに低い濃度で効果を発揮させることもでき、また、より高い濃度の複合体の製造もできるからである。好ましい濃度範囲は、約3%から約20%である。本発明の化合物又は式I化合物で製造された組成物は、すべての芳香性消費財（オーデコロン、化粧水、エキス、ローション、クリーム、シャンプー、石鹼、軟膏、パウダー、消臭剤、洗剤など）に使用可能である。

【0027】

従って、本発明の化合物又は式I化合物は、組成物の製造にも使用でき、また先の説明か

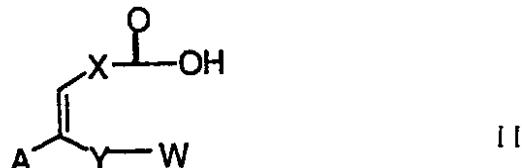
50

らも明らかなように、広範囲の既知の匂い物質又は匂い物質混合物を使用できる。このような組成物の製造において、先述の匂い物質又は匂い物質混合物を、香料業者には既知の方法、例えばW.A.Poucher,Perfumes,Cosmetics,Soaps,2nd vol.,7th edition,Chapman and Hall,London 1974、に記載された方法で使用できる。

【0028】

本発明の化合物又は式I化合物又はその混合物の製造法は、次式

【化7】

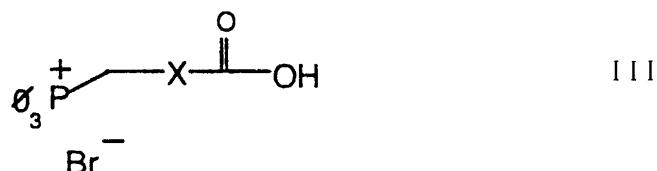


(式II中、A、X及びYは前述した意味を持ち、WはOH、アルカノアート、例えばアセタート、又は高温や塩基性条件などの既知の方法で脱離できる脱離基、例えばメシラート、トシラート、I、Br、Cl、その他、である。)の化合物をラクトン化すること、及び必要に応じて、このようにして得られた不飽和式I化合物を水素化することからなる。

【0029】

式II化合物は、次式化合物

【化8】



を、次式化合物

【化9】



とWittig反応させることで得られる。また、式II化合物を式I化合物にラクトン化するには、例えば、Collaud(BP No.490044,4th January 1937,C.Collaud,Helv.Chim.Acta,965,1942)の方法で達成できる。

【0030】

- ヒドロキシカルボン酸2,3-ジヒドロキシ-プロピルエステルは、最初に、対応する
- ヒドロキシカルボン酸ナトリウム塩又は式II化合物を、クロロプロパン-1,2-ジオール
で処理し、引き続いて、メタノラート特にナトリウムメタノラートの存在下、内部エステル
交換することで得られる。得られたモノマーは、反応混合物から、グリセロールのような
高沸点溶剤又は同伴剤存在下、蒸留される。

【0031】

式II化合物を式I化合物にラクトン化する可能性のある第二の方法として、特許CH 344712記載の方法がある。すなわち、- ヒドロキシカルボン酸を、塩基(KOH, NaOH、その他)及びグリセロールの存在下、高温加熱し、ポリエステルを得、引き続いて、ナトリウムメチラートを介在させて、内部エステル交換を行うことで遂行される。得られたモノマーは、グリセロールのような高沸点溶媒の存在下、反応器から蒸留される。

【0032】

WがI、Br又はClを意味する時には、式II化合物の式I化合物へのラクトン化は、Mandolini et al.(G.Galli,G.Giannelli,G.Illuminati,L.Mandolini,J.Org.Chem.,Vol.44,No.8,

1258(1979)) の方法に従って、行うことができる。ここでは、式IIの - プロモアルカノアートは、良好な攪拌下にある炭酸カリウムのジメチルスルホキシド懸濁液に滴下される。

【0033】

しかしながら、これら既知の方法の利用は、除去困難な硫黄ノートが製品中に生成するので、匂い物質を製造する上で適していない。我々は、このジメチルスルホキシドが、硫黄フリーの溶媒、特にN-メチルピロリドン、で置換可能であること及びこの方法により、嗅覚的に完全な製品を得ることができることを見いだした。

【0034】

不飽和の式I 化合物の水素化は既知の方法、すなわち触媒的に行うことができる。
適した触媒として、炭素又は炭酸カリウムに担持されたPdや、Pt又はRaney-ニッケル等が例示される。この水素化は、メタノール、エタノール、その他のアルカノール中及び酢酸エチル又は酢酸中で簡単に行われる。また、適した反応温度は、室温から100 度と幅広い。水素化は常圧か又は加圧下で行われ、例えば約60atm.まで又はそれ以上の圧力でも行うことができる。

【0035】

式II化合物の合成は既知のWittig反応で行うことができる。従って、イリドを生成させるため、式III のホスホニウム塩を最初に(約2 当量の)強塩基で処理する。カリウムt-ブトキシド、カリウムt-アミルオキシド、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、水素化カリウム、水素化ナトリウム、ヘキサメチルジシラザン(カリウム又はナトリウム塩)、リチウムジイソプロピルアミド、その他が、塩基として使用可能である。式IV化合物との反応を行わせるには、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ジメチルホルムアミド、HMPA(ヘキサメチルりん酸トリアミド)などの非プロトン性溶媒が適している。反応温度は決定的要因ではなく、適切温度範囲は約78~100 度と、広い。

【0036】

大環状化合物の前駆体合成のためにWittig反応が、しばしば、利用されてきている(Nicolau et al., J.Org.Chem. 44, 4011(1979))。Buech 及びWuest(Helv.Chim.Acta, 62, 2661(1979)) らは、環状C₁₅-ケトンのエクサルトン及びムスコンの合成に、Wittig反応が関与するHorner-Emmons 縮合を利用している。しかしながら、大環状ラクトン類、さらには各種サイズのラクトン環、さらに種々の位置に二重結合を有するラクトン環の合成に対する有用性はまだ未知である。

【0037】

本発明の方法は、環サイズが15、16、17員で、任意に、主にcis型二重結合を有する置換又は非置換大環状ラクトンの製造を初めて可能にするものである。

【0038】

【実施例】

実施例 1

3-メチル-1,5-ペンタンジオール100g(0.846mol)、酢酸エチル108ml 及びAmberlyst (商標) 15をトルエン420ml に溶解し、94 度の還流温度で3 時間加熱した。しかる後、この混合液を冷却し、Celiteを用いてろ過し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。その結果、3-メチル-1,5-ペンタンジオール(25%)、3-メチル-1,5-ペンタンジオールモノアセテート(50%)、及び3-メチル1、5-ペンタンジオールジアセテート(25%)の混合物として、粗生成物104.5gを得た。

【0039】

実施例 2

実施例 1の粗生成物189g、臭化カリウム9g(76mmol)を塩化メチレン377mL に入れ、-10 度、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルラジカル1.18g(7.55mmol)で処理した。12~15%次亜塩素酸溶液(19g/l NaHCO₃ でpH9 に調節)780mlを0 ~ 5 度、50分以内で滴下した。40分後には、冷却しているにもかかわらず、温度は18 度に上昇した。反応混合

10

20

30

40

50

液を2 ~ 8 で1 時間攪拌し、引き続いて、12~15%次亜塩素酸溶液(19g/l NaHCO₃ でpH 9に調節)195mlを、0 ~ 5 で、15分以内で加えた。反応混合液を30分間攪拌したが、この間、反応温度は10まで上昇した。さらに、12~15%次亜塩素酸溶液(19g/l NaHCO₃ でpH9に調節)195mlを、10分間以内で滴下し、温度は6に上昇した。この反応混合液を0 ~ 5 でさらに1.5 時間攪拌した。反応混合液を水に注ぎ、塩化メチレンで2回抽出した。有機相を2N HCl+5g KI及び水+9g Na₂S₂O₃ · 5H₂Oで洗浄(過酸化物テストネガティブ)した。しかる後、Na₂SO₄で乾燥し、濃縮し、粗生成物177gを得た。この粗生成物を蒸留し、生成物114g(b.p.75 ~ 76 、0.2bar)(¹H NMRで、~70%の3-メチル-5-オキソペンタノールアセテート含有)

【0040】

10

実施例 3

(8-カルボキシオクチル)-トリフェニルホスホニウムプロミド156g(0.312mol)を粉碎し、テトラヒドロフラン(THF)330mlに入れた。10分間、攪拌した後、この混合液を-20に冷却し、t-ブトキシカリウム69.9g(0.622mol)/THF90mlで迅速に処理した。反応温度は6に上昇し、反応混合液は暗赤色に変化した。この混合液を50mlのTHFで希釈し、5 ~ 10で1時間攪拌した。しかる後、-20に冷却し、3-メチル-5-オキソペンタノイルアセテート70g(0.30mol、70%)/THF50mlで処理した。この処理で反応温度は15まで上昇した。反応混合液を-10 ~ -8 で1時間攪拌し、しかる後、室温で1時間攪拌した。35まで温度を上げ、さらに30分間攪拌した。反応混合液を水に注ぎ入れ、2N NaOHでpHを12に調整してから、エーテルで2回抽出した。有機相は2N NaOHで洗浄し、水相は85%orthoりん酸で酸性化してから、エーテルで2回抽出した。有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、濃縮した。粗生成物116gを得たが、それをクロマトグラフィーで精製した。不純物(~36g)は主にトリフェニルホスフィンオキシドであった。生成物は、9Z-14-アセトキシ-12-メチルテトラデカ-9-エン酸及び9Z-14-ヒドロキシ-12-メチルテトラデカ-9-エン酸の2:1混合物であった。

【0041】

9Z-14-ヒドロキシ-12-メチルテトラデカ-9-エン酸Z/E=94/6のスペクトル

【外1】

IR(フィルム): 3336; 3005; 2928; 2855; 1711; 1458; 1246; 1057.

30

¹H-NMR(CDCl₃, 200 MHz) 5.4 (2H) m; 3.7 (2H) m; 2.32 (2H) t J = 7 Hz; 0.9 (3H) d J = 6.2.

MS 238 (2); 150 (4); 136 (5); 109 (16); 95 (32); 81 (100); 67 (48); 55 (76); 41 (48).

【0042】

実施例 4

装置:

350ml 三つ口スルホン化フラスコ、特殊ヘッドピース(図1参照)、還流凝縮器、サーモスタッフ、2個の冷却トラップ、常時真空保持HVポンプ

40

実施例 3の粗生成物(~65%)53.5g、グリセロール230ml及び水酸化カリウム1g(85%)/水1mlを、蒸留用ヘッドピースを備えた350mlのスルホン化フラスコに仕込んだ。生成した水、酢酸及び4 ~ 5mlのグリセロールを、高真空中、蒸留除去した。そこで、蒸留用ヘッドピースを取り外し、フラスコに記述した特殊ヘッドピースを取り付け、150mlのグリセロールで満たした。反応混合液を放冷し、1gのナトリウムメトキシドを加え、生成したメタノールを真空除去した。高真空中(3 ~ 4mbar)で18時間、還流下(初期内部温度155)、170 ~ 180で、反応混合液を加熱した。

【0043】

この反応時間の後、15mm厚のラクトン層が特殊ヘッドピース内に形成されていた。これを

50

放置冷却した後、ナトリウムメトキシド1gを加え、生成したメタノールを真空蒸留除去した。42時間の蒸留後、添加を繰り返した。全66時間の還流後、放置冷却した。ヘッドピース内容物を水で希釈し、エーテルで4回抽出した。有機相を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。粗生成物28gを得、それをWidmerカラム上で蒸留(拡散ポンプ使用)し、20gの13-メチルオキサシクロペニタデカ-10-エン-2-オン、Z/E=94/6を得た。

【外2】

IR (フィルム): 3008; 2927; 2857; 1734; 1459; 1378; 1245; 1180; 1146; 1055.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) 5.45 (2H) m; 4.2 (2H) m; 0.95 (3H) d J = 6.2 Hz.

10

¹³C-NMR (CDCl₃) 173.9 (s); 131.3 (d); 127.8 (d); 61.9 (t); 36.2 (t); 34.0 (t); 33.9 (t); 31.2 (d); 27.62 (t); 27.60 (t); 27.1 (t); 26.8 (t); 25.6 (t); 24.8 (t) 18.6 (9).

MS 238 (2); 196 (2); 150 (5); 136 (5); 123 (5); 109 (14); 95 (30); 81 (100); 67 (49); 55 (53); 41 (48); 27 (15).

匂い：ジャコウ様、脂肪様、果実様、おしゃれい様、ラクトン様

【0044】

実施例5

20

10-カルボキシデシルトリフェニルホスホニウムプロミド527g(1mol)をテトラヒドロフラン1.4lに懸濁させ、これにカリウムt-ブトキシド248g(2.2mol)のテトラヒドロフラン1l溶液を0で添加した。5で30分間攪拌した後、テトラヒドロピラン-2-オール120g(1.18mol)を、0~10で加え、反応混合液を室温で90分間攪拌した。しかる後、反応混合液を水に注ぎ入れ、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。4N硫酸で水相のpHを2に調節し、t-ブチルメチルエーテルで抽出し、274gの粗生成物を得た。10mlの硫酸を触媒として、700mlのメタノールで粗生成物552gをエステル化(3時間、還流温度)し、粗生成物の精製を行った。一般的な後処理後、620gの粗エステルを得、それを蒸留精製し、301g(53%)の16-ヒドロキシヘキサデカ-11-エン酸メチル、Z/E=94/6を得た。

【0045】

30

実施例6

3lフラスコ中で、Z-16-ヒドロキシヘキサデカ-11-エン酸メチル240g、水酸化カリウム50gを、500mlのメタノールに溶解した。この混合液を還流温度で2時間加熱し、しかる後、メタノールを蒸留除去し、その残留物にグリセロール800mlを加えた。グリセロール250mlを蒸留除去(150、3mmHg)し、3-クロロプロパン-1,2-ジオールを150でゆっくりと加えた。得られた反応混合液を、この温度で1時間攪拌した。しかる後、3-クロロプロパン-1,2-ジオールとグリセロールの混合物200mlを蒸留除去(120~148、3mmHg、内部温度160~170)した。反応混合液を60まで冷却し、この温度で5.4Mエタノール性ナトリウムメトキシド溶液25mlで処理した。この混合液をさらに蒸留(3mmHg, 180~200)して、グリセロールを連続的に置換した。二相混合物950mlを蒸留除去してから、ヘキサンで残留物を抽出した。蒸留後、12Z-オキサシクロヘプタデカ-12-エン-2-オン、Z/E=91/9を得た。

【0046】

40

【外3】

IR (フィルム) 2928; 2857; 1736; 1461; 1245; 1174.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) 5.35 (2H) m; 4.1 (2H) t *J* = 6.5 Hz; 2.32 (2H) t *J* = 7.5 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃) 173.35 (s); 130.04 (d); 129.06 (d); 63.83 (t); 34.09 (t); 28.43 (t); 28.27 (t); 28.15 (t); 27.34 (t); 27.10 (t); 26.85 (t); 26.85 (t); 26.08 (t); 5.63 (t); 24.41 (t).

MS: 252 (s); 224 (5); 195 (6); 164 (7); 150 (8); 135 (24); 123 (12); 107 (26); 96 (47); 82 (97); 67 (100); 55 (60); 41 (53); 29 (8). 10

匂い：ジャコウ様、アンブレットジャコウ、ムスク174 及びチベトリド類似、
【0047】

実施例 7

この操作は実施例 3と同様にして行った。

(3- カルボキシプロピル) トリフェニルホスホニウムブロミド27.4g(63.8mmol) をテトラヒドロフラン(THF)100ml中に仕込み、カリウム*t*-ブトキシド17.2g / THF25ml で処理した。11- プロモウンデカナール28.5g(60%、69mmol) をこの混合液に添加した。一般的な後処理後、粗生成物20g を、そのクロマトグラフィー精製後、9Z-15- プロモペンタデカ-4- エン酸、Z/E=91/9を14g(66%)得た。 20

【外4】

IR (液体): 3008; 2926; 2854; 1711; 7436; 1281; 1252; 1211.

¹H-NMR (CDCl₃) 5.4 (2H) m; 3.4 (2H) t *J* = 7 Hz; 2.4 (4H) m.

MS 300 (2); 258 (9); 238 (35); 150 (17); 137 (25); 123 (32); 110 (38); 96 (88); 82 (91); 69 (98); 55 (100); 41 (86); 29 (32). 30

【0048】

実施例 8

窒素雰囲気下、炭酸カリウム17g をN-メチルピロリドン200ml に懸濁させた。Z-15- プロモペンタデカ-4- エン酸13g(41mmol)/N-メチルピロリドン120ml 溶液を、精密添加滴下ポートを用い、110 ~ 115 で攪拌する一方、7 時間かけて滴下した。反応混合液をゆっくりと冷却する一方、さらに1 時間攪拌を継続し、しかる後、その混合液を水に注ぎ入れた。エーテルで抽出を行い、その抽出液を水及び飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。粗生成物9.7gを得、それをクロマトグラフにかけてから、バルブ管中で蒸留し、Z-オキサシクロヘキサデカ-5- エン-2- オン、Z/E=91/9を5.8g(60%) 得た。 40

【外5】

IR (フィルム) 3008; 2928; 2857; 1737; 1459; 1350; 1254; 1166; 1041.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) 5.41 (2H) m; 4.15 (2H) t J = 6.2.

¹³C-NMR (CDCl₃) 172.9 (s); 131.15 (d); 127.6 (d); 64.15 (t); 35.25 (t); 27.52 (t); 27.47 (t); 27.16 (t); 27.10 (t); 26.95 (t); 26.64 (t); 26.60 (t); 25.58 (t); 24.48 (t); 23.54 (t).

MS 238 (5); 220 (2); 178 (3); 163 (2); 149 (7); 135 (9); 126 (14); 112 (22); 96 (69); 82 (90); 67 (100); 55 (94); 41 (85).

10

匂い：ジャコウ様、脂肪用、おしろい粉用、ラクトン様

【0049】

実施例 9

この操作は実施例 3と同様にして行った。

(7-カルボキシヘプチル)トリフェニルホスホニウムプロミド48.5g(0.1mol)をテトラヒドロフラン(THF)150mlに懸濁させた。カリウムt-ブトキシド24.7g (0.22mol)/THF50mlを添加後、8-ブロモオクタナール26.4g(0.12mol)を滴下した。一般的な後処理後、粗8Z-16-ブロモヘキサデカ-8-エン酸、Z/E=93/6を得た。

20

【外6】

IR: 3004; 2928; 2855; 1709; 1438; 1160; 1121.

¹H-NMR (CDCl₃) 5.35 (2H) m; 3.4 (2H) t J = 6,25; 2.35 (2H) t J = 7.5.

【0050】

実施例 10

この操作は実施例 8と同様にして行った。

30

炭酸カリウム41.5gをN-メチルピロリドン400mlに入れ、8Z-16-ブロモヘキサデカ-8-エン酸34g(0.1mol)/N-メチルピロリドン溶液で処理した。一般的な後処理後、8gの粗生成物を得た。クロマトグラフィー処理後、球管蒸留を行い、11.2g(44%)の2-オキサシクロヘキサデカ-9-エン-2-オン、Z/E=93/6を得た。

【外7】

IR (フィルム) 3003; 2929; 2856; 1735; 1461; 1346; 1247; 1182; 1076.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) 5.39 (2H) m; 4.12 (2H) t J = 5.5 Hz; 2.33 (2H) t J = 7.5.

40

¹³C-NMR (CDCl₃) 173.8 (s) 130.0 (d); 129.8 (d); 64.0 (t); 34.6 (t); 29.1 (t); 28.7 (t); 28.3 (t); 28.0 (t); 27.95 (t); 27.86 (t); 27.83 (t); 26.3 (t); 26.1 (t); 25.9 (t); 24.9 (t).

匂い：強いジャコウ様、ラクトン様、ニトロジャコウ類似、アンプレットムスク及びアンブレトン(リモネンアルデヒド)、木様、動物様

【0051】

実施例 11

この操作は実施例 3と同様にして行った。

(7-カルボキシヘプチル)-トリフェニルホスホニウムプロミド97g(0.2mol)を、500ml の

50

テトラヒドロフラン(THF)に溶解し、これにカリウムt-ブトキシド45g(0.4mol)/THF200ml溶液を加えた。しかる後、7-ヒドロキシ-ヘプタン-2-オン26g(0.2mol)を加えた。一般的な後処理後、49gの粗生成物を得、クロマトグラフィー精製後、27.6g(60%)の14-ヒドロキシ-9-メチルテトラデカ-8-エン酸、Z/E=80/20を得た。

【外8】

¹H-NMR (CDCl₃ 200 MHz) 5.1 (1H) t J = 6.5 Hz; 3.65 (2H) t J = 6.25 Hz; 2.3(2H) t = 7.5 Hz.

【0052】

実施例 12

10

この操作は実施例4と同様にして行った。

14-ヒドロキシ-9-メチルテトラデカ-8-エン酸(Z/E=80/20)24.5g(95.5mmol)をグリセロール50mlに溶解し、水酸化カリウム(50%)0.54gで処理した。その結果としての水分を蒸留除去し、直ちに、蒸留ヘッドピースを取り外し、特殊ヘッドピース(図参照)を取り付け、グリセロールで満たした。ナトリウムメトキシド1gを加えた後、反応混合液を、6mbarで、152まで昇温した。24時間後、さらに1gのMeONaを加えた。48時間後に特殊ヘッドピース内容物の抽出を行い、19gの粗生成物を得た。クロマトグラフィー精製により、19g(82%)の10-メチルオキサシクロペンタデカ-9-エン-2-オン、Z/E=80/20を得た。

【外9】

IR: (フィルム) 2930; 2857; 1735; 1459; 1382; 1251; 1161; 1085.

20

¹H-NMR (CDCl₃ 200 MHz) 5.03 (1H)m; 4.15 (2H) t J = 5.6 Hz (Z isomer) 4.11 (2H) t J = 6.5 (E異性体) 2.35 (2H) m.

MS 238 (3); 210 (2); 149 (3); 135 (3); 123 (13); 109 (26); 95 (53); 81 (88); 67 (89); 55 (90); 41 (100).

30

¹³C-NMR (CDCl₃) 173.8 (s); 134.8 (s); 126.2 (d); 64.4 (t); 34.3 (t); 31.3 (t); 28.5 (t); 28.3 (t); 27.5 (t); 26.9 (t); 26.6 (t); 26.1 (t); 25.5 (t); 24.8 (t); Z異性体

¹³C-NMR (CDCl₃) 173.7 (s); 133.9 (s); 126.0 (d); 63.5 (t); 38.8(t); 33.4 (t); 28.9 (t); 28.4 (t); 27.1 (t); 26.8 (t); 25.5 (t); 24.4 (t); 23.9 (t); E異性体

匂い：ジャコウ様、おしろい粉、かすかに果実様、ワックス様

40

【0053】

実施例 13

13.5g(57mmol)の10-メチルオキサシクロペンタデカ-9-エン-2-オンを60mlのエタノールに溶解し、この溶液に1.14gの10%パラジウム担持炭素触媒触媒を加え、常圧で6.5時間、水素化を行った。しかる後、反応混合液をセライトを通して吸引ろ過し、濃縮した。クロマトグラフィー処理した後、バルブ管で蒸留し、8.4g(62%)の10-メチルオキサシクロペンタデカン-2-オンを得た。

【外10】

IR (フィルム) 2928; 2859; 1735; 1459; 1377; 1343; 1247; 1113; 1047.

¹H-NMR (CDCl₃ 200 MHz) 4.14 (2H) m; 2.35 (2H) m; 0.86 (3H) d *J* = 7 Hz.

MS 240 (0.8); 169 (4); 151 (10); 141 (11); 135 (7); 123 (8); 112 (19); 97 (69); 83 (31); 69 (54); 55 (100); 41 (81); 29 (33).

匂い：ジャコウ様、ラクトン様、木様、ニトロジャコウ様、おしろい粉様、土様

10

【0054】

実施例 14

この操作は実施例 3と同様にして行った。

(5- カルボキシベンチル) トリフェニルホスホニウムプロミド45.7g(0.1mol) をテトラヒドロフラン(THF)200mlに溶解し、この溶液にカリウム*t*-ブтокシド25g(0.22mol)/THF100mlを0 度滴下した。しかる後、9-ヒドロキシ-2-ノナノン15.8g(0.1mol) を加え、30分間攪拌した後、一般的な後処理を行い、28.5g の粗14-ヒドロキシ-7-メチルテトラデカ-6-エン酸を得た。

【0055】

実施例 15

実施例14の方法で製造した粗14-ヒドロキシ-7-メチルテトラデカ-6-エン酸138.5gをメタノール400ml に溶解し、3ml の硫酸で処理し、還流温度で1 時間加熱した。通常の後処理、蒸留後、14-ヒドロキシ-7-メチルテトラデカ-6-エン酸メチル、Z/E=60/40 を93g(90%)得た。

20

【外 11】

IR (フィルム) 3380; 2930; 2856; 1742; 1437; 1173; 1059.

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz) 5.1 (1H) t *J* = 7 Hz; 3.68 (3H) s; 3.65 (2H) t *J* = 6.25 Hz;

2.31 (2H) t *J* = 7.5.

30

MS: 270 (1); 220 (2); 171 (7,8); 138 (16); 123 (31); 109 (19); 95 (61); 81 (87); 67 (65); 55 (100); 41 (63); 29 (19).

【0056】

実施例 16

14-ヒドロキシ-7-メチルテトラデカ-6-エン酸メチル84.5g(0.31mol)、86%水酸化カリウム21g/メタノール220ml 溶液、クロロプロパン-1,2-ジオール72g、5.4Mメタノール性ナトリウムメトキシド溶液9ml を、実施例6 と同様に混合した。高真空下(0.1Torr)、生成物を蒸留(b.p.114) し、引き続いてクロマトグラフィー処理を行い、8-メチルオキサシクロペンタデカ-7-エン-2-オン、Z/E=60/40 を29g(38%)得た。

40

【外 12】

IR (フィルム) 2931; 2858; 1736; 1459; 1234; 1153; 1058.

¹H-NMR (CDCl₃ 200 MHz) 5.06-5.22 (1H) m; 4.05-4.2 (2H) m; 2.22-2.4 (2H) m.

¹³C-NMR (CDCl₃) 173.6 (s); 173.5 (s); 135.8 (s), 134.9 (s); 125.1 (d); 124.3 (d); 63.6 (t);
63.5 (t); 38.5 (t); 35.1 (t); 33.9 (t); 29.8 (t); 29.5 (t); 28.8 (t); 28.1 (t); 27.63 (t); 27.62 (t);
27.36 (t); 27.2 (t); 26.8 (t); 26.5 (t); 26.0 (t); 25.93 (t); 25.8 (t); 25.1 (t); 24.7 (t); 24.5 (t);
23.2 (9); 15.4 (9). 10

匂い：弱いジャコウ類似臭

【0057】

実施例 17

Z-8-メチルオキサシクロペニタデカ-7-エン-2-オン 25g(0.10mol)をメタノール150mlに溶解し、5%パラジウム担持炭素触媒2gを用いて、100mbar 加圧で水素化を1.5時間行った。しかる後、Celiteを通してろ過を行い、溶液を濃縮し、バルブ管で蒸留し、クロマトグラフィー処理をした。8-メチルオキサシクロペニタデカン-1-オンを20g(83%)得た。

【外13】

IR (CDCl₃) 2930; 2859; 1736; 1460; 1246; 1167. 20

¹H-NMR (CDCl₃ 200 MHz) 4.3-4.0 (2H) m; 2.5-2.2 (2H) m; 0.85 (3H) d J = 7.0Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃) 173.9 (s); 63.8 (t); 34.9 (t); 33.9 (t); 32.2 (t); 30.5 (d); 28.4 (t); 28.2 (t);
26.9 (t); 26.2 (t); 24.8 (t); 24.8 (t); 24.5 (t); 23.3 (t); 20.8 (q).

MS 240 (1); 138 (12); 125 (15); 110 (11); 97 (21); 83 (35); 69 (57); 55 (100); 41 (84); 27
(39). 30

匂い：ジャコウ、アンブレットジャコウ及びアンブレットリド類似、おしゃれい粉様、花香様、ニトロジャコウ様、アンバー様、果実様

【0058】

実施例 18

この操作は実施例 3と同様にして行った。

(6-カルボキシヘキシル)トリフェニルホスホニウムプロミド95g(0.2mol)のテトラヒドロフラン(THF)600ml溶液を、カリウムt-ブトキシド48g(0.42mol)/THF200ml溶液に加え、その後、8-ヒドロキシ-6-メチル-2-オクタノン29g(0.18mol)を添加した。後処理及びクロマトグラフィー処理後、14-ヒドロキシ-8,12-ジメチルテトラデカ-7-エン酸、Z/E=58/42を26g(48%)得た。 40

【外14】

IR (フィルム) 2930; 2857; 1710; 1461; 1202; 1062.

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz) 5.1 (1H) t J = 7.5; 3.7 (2H) m; 2.33 (2H) t J = 7 Hz; 0.9 (3H) d J = 6.3.

MS 270 (2); 252 (7); 137 (15); 123 (77); 109 (26); 95 (62); 81 (100); 69 (55); 55 (88); 41 (55); 29 (19).

10

【0059】

実施例 19

14-ヒドロキシ-8,12-ジメチルテトラデカ-7-エン酸24.5g(0.09mol)をメタノール50mlに溶解し、フェノールフタレンを添加した。この溶液に、85%水酸化カリウム6gをメタノール50mlに溶解した溶液を、色相変化が起こるまで滴下した。引き続いて、メタノールを蒸留除去し、グリセロール80mlを加え、その30mlを留出させた。しかる後、クロロプロパン-1,2-ジオール20g(0.18mol)を130℃で加え、その温度で反応混合液を1時間攪拌した。過剰クロロプロパン-1,2-ジオールを留出させ、70℃で、5.4Mメタノール性ナトリウムメトキシド溶液4mlで処理した。特殊ヘッドピース(図参照)を取り付け、還流温度加熱を48時間続けた。生成物-グリセロール混合物を、1lの水に注ぎ、ヘキサンで3回抽出した。有機相を飽和炭酸水素カリウム溶液で洗浄し、乾燥してから、濃縮を行い、さらに高真空下、バルブ管で蒸留した。9,13-ジメチルオキサシクロペニタデカ-8-エン-2-オン、Z/E=58/42を19g(83%)得た。

20

【外15】

IR (フィルム) 2928; 2858; 1734; 1457; 1378; 1249; 1152; 1068.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) 5.1 (1H) m; 4.3-3.92 (2H) m; 2.31 (2H) t J = 6.5 Hz; 0.9 (3H) t J = 6 Hz.

30

¹³C-NMR (CDCl₃) 174.1 (s); 174.0 (s); 134.9 (s); 134.2 (s); 125.7 (d); 125.6 (d); 62.5 (t); 62.1 (t); 38.5 (t); 37.0 (t); 35.9 (t); 34.38 (t); 34.35 (t); 34.2 (t); 33.6 (t); 30.1 (t); 29.8 (d); 29.4 (d); 28.8 (t); 28.5 (t); 27.9 (t); 27.3 (t); 27.2 (t); 26.9 (t); 25.2 (t); 24.8 (t); 24.5 (t); 23.1 (t); 22.9 (q); 19.5 (q); 18.6 (q); 15.2 (q).

MS 252 (11); 245 (45); 137 (15); 123 (93); 108 (29); 95 (60); 81 (100); 67 (53); 55 (79); 41 (59); 29 (23).

40

匂い：ジャコウ様、果実様、おしゃれい粉様、ラクトン様、土様、良好付着性

【0060】

実施例 20

9,13-ジメチルオキサシクロペニタデカ-8-エン-2-オン9g(0.035mol)を酢酸エチル100mlに溶解し、この溶液に5%パラジウム担持活性炭1gを加え、常圧下、水素化を行った。しかる後、反応混合液をCeliteを通してろ過し、濃縮して、バルブ管で蒸留した。9,13-ジメチルオキサシクロペニタデカン-2-オンを9g(99%)得た。

【外16】

IR (フィルム) 2928; 2859; 1736; 1459; 1378; 1245; 1156; 1116; 1056.

¹H-NMR (CDCl₃) 4.4-3.92 (2H) m; 2.5-2.2 (2H) m.

¹³C-NMR 174.1 (s); 174.0 (s); 62.19 (t); 62.15 (t); 36.5 (t); 35.9 (t); 35.27 (t); 35.26 (t); 34.9 (t); 33.9 (t); 33.8 (t); 33.4 (t); 33.2 (t); 30.6 (d); 29.4 (d); 27.8 (t); 27.4 (d); 27.32 (d); 27.31 (t); 26.7 (t); 26.5 (t); 25.0 (t); 24.7 (t); 24.5 (t); 22.7 (t); 22.2 (t); 20.5 (q); 20.3 (q); 19.6 (q); 19.1 (q).

MS 245 (45); 170 (30); 152 (35); 140 (55); 125 (47); 111 (33); 97 (62); 83 (66); 69 (87); 55 (100); 41 (85); 29 (43).

匂い：ジャコウ様、果実様、おしろい粉様、花香様、ラクトン様、土様、脂肪様

【0061】

実施例 21

この操作は実施例 3と同様にして行った。

(5-カルボキシペンチル)トリフェニルホスホニウムプロミド60g(0.13mol)をテトラヒドロフラン(THF)250mLに懸濁させ、これにカリウムt-ブトキシド30g(0.26mol)/THF20mL溶液を添加し、引き続いて、10-プロモデカナール26g(0.11mol)を加えた。通常の後処理後、粗6Z-16-プロモヘキサデカ-6-エン酸、Z/E=93/7を28g(65%)得た。

【外17】

IR (フィルム) 2927; 2854; 1709; 1438; 1162; 1121; 723.

¹H-NMR (CDCl₃ 200 MHz) 5.36 (2H) m; 3.4 (2H) t *J* = 6.3 Hz; 2.4 t *J* = 7.5 Hz.

MS 252 (15); 183 (9); 152 (14); 137 (11); 123 (15); 110 (17); 96 (39); 81 (51); 69 (66); 55 (100); 41 (70).

【0062】

実施例 22

炭酸カリウム25gをN-メチルピロリドン300mLに懸濁させ、この懸濁液に、攪拌下、110~115℃で、粗6Z-16-プロモヘキサデカ-6-エン酸30g(0.09mol)/N-メチルピロリドン200mL溶液を10時間以内で滴下した。通常の後処理後、18gの粗生成物を得、クロマトグラフィー精製後、12g(53%)のZ-オキサシクロヘプタデカ-7-エン-2-オン、Z/E=93/7を得た。

【外18】

IR: (cm^{-1}) 3002; 2928; 2856; 1735; 1461; 1233; 1147.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 200 MHz) 5.32 (2H) m; 4.12 (2H) t $J = 5.5$ Hz; 2.31 (2H) t $J = 7.5$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 173.4 (s); 130.3 (d); 129.4 (d); 64.4 (t); 34.8 (t); 29.0 (t); 28.5 (t); 28.2 (t); 27.9 (t); 27.6 (t); 27.3 (t); 27.2 (t); 26.8 (t); 26.0 (t); 25.8 (t); 24.7 (t).

10

MS 252 (2); 109 (11); 95 (29); 81 (53); 67 (69); 55 (74); 41 (100); 27 (53).

匂い：アンブレット種子様、果実様、ジャコウ様、脂肪様、花香様

【0063】

実施例 23

この操作は実施例 3と同様にして行った。

(11-カルボキシウンデシル) トリフェニルホスホニウムプロミド130g(0.24mol) をテトラヒドロフラン(THF)800mlに溶解し、この溶液にカリウムt-ブトキシド58g(0.51mol)/THF200ml 溶液を添加した。引き続き、4-クロロブタニル28g(0.26mol)を加えた。通常の後処理 20 後、粗12Z-16- クロロヘキサデカ-12-エン酸、Z/E=97/36 を60g(86%)得た。

【外19】

IR (cm^{-1}) 3005; 2926; 2854; 1709; 1438; 1285; 1167; 723; 694.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 200 MHz) 5.5 - 5.2 (2H) m; 3.51 (2H) t $J = 6.5$; 2.32 (2H) t $J = 7.5$ Hz.

MS 252 (9); 123 (11); 109 (19); 95 (45); 81 (92); 68 (100); 55 (100); 41 (82); 29 (19).

30

【0064】

実施例 24

この操作は実施例 8と同様にして行った。

炭酸カリウム45g をN-メチルピロリドン700ml に溶解し、この溶液に16- クロロヘキサデカ-12-エン酸57.6g/N-メチルピロリドン300ml 溶液を、100 ~ 110 ℃、5 時間以内で滴下した。通常の後処理、クロマトグラフィー処理後、13Z-オキサシクロヘプタデカ-13-エン-2- オン、Z/E=97/3を28g(55%)得た。

【外20】

IR (cm^{-1}) 3004; 2928; 2856; 1737; 1459; 1343; 1248; 1169.

40

$^1\text{H-NMR}$ 5.45-5.27 (2H) m; 4.12 (2H) t; 2.34 (3H) t.

$^{13}\text{C-NMR}$ 173.7(s); 130.9 (d); 128.4(d); 63.6 (t); 34.1 (t); 28.8 (t); 27.8 (t); 27.5 (t); 27.5 (t); 27.2 (t); 27.1 (t); 26.8 (t); 26.7 (t); 26.1 (t); 24.6 (t); 23.8 (t).

MS: 252 (1); 109 (9); 95 (27); 81 (67); 67 (100); 55 (70); 41 (88); 27 (23).

50

匂い：ジャコウ様、ムスクケトン類似、おしろい粉様、果実様よりむしろアンブレットリド様、アンブレット様、ラクトン様、脂肪様、花香様

【0065】

実施例 25

この操作は実施例 3と同様にして行った。

(4- カルボキシブチル) トリフェニルホスホニウムプロミド164.6g(0.37mol) をテトラヒドロフラン(THF)700mlに溶解し、この溶液に、カリウムt-ブトキシド101g(0.9mol)/THF150ml 溶液を加え、引き続いて、11- ヒドロキシ-2- ウンデカノン68g(0.36mol)/THF50ml 溶液を添加した。通常の後処理後、98g の粗5Z-6- メチルペンタデカ-5- エン酸を得た。

【0066】

10

実施例 26

6-メチルペンタデカ-5- エン酸98g (前実施例の生成物) をメタノール305ml に溶解し、この溶液に2ml の硫酸を加えてから、還流温度で2 時間反応させた。しかる後、反応混合液を水に注ぎ、飽和炭酸水素カリウム溶液で塩基性にしてから、t-ブチルメチルエーテルで2 回抽出した。抽出溶液を濃縮し、高真空下、蒸留(0.1Torr, 162 ~ 170) して、75g(85%)の6-メチルペンタデカ-5- エン酸メチル、Z/E=56/46 を得た。

【外21】

IR (フィルム) 3365; 2928; 2855; 1741; 1437; 1369.

20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 5.1 (1H) t $J = 7.5$ Hz; 3.65 (3H)s; 3.62 (2H) t $J = 6.25$ Hz; 2.3 (2H) t $J = 7.5$ Hz.

MS 284 (2); 201 (2); 173 (6); 151 (8); 137 (23); 124 (26); 109 (31); 95 (77); 82 (91); 67 (79); 55 (100); 41 (76); 27 (26).

【0067】

実施例 27

この操作は実施例 6と同様にして行った。

5Z-6- メチルペンタデカ-5- エン酸メチル87g(0.3mol) 及び86%水酸化カリウム19.5g を200ml のメタノールに溶解し、この溶液に3-クロロプロパン-1,2-ジオール66g とグリセロール200ml 並びに5.4Mメタノール性ナトリウムメトキシド溶液5ml を添加した。通常の後処理後、生成物をVigreux カラムを用いて、高真空下、蒸留し、59g(78%)の7-メチルオキサシクロヘキサデカ-6- エン-2- オン、Z/E=56/46 を得た。

30

【外22】

IR (フィルム) 2928; 2856; 1737; 1456; 1309; 1241; 1153.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 200 MHz) 5.1 (1H) m; 4.15 (2H) m; 2.32 (2H) m.

40

$^{13}\text{C-NMR}$ 173.7(s); 173.5 (s); 136.0 (s); 135.5 (s); 124.4 (d); 124.2 (d); 64.8 (t); 64.0 (t); 38.9 (t); 34.3 (t); 32.5 (t); 30.4 (t); 28.2 (t); 27.67 (t); 27.66 (t); 27.34 (t); 27.31 (t); 27.29 (t); 27.23 (t); 26.84 (t); 26.79 (t); 26.72 (t); 26.69 (t); 26.2 (t); 25.9 (t); 25.8 (t); 25.7 (t); 25.5 (t); 24.3 (t); 22.8 (q); 14.9 (q).

MS 252 (13); 210 (12); 151 (13); 140 (15); 124 (22); 110 (33); 95 (100); 81 (90); 67 (66); 55 (85); 41 (68); 29 (21).

50

匂い：ジャコウ様、果実様、グリーン様

【0068】

実施例 28

7-メチルオキサシクロヘキサデカ-6-エン-2-オン 28g(0.11mol)を酢酸エチル200mlに溶解し、5%パラジウム担持炭素2g存在下、150mbarの水素圧で水素化を行った。反応混合液を Celite を通してろ過し、ろ液濃縮後、バルブ管を用いて蒸留した。26g(92%)の7-メチルオキサシクロヘキサデカン-2-オンを得た。

【外23】

IR(フィルム) 2929; 2858; 2858; 1737; 1461; 1377; 1237; 1167; 1111.

10

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 200 MHz) 4.3-4.1 (2H) m; 2.33 (2H) m; 0.86 (3H) d $J = 6.5$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 173.8 (s); 63.7 (t); 35.39 (t); 34.49 (t); 33.31 (t); 30.49 (d); 28.23 (t); 27.07 (t); 26.77 (t); 26.16 (t); 26.06 (t); 26.01 (t); 25.38 (t); 25.02 (t); 24.07 (t); 20.57 (q).

MS 254 (0.4); 210 (4); 137 (6); 124 (41); 111 (32); 97 (42); 83 (67); 69 (72); 55 (100); 41 (63); 29 (17).

20

匂い：ジャコウ様、花香様、果実様、ラクトン様、おしゃれい粉様

【0069】

実施例 29

この操作は実施例 3と同様にして行った。

(8-カルボキシオクチル)トリフェニルホスホニウムプロミド 100g(0.2mol)をテトラヒドロフラン(THF)500mlに溶解し、カリウム t-ブトキシド 47g(0.42mol)/THF300ml 溶液で処理し、かかる後、7-ブロモヘプタナール 33g(0.17mol)で処理した。通常の後処理とクロマトグラフィー処理後、49g(74%)の9Z-16-ブロモヘキサデカ-9-エン酸、Z/E=98/2を得た。

30

【外24】

IR(フィルム) 3004; 2928; 2854; 1709; 1463; 1285; 937.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) 5.35 (2H) m; 3.4 (2H) t $J = 6.5$ Hz; 2.35 (2H) t $J = 7.5$ Hz.

MS 232 (0.39); 316 (3); 272 (7.8); 252 (49); 234 (6); 182 (5); 164 (10); 150 (17); 137 (24); 123 (29); 110 (33); 96 (57); 83 (68); 69 (96); 55 (100); 41 (96); 29 (35).

40

【0070】

実施例 30

この操作は実施例 8と同様にして行った。

炭酸カリウム 40g(0.29mol)を微細粉体として、N-メチルピロリドン 600ml に懸濁させた。この懸濁液に、Z-16-ブロモヘキサデカ-9-エン酸 49g(0.147mol)/N-メチルピロリドン 300ml 溶液を、6時間以内で滴下した。標準的な後処理後、バルブ管蒸留と再結晶化を行い、19g(51%)の10Z-オキサシクロヘプタデカ-10-エン-2-オン、Z/E=98/2を得た。

【外25】

IR (フィルム) 3002; 2929; 2856; 1736; 1460; 1343; 1242; 1177; 1059; 722.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) 5.36 (2H) m; 4.15 (2H) t J = 5.5 Hz; 2.34 (2H) t J = 6.5 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃) 173.61 (s); 130.12 (d); 129.88 (d); 64.11 (t); 34.51 (t); 29.05 (t); 28.46 (t); 28.32 (t); 27.98 (t); 27.68 (t); 27.57 (t); 26.31 (t); 25.77 (t); 25.64 (t); 25.00 (t).

MS 284 (2); 201 (2); 173 (6); 151 (8); 137 (23); 124 (26); 109 (31); 95 (77); 82 (91); 67 (79); 55 (100); 41 (76); 27 (26).

匂い：ジャコウ様、アンブレットジャコウ及びアンブレットリドに類似、おしろい粉様、強力な果実様、グリーン、土様、苔様

【0071】

実施例 31

この操作は実施例 3と同様にして行った。

(6- カルボキシヘキシル) トリフェニルホスホニウムプロミド 94g(0.2mol) をテトラヒドロフラン (THF) 500mI に懸濁させ、この懸濁液にカリウム t-ブトキシド 47g(0.42mol)/THF 200mI 溶液を添加し、次いで、9-プロモノナール 50g(0.22mol)を添加した。通常の後処理及びクロマトグラフィー処理後、52g(78%)の7Z-16-プロモヘキサデカ-7-エン酸、Z/E=90/10を得た。

【外26】

IR (フィルム) 3004; 2927; 2854; 1709; 1462; 1277; 1239; 939.

H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) 5.36 (2H) m; 3.4 (2H) t J = 7 Hz; 2.35 (2H) t J = 7.5 Hz.

MS 252 (13); 150 (7); 123 (13); 110 (18); 96 (36); 83 (43); 69 (60); 55 (100); 41 (67); 29 (20).

【0072】

実施例 32

この操作は実施例 8と同様にして行った。

炭酸カリウム 41g をN-メチルピロリドン 600mI に懸濁させ、この懸濁液に7Z-16-プロモヘキサデカ-7-エン酸 51g(0.15mol)/N-メチルピロリドン 400mI 溶液を、90°、8時間以内で滴下した。通常の後処理及びクロマトグラフィー処理後、30g(77%)の8Z-オキサシクロヘプタデカ-8-エン-2-オン、Z/E=90/10を得た。

【外27】

10

20

30

40

IR (フィルム) 3000; 2927; 2855; 1736; 1460; 1385; 1257; 1184; 1069.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) 5.3 (2H) m; 4.13 (2H) t *J* = 6 Hz; 2.32 (2H) t *J* = 7 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃) 173.71 (s); 130.04 (d); 129.88 (d); 63.51 (t); 34.37 (t); 29.29 (t); 28.66 (t); 28.58 (t); 28.38 (t); 28.32 (t); 28.22 (t); 27.51 (t); 26.81 (t); 26.66 (t); 25.19 (t); 25.13 (t).

10

MS 252 (4); 149 (8); 137 (8.6); 123 (13); 109 (23); 96 (62); 81 (100); 67 (97); 54 (64).

匂い：ジャコウ様、ドライ、アンブレット種子油類似、おしろい粉様、花香様、果実様、ラクトン様、動物様

【0073】

実施例 33

この操作は実施例 3と同様にして行った。

(5- カルボキシベンチル) トリフェニルホスホニウムプロミド325g(0.7mol)をテトラヒドロフラン(THF)1500mlに溶解した。この溶液に、カリウム*t*-ブトキシド180g(1.6mol)/THF 700mlを加えた後、この反応混合液を9-ヒドロキシ-2-デカノン(純度70%)175g(0.71mol)で処理した。通常の後処理後、186gの粗14-ヒドロキシ-7-メチル-ペンタデカ-6-エン酸を得た。この生成物をメタノール400mlに溶解し、さらに5mlの濃硫酸を加えた後、還流下、2時間加熱した。後処理、バルブ管蒸留及びクロマトグラフィー後、102g(50%)の14-ヒドロキシ-7-メチル-ペンタデカ-6-エン酸メチルを得た。

20

【外 2 8】

IR (フィルム) 3419; 2929; 2856; 1741; 1437; 1374; 1201; 1172.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) 5.1 (1H) t *J* = 7.5 Hz; 3.8 (2H) m; 3.68 (3H) s; 2.3 (2H) t *J* = 7.5 Hz; 1.19 (3H) d *J* = 6.3 Hz.

30

MS 284 (3); 266 (4); 168 (2); 149 (10); 137 (28); 123 (14); 108 (35); 95 (74); 81 (100); 67 (57); 55 (78); 41 (41); 29 (11).

【0074】

実施例 34

この操作は実施例 19 と同様にして行った。

14-ヒドロキシ-7-メチルペンタデカ-6-エン酸メチル105g(0.37mol)と86%水酸化カリウム26g(0.388mol)を、メタノール200mlに溶解し、3-クロロプロパン-1,2-ジオール90g(0.8mol) / グリセロール300ml 溶液並びに30%メタノール性カリウムメトキシド溶液15mlで処理した。カリウムメトキシド溶液添加後、蒸留用ヘッドピースを特殊ヘッドピース(図1 参照)に置換し、2 ~ 4mbar の圧力下、180 °C で4時間還流させた。抽出操作後、69.5g(74%)の8,15-ジメチルオキサシクロペンタデカ-7-エン-2-オン、Z/E=6/4を得た。

40

【外 2 9】

IR (フィルム) 2920; 2857; 1731; 1459; 1376; 1237; 1130; 1056.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) 5.11 (1H) m; 4.94 (1H) m; 1.56 (3H) s; 1.21 (3H) d *J* = 6.25 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃) 173.44 (s); 173.24 (s); 135.98 (s); 134.85 (s); 125.29 (d); 124.41 (d); 70.27 (d); 70.16 (d); 38.32 (t); 35.73 (t); 35.58 (t); 34.71 (t); 34.26 (t); 29.74 (t); 29.55 (t); 28.89 (t); 27.80 (t); 27.69 (t); 27.46 (t); 27.34 (t); 26.88 (t); 25.95 (t); 25.74 (t); 25.11 (t); 24.98 (t); 24.44 (t); 23.98 (t); 23.26 (q); 20.53 (q); 19.61 (q); 15.40 (q).

MS 252 (4); 154 (15); 137 (15); 121 (7); 107 (30); 95 (88); 81 (100); 67 (73); 55 (93); 41 (80); 29 (26).

匂い：ジャコウ様、おしろい粉様、ニトロジャコウ類似、動物様、脂肪様

【0075】

実施例 35

この操作は実施例 5と同様にして行った。

1.8lのテトラヒドロフラン中で、10-カルボキシデシル-トリフェニルホスホニウムプロミド422g(0.8mol)とカリウム*t*-ブтокシド204g(1.81mol)を反応させ、実施例 2由来の70%3-メチル-5-オキソ-ペンタノールアセテートで処理した。実施例 5と同様の後処理を行い、297gの粗生成物を得た。この生成物を実施例 5と同様にエステル化し、後処理及び蒸留後、168.9g(70.9%)の16-ヒドロキシ-14-メチル-ヘキサデカ-11-エン酸エステル(*Z/E*=85/5)を得た。

【外30】

IR (液体) 3419; 3005; 2926; 2854; 1741; 1458; 1436; 1375; 1265; 1197; 1172; 1058.

H-NMR (CDCl₃) 5.4 (2H) m; 3.7 (3H) s; 2.3 (2H) t; 1.9 (2H) d.

MS 298 (0.39); 185 (7); 109 (22); 95 (33); 81 (100); 74 (18); 68 (31); 55 (57); 41 (30); 29 (9).

【0076】

実施例 36

この操作は実施例 6と同様にして行った。

16-ヒドロキシ-14-メチル-ヘキサデカ-11-エン酸メチル42g(0.14mol)を水酸化カリウム9g/メタノール100mlと反応させ、グリセロール150mlを加えてから、メタノールとグリセロールの50mlを留出させた。しかる後、反応混合液を3-クロロプロパン-1,2-ジオール30gと、150℃で1時間、反応させ、3mmの真空下、70mlに蒸発濃縮した。30%カリウムメトキシド/メタノール溶液3mlを添加後、実施例 6と同様に、特殊ヘッドピースを取り付けて、反応混合液を170～190℃で58時間還流(3～4mbar)させた。蒸留後、26.3g(70%)の15-メチル-オキサシクロヘプタデカ-12-エン-2-オン、*Z/E*=95/5を得た。

【外31】

IR(フィルム) 3006; 2927; 2855; 1736; 1460; 1347; 1250; 1174; 1150; 1118; 1052.

H-NMR (CDCl₃) 5.4 (2H) m; 4.18 (1H) m; 4.10 (1H) m; 2.3 (2H) t; 0.96 (3H) d.

13C-NMR (CDCl₃) 173.7 (s); 131 (d); 127.7 (d); 62.4 (t); 35.1 (t); 34.6 (t); 34.2 (t); 30.6 (d); 28.4 (t); 28.1 (t); 27.9 (t); 27.4 (t); 27.21 (t); 27.15 (t); 26.0 (t); 24.4 (t); 19.2 (q).

MS 266 (4); 251 (2); 238 (5); 224 (10); 123 (7); 109 (19); 95 (30); 81 (100); 68 (47); 55 (53); 41 (43); 29 (15). 10

匂い：ジャコウ様、木様、動物様、スイート、土様、果実様、同種

【0077】

実施例 37

この操作は実施例 3と同様にして行った。

(4-カルボキシ-3-メチル-ブチル)-トリフェニルホスホニウムプロミド 68.1g (149mmol) を THF 150mL に溶解し、カリウム t-ブトキシド 33.4g (298mmol) / THF 50mL 溶液で処理した。この反応混合液に 10-プロモデカナール 35g (149mmol) を添加した。通常の後処理後、111.8g の粗生成物を得、クロマトグラフィー処理後、29g の 3-メチル-5Z-15-プロモペンタデカ-5-エン酸を得た。 20

【外32】

IR(フィルム) 3005; 2926; 2853; 1707; 1309.

H-NMR (CDCl₃) 1 (3H) d; 3.4 (2H) m; 5.4 (2H) m.

MS 272 (31); 252 (14); 230 (4); 192 (6); 151 (10); 123 (12); 110 (18); 95 (43); 81 (67); 68 (100); 55 (70); 41 (50); 29 (15). 30

【0078】

実施例 38

この操作は実施例 8と同様にして行った。

炭酸カリウム 17.4g を N-メチルピロリドン 320mL に溶解し、この溶液に 3-メチル-5Z-15-プロモペンタデカ-5-エン酸 28g / N-メチルピロリドン 240mL 溶液を滴下した。通常の後処理後、21.2g の粗生成物を得、クロマトグラフィー処理及びバルブ管蒸留後、15.4g の Z-4-メチルオキサシクロヘキサデカ-6-エン-2-オンを得た。 20

【外33】

IR(フィルム) 3006; 2927; 2855; 1735; 1458; 1379; 1305; 1252; 1172; 1147; 1079. 40

H-NMR (CDCl₃) 1 (3H) d; 4.01 (1H) m; 4.3 (1H) m; 5.4 (2H) m.

MS 252 (4); 210 (4); 192 (5); 149 (4); 135 (8); 121 (12); 110 (25); 95 (43); 81 (78); 67 (78); 55 (78); 41 (100); 27 (33).

匂い：ジャコウ様、果実様、木様、土様、苔様

【0079】

実施例 39

10% パラジウム担持活性炭 0.5g を、Z-4-メチルオキサシクロヘキサデカ-6-エン-2-オ 50

ン5.1g(20mmol)/エタノール20ml溶液に加え、この混合物を、常圧で2時間、水素化した。しかる後、この混合物をCeliteを通して吸引ろ過し、ろ液を濃縮した。クロマトグラフィー及びバルブ管を用いた蒸留で精製し、4g(78%)の4-メチルオキサシクロヘキサデカン-2-オンを得た。

【外34】

IR(フィルム) 2928; 2857; 1735; 1460; 1380; 1252; 1174; 1113.

H-NMR (CDCl₃) 0.95 (3H) d; 2.22 (2H) d; 4.03 (1H) m; 4.21 (1H) m.

¹³CNMR (CDCl₃) 173.3 (s); 63.8 (t); 42 (t); 35 (t); 30 (d); 28.2 (t); 26.8 (t); 26.6 (t); 26.3 (t); 26.2 (t); 25.6 (t); 25.5 (t); 25.0 (t); 24.8 (t); 20.1 (q).

10

MS 254 (0.7); 194 (10); 166 (4); 152 (4); 138 (6); 124 (9); 110 (15); 96 (32); 87 (35); 82 (44); 69 (66); 55 (100); 41 (86); 29 (30).

匂い：ジャコウ、フレッシュ、動物様、おしろい粉様、松葉類似の木

【0080】

実施例 40：付臭性組成物

a)調和：新鮮味、花香様、バラ様、スミレ様の調和がとれており、女性用オードコロンに適した組成物

	重量部
実施例 4の化合物	10
BENZYL ACETATE EXTRA	40
3-cis-HEXENYL ACETATE	1
PHENYLETHYL ALCOHOL	80
α -HEXYLCINNAMALDEHYDE	100
BERGAMOT RECONSTITUTION	150
BERRYFLOR	30
CITRONELLOL EXTRA	40
CYCLAL C	2
β -DAMASCONE 10%DPG	2
DIPROPYLENE GLYCOL	90
EBANOL	5
ETHYLLINALOOL	100
FLORHYDRAL	6
CITRONELLYL FORMATE	7
GARDENOL	4
GIVESCONE	8
HEDIONE	50
HYDROXYCITRONELLAL	30
INDOLENE 10% DPG	5
ISORALDEINE95	80
CIS-JASMONE	2
KEPHALIS	50
LILIAL	50
ROSE OXIDE	1
HEXYL SALICYLATE	5
TANGERINE OIL	2
TERPINEOL PURE	30
TROPIONAL	<u>20</u>
	1000

この調合香料において、実施例 4化合物は容量付与と同時にジャコウ臭を付与し、花香性 50

ノートを完全なものとし、調合物にさらに化粧品特性を付与している。

【0081】

b) アコード：花香様、未熟様、スパイシーで、シャンプー、石鹼、化粧品に適している。

	重量部
実施例 4の化合物	15
BENZYL ACETATE EXTRA	60
DIMETHYLBENZYLCARBINOL ACETATE 酢酸ジメチルベンシルカルビノール	30
GERANYL ACETATE	40
PHENYLETHYLALCOHOL	120
α -HEXYLCINNAMALDEHYDE	120
10-UNDECEN-1-AL	5
85% フェニルアセトアルデヒド/ フェネチルアルコール溶液	2
BERGAMOT GIVCO 104	140
CEDARWOOD OIL VIRGIN.	10
CYCLOHEXAL	40
GERANIOL PURE	50
CLOVE BUD ESS.	5
HEDIONE	40
HELIOTROPIN	10
ISOEUGENOL	2
ISORALDEINE 95	50
LILIAL	50
LINALOOL SYNT.	60
MANDARIN OIL COMMON	20
PECHE PURE	1
BENZYL SALICYLATE	80
3-CIS-HEXENYL SALICYLATE	10
TROPIONAL	10
VERTOFIX COEUR	30
	<u>1000</u>

実施例 4化合物は、そのジャコウ及びラクトン様特性により、調合香料にボリューム感を与え、グリーンノートを完全なものとし、また、スパイシーノートと花香ノートを融合している。さらに、実施例 4化合物は調合香料の実在性促進をしている。

【0082】

c)新鮮性、花香性香気を持ち、化粧品及び石鹼などに適した調合香料

	重量部
実施例 8の化合物	20
BENZYL ACETATE EXTRA	30
L-BORNYL ACETATE PURE	6
LINALYL ACETATE SYNTH.	80
P-TERT. BUTYLCYCLOHEXYL ACETATE 100	10
酢酸p-t-ブチルシクロヘキシル100	酢酸ペルジル
α-HEXYLCINNAMALDEHYDE	α-ヘキシルシンナムアルデヒド
ALLYL AMYL GLYCOLATE	グリコール酸アリルアミル
CEDARWOOD OIL VIRGIN.	杉油バージン
DAMASCENONE 10 % DPG	ダマスセノン10% DPG
DIHYDROMYRCENOL	ジヒドロミルセノール
DIMETHYLOCTENONE	ジメチルオクテノン
DIPROPYLENEGLYCOL	ジプロピレングリコール
GIVESCONE	ジベスコン
HEDIONE	ヘジオン
INDOLENE	インドレン
ISORALDEINE 95	イソラルデイン95
LEMAROMEN	レマロメン
LINALOOL SYNT.	合成リナロール
NECTARYL	ネクタリル
OKOUMAL	オコウマル
TANGERINE OIL	タンジェリンオイル
VERTOFIX COEUR	ベルトフィックスCOEUR
	<u>100</u>
	1000

化粧品および石鹼用の、新鮮で、花香性香気を持つこの調合香料は、実施例 8化合物を添加することで、より一層リッチになる。実施例 8化合物は所望のジャコウノートとボリュームを有し、調合香料に化粧品効果を付与している。

【0083】

d) 東洋調花香を有する女性用アコードで、コロンのような化粧品に適している。

	重量部
実施例 28 の化合物	20
BENZYL ACETATE EXTRA	30
CITRONELLYL ACETATE	6
LINALYL ACETATE SYNTH.	50
PHENYLETHYL ALCOHOL	50
α AMYLCINNAMALDEHYDE	150
10-UNDECEN-1-AL 10 % DPG	3
ALLYL AMYL GLYCOLATE	4
BERGAMOT GIVCO 104	80
CARBITOL	30
CARDAMONE ESS. CEYLON	2
CASSIONE(FIRMENICH) 10 % DPG	5
COUMARIN PURE CRYST.	5
CYCLAL C 10 % DPG	5
DIPROPYLENE GLYCOL	100
EBANOL	10
ETHYL LINALOOL	80
GERANIOL EXTRA	20
GERANIOL PURE	8
HEDIONE	100
INDOLE 10% DPG	3
ISO E SUPER	50
CIS-JASMONE 10 % DPG	6
MANDARIN OIL ESS-RECONSTITUTION	50
PATCHOULI OIL IRON-FREE	20
BENZYL SALICYLATE	60
3-CIS-HEXENYL SALICYLATE	30
STEMON	3
VANILLIN	20
	1000

この東洋調花香の女性用アコードは、実施例 28 化合物を添加することで、より豊かになる。そのマイルドなジャコウ様特性により、実施例 28 化合物は、化粧品及びコロンで特

に重要なボリューム感と感じの良さを、調合香料に付与している。

【0084】

e)化粧品及びシャンプーなどに適した花香性アコード

	重量部
実施例 8又は24の化合物	30
BENZYL ACETATE EXTRA	100
DIMETHYLBENZYLCARBINOL ACETATE	30
GERANYL ACETATE	30
3-CIS-HEXENYL ACETATE	2
LINALYL ACETATE	50
p-TERT BUTYL CYCLOHEXYL ACETATE	80
VERDYL ACETATE	50
PHENYLETHYL ALCOHOL	100
UNDEC-10-EN-1-AL	3
2-METHYL-UNDECANAL	3
BERRYFLOR	50
CITRONELLOL EXTRA	60
CYCLAL C	3
CYCLOHEXYLALLYL PROPIONATE	15
γ-DECALACTONE	2
DIHYDROMYRCENOL	40
DIPROPYLENE GLYCOL	20
EUGENOL PURE	20
FLORHYDRAL	10
FRUCTONE	2-メチル-1,3-ジオキソラン-2-
	酢酸エチル
GARDENOL	5
GERANONITRILE	ガルデノール
HELIOTROPIN CRYST.	20
β-IONONE	5
	ゲラノニトリル
	ヘリオトロピン結晶
	β-イオノン
	30

JASMONYL	ジャスモニル	50
LILIAL	リリアル	80
LINALOOL	リナロール	50
ROSE OXIDE	ローズオキシド	2
TERPINEOL	テルピネオール	<u>40</u>
		1000

この花香は、実施例 24 又は実施例 8 の化合物を加えることで、より豊かになる。この調合香料はソフトなジャコウ効果を受けるので、よりボリューム感を持つ。 10

【 0 0 8 5 】

f) 洗浄剤に適した、花香性ライム花アコード

	重量部	
実施例 24 又は28の化合物	10	
CITRONELLYL ACETATE	50	
VERDYLACETATE	100	
PHENYLETHYL ALCOHOL	60	20
HEXYLCINNAMALDEHYDE	150	
4-METHOXY BENZALDEHYDE	25	
METHYL BENZOATE	5	
COUMARIN	15	
DIHYDROMYRCENOL	60	
DIPROPYLENE GLYCOL	30	
3-CIS-HEXENOL	10	30
ISO E SUPER	90	
ISORALDEINE70	140	
LILIAL	130	
NECTARYL	20	
OKOUMAL	15	
UNDECAVERTOL	40	40
VERDANTIOL	50	
	1000	

実施例 28 又は実施例 24 の化合物は、この典型的な花香性ライム花アコードに対して、ソフトで、ジャコウ様ボリュームを付与し、より実在性を付与する。特に、このソフトなジャコウ様ノートは湿式及び乾式洗浄で効果を発揮する。

【 0 0 8 6 】

g)化粧品及びコロンに適した、花香様、果実様アコード。

	重量部
実施例 6の化合物	10
BENZYL ACETATE EXTRA	酢酸ベンジルエキス 80
VETIVENYLACETATE	酢酸ベンチベニル 40
PHENYLETHYL ALCOHOL	フェネチルアルコール 150
α -HEXYLCINNAMALDEHYDE	α -ヘキシルシンナムアルデヒド 120 10
DECANAL	デカナル 2
10-UNDECEN-1-AL	10-ウンデセン-1-アル 1
METHYL ANTHRANILATE EXTRA	メチルアントラニラートエキス 1
BERGAMOT GIVCO 104	ベルガモットGIVCO 104 120
DIPROPYLENE GLYCOL	ジプロピレングリコール 30
ETHYL LINALOOL	エチルリナロール 100
EUGENOL PURE	オイゲノールピュア 20 20
GARDENOL	ガルデノール 5
INDOLENE	インドレン 3
ISOEUGENOL	イソオイゲノール 3
ISORALDENE 70	イソラルデイン70 60
METHYL CEDRYL KETONE	メチルセドリルケトン 80
NECTARYL	ネクタリル 5
NONADYL	ノナジル 30 30
BENZYL SALICYLATE	サリチル酸ベンジル 100
3-CIS-HEXENYL SALICYLATE	サリチル酸3-cis-ヘキセニル 20
SANDALORE	サンダロール 20
	1000

この木様下地を持つ花香様、果実様女性用アコードにおいて、実施例 6化合物はジャコウ様特性とともに花香ノートも持っており、果実様要素をより強化する。このアコードは、特に、コロン及び化粧品に適している。 f

【 0 0 8 7 】

h) 男性用コロンのような化粧品に適した、新鮮、スパイシー、木様アコード。

	重量部	
実施例 6の化合物	10	
BENZYL ACETATE EXTRA	30	
GERANYL ACETATE PURE	50	
ALLYL AMYL GLYCOLATE	3	
METHYL ANTHRANILATE EXTRA	1	10
BASIL ESSENCE	10	
BERGAMOT RGV 2	200	
CARBITOL	60	
α -ISOMETHYLIIONONE (α -KETONE)	50	
LEMON OIL ARGENTINIAN	100	
COUMARIN	20	20
DIHYDROMYRCENOL	100	
TARRAGON OIL	5	
EVERNYL	3	
CLOVE BUD OIL	15	
HEDIONE	50	
ISO E SUPER	50	
ISOEUGENOL	3	30
NUTMEG ESSENCE	20	
PATCHOULI OIL	30	
PETITGRAIN OIL PARAGUAY	7	
SANDALORE	20	
VANILLIN	2	
	1000	

40

実施例 6化合物は、この果実様、スパイシー、木様アコードに対して、よりボリュームを付与する。また、感じのよい、ジャコウ様印象を与え、調合香料に丸みを与えている。

【0088】

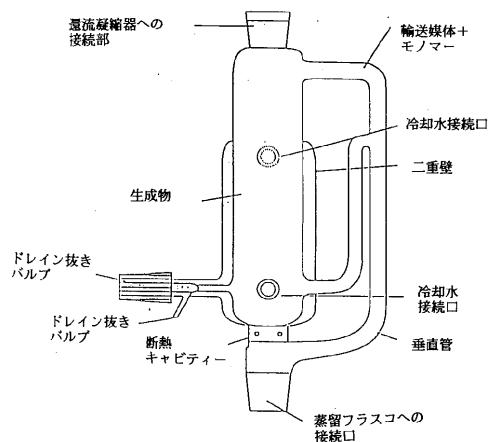
【発明の効果】

本発明の付臭性化合物及びそれを含む組成物は、その低い最小可嗅値と良好な付着性により、化粧製品、洗剤及び類似した大量製造製品に高級な芳香を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の化合物製造時に使用する特殊ヘッドピースの概略図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ダニエル ヘルムリンガー
スイス国 ドュベンドルフ, キリヒバッハシュトラーセ 17
(72)発明者 ウルス ミューラー
スイス国 チューリッヒ, アルトヴィーゼンシュトラーセ 395

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特公昭54-008677 (JP, B1)
米国特許第03681395 (US, A)
英国特許出願公開第02122869 (GB, A)
特開平03-167295 (JP, A)
特開平05-163264 (JP, A)
特開平10-204078 (JP, A)
特開平10-251684 (JP, A)
特開平09-328416 (JP, A)
Branimir Milenkov, Armin Guggisberg, Manfred Hesse, "79. Ringerweiterung durch Fragmentierung. Synthese von 15-Pentadecanolid(Exaltolid (R))", HELVETICA CHIMICA ACTA, 1987年, vol.70, p.760-765

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11B-C11D
CA(STN)
REGISTRY(STN)