(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6104283号
(P6104283)
(45)発行日　平成29年3月29日(2017.3.29)　(24)登録日　平成29年3月10日(2017.3.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 47/11	(2006.01)	C07C	47/11	CSP
C07C 47/225	(2006.01)	C07C	47/225	
C07C 47/115	(2006.01)	C07C	47/115	
A61K 8/33	(2006.01)	A61K	8/33	
A61Q 13/00	(2006.01)	A61Q	13/00	101

請求項の数 9　(全 27 頁)

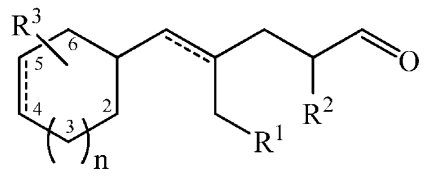
(21)出願番号　特願2014-555994 (P2014-555994)
(86)(22)出願日　平成25年1月24日 (2013.1.24)
(65)公表番号　特表2015-511234 (P2015-511234A)
(43)公表日　平成27年4月16日 (2015.4.16)
(86)国際出願番号　PCT/EP2013/051274
(87)国際公開番号　WO2013/117433
(87)国際公開日　平成25年8月15日 (2013.8.15)
審査請求日　平成27年12月22日 (2015.12.22)
(31)優先権主張番号　12154700.4
(32)優先日　平成24年2月9日 (2012.2.9)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　390009287
フイルメニツヒ　ソシエテ　アノニム
ＦＩＲＭＥＮＩＣＨ　ＳＡ
スイス国　ジユネーヴ　８　ルート　デ　ジユネ　１
１，ｒｏｕｔｅ　ｄｅｓ　Ｊｅｕｎｅｓ，ＣＨ－１２１１　Ｇｅｎｅｖｅ　８，Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】付香成分としてのアルデヒド

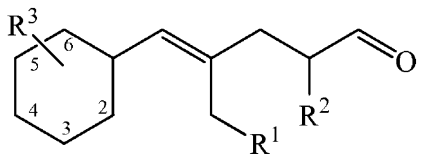
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式
【化１】



(I)

［式中、点線と実線からなる二重線部分全体の結合のそれぞれは、互いに独立して、単結合又は二重結合を示し、
ｎは０又は１であり、
R^1は、水素原子又はメチル基を示し、
R^2は、水素原子又はメチル基もしくはエチル基を示し、かつ
R^3は、環状部分の２～６位のいずれかでの置換基であり、水素原子又はメチル基もしくはエチル基、又は３及び６位を架橋しているCH_2基を示す］
のその複数の立体異性体のいずれか１つの形の化合物、又はその複数の立体異性体化合物の混合物。
【請求項２】

前記化合物又はその立体異性体化合物の混合物が、式
【化２】



(II)

［式中、R^1は水素原子又はメチル基を示し、
R^2は、水素原子又はメチル基もしくはエチル基を示し、かつ
R^3は、水素原子又はメチル基、又は環状部分の３及び６位を架橋しているCH_2基を示し、
但し、R^2及びR^3の少なくとも１つは水素原子である］
であることを特徴とする、請求項１に記載の化合物又はその立体異性体化合物の混合物。
【請求項３】
少なくとも８０／２０のＥ／Ｚの割合を有する異性体の混合物の形であって、Ｅ異性体の比率が少なくとも８０であることを特徴とする、請求項１又は２に記載の化合物又はその立体異性体化合物の混合物。
【請求項４】
（Ｅ）－５－シクロヘキシル－２，４－ジメチルペント－４－エナール、（Ｅ）－５－シクロヘキシル－４－メチルペント－４－エナール、５－（（１ＲＳ，２ＲＳ，４ＳＲ）－ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）－４－メチルペンタナール、５－（（１ＲＳ，４ＳＲ）－ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）－２，４－ジメチルペント－４－エナール及び５－シクロヘキシル－２，４－ジメチルペンタナールの中から選択されることを特徴とする、請求項１から３までのいずれか１項に記載の化合物又はその立体異性体化合物の混合物。
【請求項５】
請求項１から４までのいずれか１項に記載の式（Ｉ）の化合物又はその立体異性体化合物の混合物の付香成分としての使用。
【請求項６】
以下、
ｉ）請求項１から４までのいずれか１項に記載の、少なくとも１つの式（Ｉ）の化合物又はその立体異性体化合物の混合物、
ｉｉ）香料キャリヤー及び香料ベースからなる群から選択される少なくとも１つの成分、並びに
ｉｉｉ）場合により少なくとも１つの香料補助剤
を含む、付香組成物。
【請求項７】
以下、
ｉ）請求項１から４までのいずれか１項に記載の、少なくとも１つの式（Ｉ）の化合物又はその立体異性体化合物の混合物、及び
ｉｉ）香料消費者ベース
を含む、少なくとも１種の付香効果を与えるための消費者製品。
【請求項８】
前記香料消費者ベースが、香水、織物ケア製品、ボディケア製品、エアケア製品又はホームケア製品であることを特徴とする、請求項７に記載の消費者製品。
【請求項９】
前記香料消費者ベースが、ファイン香水、コロン、アフターシェービングローション、液体又は固形洗剤、織物柔軟剤、織物リフレッシャー、アイロン水、紙、漂白剤、シャンプー、染毛料、ヘアスプレー、バニシングクリーム、デオドラント又は発汗抑制剤、着香

石鹸、シャワー又はバスムース、オイル又はゲル、衛生製品、エアフレッシュナー、“すぐに使用できる”粉末エアフレッシュナー、ワイプ、皿用洗剤又は硬質表面洗剤であることを特徴とする、請求項７に記載の消費者製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、香料の分野に関する。より特に、本発明は、以下で定義される式（Ｉ）のアルデヒド、及び付香成分として香料中でのその使用に関する。従って、本明細書において以下で言及されるように、本発明は、付香組成物の又は付香消費者製品の一部として本発明の化合物も含む。

【０００２】

先行技術

我々の知る限り、本発明の式（Ｉ）の化合物は、公知でない。

【０００３】

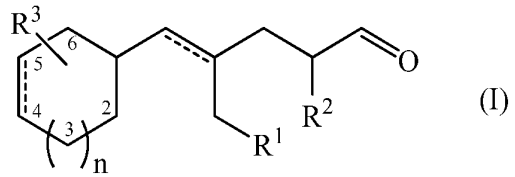
付香成分として公知である構造的に近い類似体は、ＥＰ １０６７１１８号及びＵＳ ６１７２０１６号において報告されている。しかしながら、この先行文献は、式（Ｉ）の化合物の任意の感覚刺激性、又は香料の分野における該化合物の任意の使用を報告又は示唆していない。さらに、前記先行技術は、著しく異なる感覚刺激性を有する化合物を報告している。

【０００４】

発明の詳細

驚くべきことに、式

【化１】



(I)

［式中、それぞれの点線は、互いに独立して、単結合又は二重結合を示し、
ｎは０又は１であり、
R^1は、水素原子又はメチル基を示し、
R^2は、水素原子又はメチル基もしくはエチル基を示し、
R^3は、環状部分の２～６位のいずれかの置換基であり、水素原子又はメチル基もしくはエチル基、又は３及び６位を架橋しているCH_2基を示す］
のその立体異性体のいずれか１つ又はそれらの混合物の形での化合物を、付香成分として、例えばアルデヒド、スズラン（ドイツスズラン）タイプのにおいノートを付与するために使用することができることを見出した。

【０００５】

明確化のために、“その立体異性体のいずれか１つ”の表現又は同様の表現は、当業者によって理解される通常の意味、すなわち本発明の化合物が、純粋なエナンチオマー（キラルの場合）又はジアステレオマー（例えば、二重結合が立体配座Ｅ又はＺである）であってよいことを意味する。

【０００６】

明らかにするために、“１つの点線は、炭素－炭素の単結合を示し、及び他は炭素－炭素の単結合又は二重結合を示す”の表現又は同様の表現に関しては、当業者によって理解される通常の意味、すなわち、該点線によって連結されている炭素原子間の全体の結合（実線及び点線）が、炭素－炭素の単結合又は二重結合であることを意味する。

【０００７】

本発明の特定の一実施態様に従って、ｎは１である。

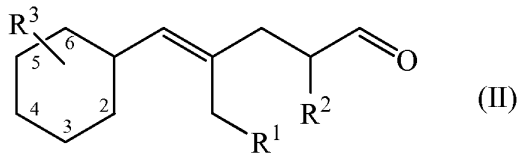
【０００８】

本発明の前記実施態様のいずれか１つに従って、R^3は、水素原子又はメチル基、又は環状部分の３及び６位を架橋しているCH_2基を示す。

【０００９】

本発明の特定の一実施態様に従って、化合物（Ｉ）は、式

【化２】



(II)

［式中、R^1は水素原子又はメチル基を示し、
R^2は、水素原子又はメチル基もしくはエチル基を示し、かつ
R^3は、水素原子又はメチル基、又は環状部分の３及び６位を架橋しているCH_2基を示し、
但し、R^2及びR^3の少なくとも１つは水素原子である］である。

【００１０】

本発明の前記実施態様のいずれか１つに従って、該化合物（Ｉ）は、C_{12}～C_{13}化合物である。

【００１１】

前記のように、本発明の化合物は、立体配座Ｅ又はＺの異性体の混合物の形であってよい（特に、非環式部分において炭素－炭素二重結合に関連する）。本発明の前記実施態様のいずれか１つに従って、前記化合物（Ｉ）（非環式部分において二重結合を有する場合に）又は（ＩＩ）は、少なくとも６０／４０、又はさらに少なくとも８０／２０のＥ／Ｚ比を有する異性体の混合物の形である。

【００１２】

本発明の化合物の特定の例として、制限のない例として、フェノール様ボトムノートを有する３－（４－ｔｅｒｔ－ブチル－１－シクロヘキセン－１－イル）プロパナールのにおい（ＥＰ１０５４０５３号を参照）を連想させる、強いアルデヒド、フローラル、スズランのにおいを呈する（Ｅ）－５－シクロヘキシル－２，４－ジメチルペント－４－エナールを挙げてよい。

【００１３】

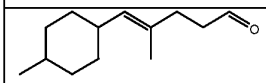
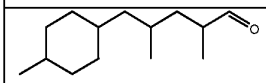
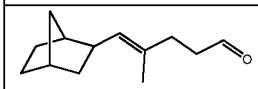
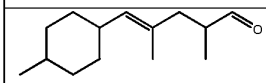
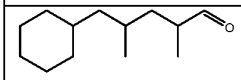
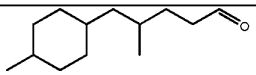
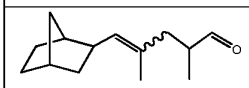
他の例として、ファッティーなコノテーションを有する、クリーンなアルデヒド、グリーン、スズランのにおいを呈する、（Ｅ）－５－シクロヘキシル－４－メチルペント－４－エナールを挙げてよい。

【００１４】

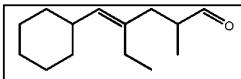
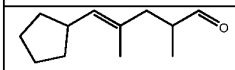
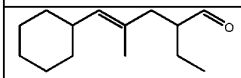
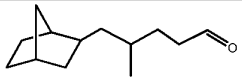
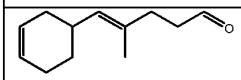
他の特定の制限のない本発明の化合物の例として、次の表１におけるものを挙げてよい：

【表１－１】

表1：本発明の化合物及びそれらのにおい特性

化合物の構造及び名前	においノート
 (E)-4-メチル-5-(4-メチルシクロヘキシル)ペント-4-エナール	アルデヒド、スズラン、ドライ及びフラワリー
 2,4-ジメチル-5-(4-メチルシクロヘキシル)ペンタナール	アルデヒド、スズラン、わずかにミルキー
 5-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-4-メチルペント-4-エナール	アルデヒド、スズラン、デセナール
 (E)-2,4-ジメチル-5-(4-メチルシクロヘキシル)ペント-4-エナール 1	3-(4-メチル-3-ペンテニル)-3-シクロヘキセン-1-カルバルデヒドを連想させるアルデヒド、スズラン
 5-シクロヘキシル -2,4-ジメチルペンタナール	スズランのグリーン及びウォータリーな側面を有する、アルデヒド、スズラン
 4-メチル-5-(4-メチルシクロヘキシル)ペンタナール	アルデヒド、スズラン、わずかに2-メチルウンデカナール
 5-((1RS,4SR)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-2,4-ジメチルペント-4-エナール	アルデヒド、スズラン、ナイス

【表１－２】

 4-(シクロヘキシルメチレン)-2-メチルヘキサナール	アルデヒド、 スズラン
 5-シクロペンチル-2,4-ジメチルペント-4-エナール	シクラメンを連想させる アルデヒド、 スズラン
 (E)-5-シクロヘキシル-2-エチル-4-メチルペント-4-エナール	アルデヒド、スズラン、 ミモザ、 わずかにシトラス
 5-((1RS,2RS,4SR)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-4-メチルペンタナール	アルデヒド、 スズラン、ドライ、 ナイス
 (E)-5-(シクロヘキサ-3-エニル)-4-メチルペント-4-エナール	アルデヒド、 スズラン、 わずかにオゾン

【００１５】
本発明の特定の一実施態様に従って、式（Ｉ）の化合物は、（Ｅ）－５－シクロヘキシル－２，４－ジメチルペント－４－エナール、（Ｅ）－５－シクロヘキシル－４－メチルペント－４－エナール、５－（（１ＲＳ，２ＲＳ，４ＳＲ）－ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）－４－メチルペンタナール、５－（（１ＲＳ，４ＳＲ）－ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）－２，４－ジメチルペント－４－エナール又は５－シクロヘキシル－２，４－ジメチルペンタナールである。
【００１６】
本発明の化合物のにおいを先行技術の構造類似体と比較する場合に、本発明の化合物は、それら自体、先行技術の化合物の特徴のようなイラン、ウッディー及び／又はロージーなノートを欠く、又は著しく有さないことによって特徴付けられる。前記違いは、本発明の化合物及び先行技術の化合物に、それぞれ異なる使用に適していること、すなわち種々の感覚刺激性の印象を付与することを与える。
【００１７】
本発明による化合物は、新規でもあり、従って本発明の目的である。
【００１８】
前記のように、本発明は、付香成分として式（Ｉ）の化合物の使用に関する。言い換えれば、本発明は、付香成分又は着香物品のにおい特性を付与する、高める、改良する又は改質するための方法に関し、該方法は、該組成物又は物品に、式（Ｉ）の少なくとも１つの化合物の有効量を付加することを含む。“式（Ｉ）の化合物の使用”に関しては、化合物（Ｉ）を含む、及び香料産業において有利に使用されてよいあらゆる組成物の使用もここで理解すべきである。
【００１９】
実際に付香成分として有利に使用される前記組成物は、本発明の目的でもある。
【００２０】
従って、本発明の他の目的は、
ｉ）付香成分として、前記の少なくとも１つの本発明の化合物、
ｉｉ）香料キャリヤー及び香料ベースからなる群から選択される少なくとも１つの成分、並びに
ｉｉｉ）場合により少なくとも１つの香料補助剤

を含む付香組成物である。

【００２１】

“香料キャリヤー”に関しては、ここでは、香料の観点から事実上中性である、すなわち付香成分の感覚刺激性の特性を著しく変更しない材料を意味する。前記キャリヤーは液体又は固体であってよい。

【００２２】

液体キャリヤーとしては、制限のない例として、乳化系、すなわち溶剤及び界面活性剤系、又は香料において通常使用される溶剤を挙げてよい。香料において通常使用される溶剤の性質及びタイプの詳細な説明は網羅できない。しかしながら、制限のない例として、最も通常使用される溶剤、例えばジプロピレングリコール、ジエチルフタレート、イソプロピルミリステート、ベンジルベンゾエート、２－（２－エトキシエトキシ）－１－エタノール又はクエン酸エチルを挙げられる。香料キャリヤー及び香料ベースの双方を含む組成物に関して、前記よりも他の適した香料キャリヤーは、エタノール、水／エタノール混合物、リモネン、又は他のテルペン、イソパラフィン、例えばＩｓｏｐａｒ（登録商標）（出所：Ｅｘｘｏｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ）又はグリコールエーテル及びグリコールエーテルエステル、例えば商標名Ｄｏｗａｎｏｌ（登録商標）（出所：Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ）で公知のものであってもよい。

【００２３】

固体キャリヤーとしては、制限のない例として、吸収性ガム又はポリマー、又はさらに封入材料を挙げてよい。固体キャリヤーとしては、制限のない例として、吸収性ガム又はポリマー、又はさらに封入材料を挙げてよい。かかる材料の例は、造壁材料及び可塑材料、例えば単糖、二糖又は三糖、天然デンプン又は化工デンプン、浸水コロイド、セルロース誘導体、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、タンパク質又はペクチン、又はさらに、参考文献、例えばH. Ｓｃｈｅｒｚ, Ｈｙｄｒｏｋｏｌｌｏｉｄｅ: Ｓｔａｂｉｌｉｓａｔｏｒｅｎ, Ｄｉｃｋｕｎｇｓ− ｕｎｄ Ｇｅｌｉｅｒｍｉｔｔｅｌ ｉｎ Ｌｅｂｅｎｓｍｉｔｔｅｌｎ, Ｂａｎｄ ２ ｄｅｒ Ｓｃｈｒｉｆｔｅｎｒｅｉｈｅ Ｌｅｂｅｎｓｍｉｔｔｅｌｃｈｅｍｉｅ, Ｌｅｂｅｎｓｍｉｔｔｅｌｑｕａｌｉｔａｅｔ, Ｂｅｈｒ's Ｖｅｒｌａｇ ＧｍｂＨ & Ｃｏ., Ｈａｍｂｕｒｇ, １９９６において挙げられている材料を含んでよい。カプセル化は、当業者に公知の方法であり、かつ例えば噴霧乾燥、凝集又はさらに押し出しのような技術を使用して実施されてよく、又はコアセルベーション及び複合コアセルベーション技術を含む被覆カプセル化からなる。

【００２４】

“香料ベース”に関しては、ここでは、少なくとも１つの付香共成分を含む組成物を意味する。

【００２５】

前記付香共成分は、式（Ｉ）ではない。さらに、“付香共成分”に関しては、ここでは、心地よい効果を付与するための付香調合物又は組成物において使用される化合物を意味する。言い換えれば、付香共成分であると考えられるべきかかる共成分は、ポジティブ又は好ましい方法で組成物のにおいを付与又は改質することができると、及び単に１つのにおいを有するだけでないと当業者によって認識される必要がある。

【００２６】

あらゆる場合において網羅的ではない前記ベースにおいて存在する付香共成分の性質及びタイプは、ここでのより詳細な記載を保証せず、その際当業者は、一般の知識に基づいて、及び任意の使用又は適用及び所望された感覚刺激性効果に従って、前記ベースを選択することができる。一般的な用語で、これらの付香共成分は、アルコール、ラクトン、アルデヒド、ケトン、エステル、エーテル、アセテート、ニトリル、テルペノイド、窒素又は硫黄の複素環化合物及び精油と多様な化学品種に属し、かつ該付香共成分は、天然源又は合成源であってよい。これらの共成分の多くは、あらゆる場合において、参考文献、例えばS. ＡｒｃｔａｎｄｅｒによるＰｅｒｆｕｍｅ ａｎｄ Ｆｌａｖｏｒ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ, １９６９, Ｍｏｎｔｃｌａｉｒ, Ｎｅｗ Ｊｅｒｓｅｙ, ＵＳＡ、又はその

最新版において、又は同様の種類の他の著作において、並びに香料の分野における豊富な特許文献において挙げられている。前記共成分は、制御された方法で種々のタイプの付香成分を放出することが公知の化合物であってもよい。

【００２７】

“香料補助剤”に関しては、ここで、追加の付加効果、例えば色、特定の光耐性、化学安定性等を付与することができる成分を意味する。付香ベースにおいて通常使用される補助剤の性質及びタイプの詳細な説明は網羅的ではなく、しかし該成分が当業者によく知られていることを挙げるべきである。

【００２８】

少なくとも１つの式（Ｉ）の化合物及び少なくとも１つの香料キャリヤーからなる本発明の組成物は、本発明の特定の実施態様を示し、及び少なくとも１つの式（Ｉ）の化合物、少なくとも１つの香料キャリヤー、少なくとも１つの香料ベース、及び場合により少なくとも１つの香料補助剤を含む付香組成物を示す。

【００２９】

ここで、前記組成物において、１つ以上の式（Ｉ）の化合物を有する可能性は、香料製造者が、アコード、香料を製造すること、本発明の種々の化合物のにおい香調を呈すること、したがって彼らの作業のための新たな道具を創造することが可能であるために重要であることを挙げることが有用である。

【００３０】

明確にするために、本発明の化合物が出発生成物、中間生成物又は最終生成物として含まれる、化学合成から直接得るあらゆる混合物、例えば十分な精製なしの反応媒体が、該混合物が、香料のための適した形で本発明の化合物を提供しない限りは、本発明に従った付香組成物として考えられないことも理解される。

【００３１】

さらに、本発明の化合物は、現在の香料、すなわちファイン香水又は機能的香水の全ての分野において、前記（Ｉ）を付加する消費者製品のにおいをポジティブに付与する又は改良するために、有利に使用されてよい。従って、

ｉ）付香成分として、少なくとも１つの前記式（Ｉ）の化合物、及び

ｉｉ）香料消費者ベース

を含む付香消費者製品が、本発明の目的でもある。

【００３２】

本発明の化合物は、本発明の付香組成物自体又は付香組成物の一部を添加してよい。

【００３３】

明確化のために、“付香消費者製品”に関しては、少なくとも１つの付香効果を伝えることを期待した消費者製品、すなわち着香した消費者製品を意味することに注意すべきである。明確化のために、“香料消費者ベース”に関しては、ここで、付香成分と相容性であり、かつ適用される表面（例えば、皮膚、髪、織物、又は家の表面）に心地よいにおいを伝えることが期待される消費者製品に対応する、機能的調合物、及び場合により追加の有効物質を意味することを言及する。言い換えれば、本発明による付香消費者製品は、機能的な調合物、並びに場合により所望の消費者製品に対応する追加の有効物質、例えば洗剤又はエアフレッシュナー、及び嗅覚有効量の少なくとも１つの本発明の化合物を含む。

【００３４】

あらゆる場合において網羅的ではない香料消費者ベースの構成物の性質及びタイプは、ここでのより詳細な記載を保証せず、その際当業者は、一般の知識に基づいて、及び該製品の性質及び所望の効果に従って、前記ベースを選択することができる。

【００３５】

適した香料消費者ベースの制限のない例は、香料、例えばファイン香料、コロン、又はアフターシェービングローション；織物ケア製品、例えば液体又は固形洗剤、織物柔軟剤、織物リフレッシャー、アイロン水、紙、又は漂白剤；ボディケア製品、例えばヘアケア製品（例えばシャンプー、染毛料又はヘアスプレー）、化粧品調合物（例えばバニシング

クリーム又はデオドラント又は発汗抑制剤）、又はスキンケア製品（例えば着香石鹸、シャワー又はバスムース、オイル又はゲル、又は衛生製品）；エアケア製品、例えばエアフレッシュナー又は“すぐ使用できる”粉末エアフレッシュナー；又はホームケア製品、例えばワイプ、皿用洗剤又は硬質表面洗剤であってよい。

【００３６】

いくつかの前記消費者製品ベースは、本発明の化合物のアグレッシブな媒体を示してよく、その結果、適した外部刺激、例えば酵素、光、熱又はｐＨの変化に対して、例えばカプセル化によって、又は本発明の成分の放出に適した他の化学物質との化学的結合によって後者を成熟前の分解から保護する必要があってよい。

【００３７】

種々の前記物品又は組成物中に組込まれてよい本発明による化合物における割合は、広い範囲の値で変動する。これらの値は、着香されるべき物品の性質に、並びに所望の感覚受容性効果及び本発明による化合物が、付香共成分、溶剤又は先行技術において通常使用される添加剤と混合される場合に、与えられたベースにおける共成分の性質に依存する。

【００３８】

例えば、付香組成物の場合において、典型的に濃度は、組込まれてよい組成物の質量に対して、本発明の化合物の０．１質量％～３０質量％、又はそれ以上の範囲である。これらより低い濃度、例えば０．０５質量％～１５質量％の範囲は、これらの化合物が着香された物品中に組込まれる場合に使用されてよく、その際パーセンテージは物品の質量に対する。

【００３９】

本発明の化合物を、実施例において記載された方法に従って製造することができる。

【００４０】

実施例

本発明を以下の例に基づいてさらに詳細に記載するが、ここで略号は当業界で通常の意味を有し、温度は摂氏（℃）で示されている。ＮＭＲスペクトルのデータは、$CDCl_3$（その他の記載がない限り）で^{1}Hおよび^{13}Cに関して３６０又は４００ＭＨｚで記録し、ケミカルシフトδは、ＴＭＳを標準液としてｐｐｍで記載し、結合定数Ｊは、Ｈｚで記載されている。

【００４１】

実施例１

式（Ｉ）の化合物の合成

・１）　（Ｅ）－４－メチル－５－（４－メチルシクロヘキシル）ペント－４－エナール

ａ）：４－メチルシクロヘキサンカルボキシアルデヒド（１８ｇ、１１１ｍｍｏｌ）を、ＴＨＦ（３３４ｍｌ；１６７ｍｍｏｌ）中でイソプロペニルマグネシウムの０．５モーラー溶液に、－７８℃で、窒素化で、１時間にわたって滴下した。そして、その溶液を、室温までゆっくりと暖めた。氷水浴中での冷却後に、水性飽和塩化アンモニウム（４００ｍｌ）を添加した（ゆっくりと発熱反応が静まるまで）。室温まで暖めた後、その相を分離した。水性相をジエチルエーテル（５００ｍｌ）で抽出した。それぞれの有機相を塩水（３００ｍｌ）で洗浄した。合した抽出物を、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。粗生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ｎ－ヘプタン／酢酸エチル５：１）によって精製して、ジアステレオマーの２：３混合物として生成物の１５．６６を得た（９１ｍｍｏｌ；８２％）。さらに、それをバルブツーバルブ蒸留（８０℃／１ｍｂａｒ）によって精製した。

【００４２】

^{1}H-NMR: 4.90-4.82 (m, 2 H); 3.95 (broad d, J = 7 Hz, 0.6 H); 3.71 (broad d, J = 7 Hz, 0.4 H); 2.00-1.20 (m, 10 H); 1.72 (s, 3 H); 1.08-0.90 (m, 1 H); 0.93 (d, J = 7 Hz, 1.8 H); 0.87 (d, J = 7 Hz, 1.2 H).

【００４３】
ｂ）：ａ）の下部で得られたアルコール（１４．１８ｇ；８４ｍｍｏｌ）、３，６，９，１２－テトラオキサテトラデカ－１，１３－ジエン（１９．８ｇ；９６ｍｍｏｌ）、酢酸水銀（１．２ｇ、３．８ｍｍｏｌ）及びＢＨＴ（５０ｍｇ）を、油浴中で１４０℃で一昼夜共に加熱した。室温まで冷却後に、その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ｎ－ヘプタン／酢酸エチル　２５：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（８１℃／０．００１ｍｂａｒ）によって精製した。
所望のアルデヒドの６．１ｇを４つの異性体の混合物として得た（純度９５％；３０ｍｍｏｌ；３６％）。
【００４４】

^{1}H-NMR: 9.79-9.72 (m, 1 H); 5.32-4.95 (m, 1 H); 2.53-2.25 (m, 4 H); 2.10-1.20 (m, 9 H); 1.62 (s, 3 H); 1.08-0.92 (m, 1 H); 0.90-0.85 (m, 3 H).

【００４５】
・２）　（Ｅ）－５－シクロヘキシル－４－メチルペント－４－エナール
ａ）：シクロヘキサンカルボキシアルデヒド（７５ｇ；６４９ｍｍｏｌ）を、１０℃未満の温度を維持するために氷浴中で冷却しながら、ＴＨＦ（１２００ｍｌ；６００ｍｍｏｌ）中でイソプロペニルマグネシウムブロミドの０．５モーラー溶液に手際よく滴下した。冷却浴を取り出し、そして１時間後に、その反応物を４５℃まで又は３０分加熱した。そしてその反応物を氷水浴中で冷却した。飽和塩化アンモニウム水溶液（１リットル）を添加した。その反応物を室温まで暖め、そしてその混合物を激しく振盪した。その相を分離した。その有機相を、さらに塩化アンモニウム溶液（５００ｍｌ）及び塩水（５００ｍｌ）で洗浄した。それぞれの水性相を、ジエチルエーテル（５００ｍｌ）で再抽出した。合した抽出物を、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ｎ－ヘプタン／酢酸エチル　５：１）によって精製した。９５％の化学純度の生成物を得た。それを真空下での分別蒸留によってさらに精製して、７７％の収率で中間体アリル型アルコールを得た。Ｂ．ｐ．＝３７℃／０．００８ｍｂａｒ。
【００４６】

^{13}C-NMR: 146.52 (s); 112.28 (t); 80.97 (d); 40.52 (d); 29.66 (t); 28.47 (t); 26.50 (t); 26.26 (t); 26.05 (t); 17.40 (q).

^{1}H-NMR : 4.85 (m, 2 H) ; 3.72 (m, 1H) ; 1.94 (m, 1H) ; 1.80-1.60 (m, 3H) ; 1.75 (broad s, 1 H) ; 1.70 (s, 3H) ; 1.52-1.38 (m, 2H) ; 1.29-1.07 (m, 3H) ; 1.01-0.90 (m, 2H).

【００４７】
ｂ）：１）で得られたアルコール（２５ｇ；１６２ｍｍｏｌ）、３，６，９，１２－テトラオキサテトラデカ－１，１３－ジエン（２０．０７ｇ；９７ｍｍｏｌ）、酢酸水銀（１．６ｇ、４．９ｍｍｏｌ）及びＢＨＴ（１００ｍｇ）を、油浴中で１４０℃で一昼夜共に加熱した。室温まで冷却後に、その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ｎ－ヘプタン／酢酸エチル　２２：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（６０℃／０．００１ｍｂａｒ）によって精製した。
【００４８】

所望のアルデヒドを、４：１のＥ／Ｚ混合部として無色の液体として得た（純度１００％；１２ｇ；６６．６ｍｍｏｌ；４１％）。

【００４９】

^{13}C-NMR (E-isomer): 202.65 (d); 132.08 (d); 131.05 (s); 42.40 (t); 36.94 (d); 33.24 (t); 31.88 (t); 26.11 (t); 26.04 (t); 16.18 (q).

^{1}H-NMR: 9.78 (m, 0.2H); 9.75 (m, 0.8H); 5.03-4.98 (m, 1H); 2.50 (m, 2H) ; 2.38-2.26 (m, 2H); 2.20-2.10 (m, 1H); 1.72-1.52 (m, 5H); 1.63 (s, 3H); 1.32-0.95 (m, 5H).

【００５０】

・３）　（Ｅ）－５－シクロヘキシル－２，４－ジメチルペント－４－エナール

２ａで得られたアルコール（１；３８．８４ｇ；２２４ｍｍｏｌ）；トルエン（６５ｍｌ）中でトリエチルオルトプロピオネート（１０２ｇ；５６０ｍｍｏｌ）、２－エチルヘキサン酸（０．９７ｇ；６．７ｍｍｏｌ）及びＢＨＴ（２００ｍｇ）を、２００℃で２４時間、油浴中に置いたオートクレーブ（窒素でパージした）中で加熱した。室温まで冷却後に、その反応物を、ＴＨＦ（３００ｍｌ）で希釈し、そしてパラトルエンスルホン酸一水和物の水溶液（５００ｍｌ中で９ｇ）中に注いだ。５分間の撹拌後に、固体の重炭酸ナトリウム（６ｇ）を、注意深くポーション毎に添加した。その相を分離した。その有機相を、飽和重炭酸ナトリウム溶液（３００ｍｌ）、水（１リットル）及び塩水（３００ｍｌ）で洗浄した。それぞれの水性相を、ジエチルエーテル（３００ｍｌ）で再抽出した。合した抽出物を、固体の無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。その生成物を、ｒｏｔａｖａｐｏｒ上で濃縮した。その生成物を乾燥ＴＨＦ（２００ｍｌ）中で溶解し、そして２時間にわたって乾燥ＴＨＦ（８００ｍｌ）中で水酸化アルミニウムリチウム（９５％、１２．７ｇ；３１８ｍｍｏｌ）のスラリーに、氷水冷却下で添加した。

【００５１】

そして、冷却浴を取り出し、反応物を一昼夜撹拌した。氷水浴中での冷却後に、その反応物を、水（１３ｍｌ）、水性水酸化ナトリウム（３９ｍｌ）及び水（１３ｍｌ）で連続して処理した。室温まで暖めた後に、その反応物を、スラリーが得られるまで（１５分）撹拌した。固体の無水硫酸ナトリウム（５０ｇ）を、その反応物に添加して、さらに１５分間撹拌した。そして固体を濾過で除き、ジエチルエーテルで完全に洗浄した。濾過物を、ｒｏｔａｖａｐｏｒ上で濃縮した。その生成物をバルブツーバルブ蒸留（１００～１２０℃／０．００６ｍｂａｒ）によって精製した。

【００５２】

所望のアルデヒドに対応するアルコールを、全体で７９％の収率を有する、無色の液体として得た。

【００５３】

このアルコール（８７ｍｍｏｌ）のさらなる精製なしに、無水酢酸ナトリウム（２５ｇ）及びＢＨＴ（２００ｍｇ）を、窒素下で、乾燥ジクロロメタン（４００ｍｌ）中でスラリーにした。そのスラリーを、氷水浴中で冷却し、そしてＰＣＣ（２８．７ｇ；１３０ｍｍｏｌ）を１ポーションで添加した。その反応物を、浴中でフラスコを撹拌及び維持すること、及び氷を溶解させることによって、一昼夜室温まで暖めた。ジエチルエーテル（１リットル）を添加した。１０分間の撹拌後に、その反応物を、シリカゲルの短いパッド（ジエチルエーテルで洗浄）に通した。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ｎ－ヘプタン／酢酸エチル　２５：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（６１℃／０．００９ｍｂａｒ）によって精製した。

【００５４】

所望のアルコールを、収率３９％で無色の油状物として得た。

【００５５】

^{13}C-NMR: 205.23 (d); 134.23 (d); 129.35 (s); 44.37 (d); 40.88 (t); 37.07 (d); 33.27 (t); 33.18 (t); 26.11 (t); 26.03 (t); 26.01 (t); 15.97 (q); 13.02 (q).

^{1}H-NMR : 9.60 (d, J = 2 Hz, 1 H) ; 5.02 (m, 1 H) ; 2.54-2.43 (m, 1 H) ; 2.39 (m, 1 H); 2.21-2.09 (m, 1 H); 1.95 (m, 1 H); 1.72-1.53 (m, 5 H); 1.61 (s, 3 H); 1.32-1.10 (m, 3 H); 1.07-0.97 (m, 2 H); 1.02 (d, J = 7 Hz, 3 H).

【００５６】

・４）　２，４－ジメチル－５－（４－メチルシクロヘキシル）ペンタナール

（Ｅ）－エチル　２，４－ジメチル－５－（４－メチルシクロヘキシル）ペント－４－エノエート

１ａで得られたアルコール（３２ｇ；１９０ｍｍｏｌ）；トルエン（５０ｍｌ）中でトリエチルオルトプロピオネート（７６．７ｇ；４２６ｍｍｏｌ）、２－エチルヘキサン酸（０．７３ｇ；５．１ｍｍｏｌ）及びＢＨＴ（２００ｍｇ）を、２００℃で２４時間、油浴中に置いたオートクレーブ（窒素でパージした）中で加熱した。室温まで冷却後に、その反応物を、ＴＨＦ（３００ｍｌ）で希釈し、そしてパラトルエンスルホン酸一水和物の水溶液（５００ｍｌ中で９ｇ）中に注いだ。５分間の撹拌後に、固体の重炭酸ナトリウム（６ｇ）を、ポーション毎に注意深く添加した。その相を分離した。その有機相を、飽和重炭酸ナトリウム溶液（３００ｍｌ）、水（１リットル）及び塩水（３００ｍｌ）で洗浄した。それぞれの水性相を、ジエチルエーテル（３００ｍｌ）で再抽出した。合した抽出物を、固体の無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。

【００５７】

その生成物を、バルブツーバルブ蒸留（１０７℃／０．１ｍｂａｒ）によって精製し、そしてその生成物を、無色の液体及びジアステレオマーの５６：４４混合物として得た（４２．９ｇ、収率９３％）。

【００５８】

^{1}H-NMR: 5.27 (m, 0.5 H); 4.95 (m, 0.5 H); 4.10 (m, 2 H); 2.58 (m, 1 H); 2.40-2.30 (m, 1.5 H); 2.10-1.96 (m, 1.5 H); 1.70-1.37 (m, 5 H); 1.61 (s, 3 H); 1.25 (m, 5 H); 1.12-0.85 (m, 8H).

【００５９】

前記工程で得られたエステル（４３．４ｇ、純度９６％、１６５ｍｍｏｌ）を乾燥ＴＨＦ（５０ｍｌ）中で溶解し、そして１時間にわたって乾燥ＴＨＦ（９５０ｍｌ）中で水酸化アルミニウムリチウム（６．６ｇ、１６５ｍｍｏｌ）のスラリーに、氷水冷却下で添加した。冷却浴を取り出し、そしてその混合物を５時間撹拌し、氷水浴中で再冷却した。水（１１ｍｌ）、５％水性水酸化ナトリウム（３３ｍｌ）及びさらに水（１１ｍｌ）を、連続して反応物に滴下した。冷却浴を取り出し、そしてその反応物混合物を、スラリーが得られるまで（１５分）撹拌した。固体の無水硫酸ナトリウム（１００ｇ）を添加した。１５分間の撹拌後に、その固体を濾過で除き、ジエチルエーテルで完全に洗浄した。その濾過物を、ｒｏｔａｖａｐｏｒ上で濃縮し、そしてその生成物をバルブツーバルブ蒸留（１００℃／０．０５７ｍｂａｒ）によって精製した。その生成物を、収率９４％で、ジアステレオマー（Ｅ－異性体）の１：１混合物として得た。

【００６０】

^{1}H-NMR: 5.28 (m, 0.5H); 4.97 (m, 0.5H); 3.52-3.37 (m, 2H); 2.40 (m, 0.5H); 2.10-2.00 (m, 1.5H); 1.90-1.40 (m, 8H); 1.61 (s, 3H); 1.32-1.20 (m, 2H); 1.10-0.82 (m, 8H).

【００６１】

（Ｅ）－２，４－ジメチル－５－（４－メチルシクロヘキシル）ペント－４－エナール
２で得られたアルコール（３３．２９ｇ、１５８ｍｍｏｌ）、及び無水酢酸ナトリウム（４５ｇ）を、乾燥ジクロロメタン（４５０ｍｌ）中でスラリーにし、そしてその反応物を氷水浴中で冷却した。ＰＣＣ（５０ｇ、２２７ｍｍｏｌ）を、ポーション毎に反応物に添加し、撹拌し、そして一昼夜室温まで暖めた。ジエチルエーテル（１リットル）をその反応物に添加した。３０分間の撹拌後に、その反応物を、ジエチルエーテルで洗浄したシリカゲルを通して濾過した。濾過物を、ｒｏｔａｖａｐｏｒ上で濃縮した。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ｎ－ヘプタン／酢酸エチル　２２：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（７０℃／０．０９ｍｂａｒ）によって精製した。その生成物を、収率５２％で、ジアステレオマー（Ｅ－異性体）の１：１混合物として得た。

【００６２】

^{1}H-NMR: 9.62 (m, 1 H); 5.30 (m, 0.5 H); 4.98 (m, 0.5 H); 2.52-1.90 (m, 4 H); 1.70-1.20 (m, 7 H); 1.61 (s, 3 H); 1.10-0.85 (m, 8H).

【００６３】

２，４－ジメチル－５－（４－メチルシクロヘキシル）ペンタナール
３から得られたアルデヒド（７．３４ｇ、３５ｍｍｏｌ）を、５％パラジウムの存在で、炭素（０．１５ｇ）で、シクロヘキサン（３０ｍｌ）中で、室温で、及び２０ｂａｒのH_2で、さらなる吸収が見られなくなるまで、水素化した。その生成物をバルブツーバルブ蒸留（６１℃／０．０７４ｍｂａｒ）によって精製した。その生成物を、収率９３％で、４つのジアステレオマーの混合物として得た。

【００６４】

^{1}H-NMR: 9.61 (m, 1 H); 2.45 (m, 1 H); 1.72-1.40 (m, 7 H); 1.33-1.20 (m, 4 H); 1.18-0.94 (m, 5 H); 0.94-0.78 (m, 8H).

【００６５】

・５）　５－（ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）－４－メチルペント－４－エナール
１－（ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）－２－メチルプロプ－２－エン－１－オール
ＴＨＦ（２５ｍｌ）中でビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－カルバルデヒド（４７ｇ、３７８ｍｍｏｌ）を、イソプロペニルマグネシウムブロミド（ＴＦＴ中で０．５モーラー、８６０ｍｌ、４３０ｍｍｏｌ）に、－７８℃（この温度でスラリー）で、窒素下で、２時間にわたって滴下した。その反応物をゆっくりと室温まで暖め、そして週末にわたって撹拌した。氷水浴中での冷却後に、飽和塩化アンモニウム水溶液（５００ｍｌ）をその反応物に添加した（ゆっくりと早い段階で）。その相を激しく撹拌し、そして分離した。その有機相を、さらに塩化アンモニウム溶液（３００ｍｌ）及び塩水（３００ｍｌ）で洗浄した。それぞれの水性相を、ジエチルエーテル（３００ｍｌ）で再抽出した。合した抽出物を、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。その生成物を、２０ｃｍ Ｗｉｄｍｅｒカラムを介して分別蒸留によって精製した。

【００６６】

その生成物を、収率９１％で、及び無色の液体及びジアステレオマーの６８：３２の混合物として得た。Ｂ．ｐ．＝５９℃／０．００７ｍｂａｒ。

【００６７】

^{1}H-NMR: 4.85 (m, 2 H); 3.72-3.57 (m, 1 H); 2.40-1.90 (m, 2 H); 1.72-0.95 (m, 13 H).

【００６８】
５－（ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）－４－メチルペント－４－エナール
１で得られたアルコール（２５ｇ；１４３ｍｍｏｌ）、３，６，９，１２－テトラオキサテトラデカ－１，１３－ジエン（３５．４ｇ；１７１ｍｍｏｌ）、酢酸水銀（２．７６ｇ、８．６ｍｍｏｌ）及びＢＨＴ（０．１４ｇ）を、油浴中で１００～１０５℃で一昼夜共に加熱した。６３．６４％の酢酸、１８．１８％の水及び１８．１８％の酢酸ナトリウムからなる混合物の４０ｍｌを、その反応物に添加し、窒素下で、油浴中で、１１５～１２０℃で、２時間加熱した。室温まで冷却後に、その反応物を水（５００ｍｌ）に注ぎ、そしてジエチルエーテル（２×３００ｍｌ）で抽出した。それぞれの有機相を、水で（２回）、水性飽和重炭酸塩（２回）、水及び塩水（それぞれ５００ｍｌ）で連続して洗浄した。合した抽出物を、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ヘプタン／酢酸エチル　２５：１～１５：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（７０℃／０．００２ｍｂａｒ）によって精製した。その生成物を、収率６５％で、及び８６：１４のＥ／Ｚ混合物の割合で得た。
【００６９】

^{13}C-NMR (E-isomer): 202.62 (d); 132.97 (d); 130.73 (s); 43.07 (d); 42.22 (t); 40.50 (d); 39.50 (t); 36.46 (d); 35.95 (t); 31.83 (t); 29.73 (t); 28.94 (t); 16.44 (q).

^{1}H-NMR: 9.72 (m, 1 H); 5.05 (m, 1 H) ; 2.50 (m, 2 H) ; 2.38-2.16 (m, 4H); 1.92 (m, 1 H) ; 1.61 (s, 3 H) ; 1.58-1.08 (m, 8 H).

【００７０】
・６）　５－シクロヘキシル－２，４－ジメチルペンタナール
（Ｅ）－５－シクロヘキシル－２，４－ジメチルペント－４－エナール（２．１８ｇ；１１ｍｍｏｌ）を、２０ｂａｒ及び室温で、シクロヘキサン（２０ｍｌ）中で、木炭（０．１８ｇ）上で５％（ｗ／ｗ）パラジウムの存在で、水素化した。そして、得られた粗生成物を、乾燥ジクロロメタン（２０ｍｌ）中で溶解し、そして乾燥ジクロロメタン（５０ｍｌ）中で無水酢酸ナトリウム（５ｇ）及び微粉ピリジニウムクロロクロメート（ＰＣＣ；４．８４ｇ；２２ｍｍｏｌ）の混合物に０℃で窒素下で滴下した。そして、その溶液を、２時間室温で撹拌した。ジエチルエーテル（４００ｍｌ）をその反応物に添加した。３０分間の撹拌後に、その反応物を、ジエチルエーテルで洗浄したシリカゲルの短いパッドを通して濾過した。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ヘプタン／酢酸エチル　２０：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（６０℃／０．１ｍｂａｒ）によって精製した。
【００７１】
その生成物を、収率５１％で、ジアステレオマーの混合物として得た。
【００７２】

^{1}H-NMR: 9.60 (m, 1 H); 2.50-2.38 (m, 1 H); 1.73-1.55 (m, 6 H); 1.40-1.00 (m, 11 H); 1.00-0.75 (m, 5 H).

【００７３】
・７）　４－メチル－５－（４－メチルシクロヘキシル）ペンタナール
（Ｅ）－４－メチル－５－（４－メチルシクロヘキシル）ペント－４－エナール（２．９４ｇ；１５．１３ｍｍｏｌ）を、シクロヘキサン（２０ｍｌ）中で、２０ｂａｒ及び室温で、木炭（０．１５ｇ）上で５％（ｗ／ｗ）パラジウムの存在で、水素化した。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ヘプタン／酢酸エチル　１５：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（６０℃／０．０１ｍｂａｒ）によって精

製した。
【００７４】
その生成物を、無色の液体及びジアステレオマーの２：３混合物として得た（１．７５ｇ；８．８ｍｍｏｌ、５８％）。
【００７５】

^{1}H-NMR: 9.76 (m, 1 H); 2.50-2.35 (m, 2H); 2.70-2.60 (m, 3H); 1.60-1.35 (m, 6 H); 1.32-1.20 (m, 4 H); 1.15-1.00 (m, 2 H); 0.92-0.80 (m, 6 H).

【００７６】
・８）　５－（１ＲＳ，４ＳＲ－ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）－２，４－ジメチルペント－４－エナール
１－（ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）－２－メチルプロプ－２－エン－１－オール（１４．５１ｇ；８３ｍｍｏｌ）；１－エトキシプロプ－１－エン（Ｅ／Ｚ混合物；１８．４１ｇ；２０７ｍｍｏｌ）及び８５％リン酸（９０ｍｇ、０．７８ｍｍｏｌ）を、油浴中に置いたオートクレーブ（窒素でパージした）中で、１２０～１２５℃で６時間（磁気撹拌）共に加熱した。室温まで冷却後に、トリエチルアミン（１ｍｌ）を添加し、そしてその生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ヘプタン／酢酸エチル　２５：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（７０℃／０．００１ｍｂａｒ）によって直接精製した。
【００７７】
その生成物を、無色の液体及びＥ及びＺ異性体の８８：１２混合物として得た（５．３ｇ；２６ｍｍｏｌ、３１％）。
【００７８】

^{1}H-NMR: 9.60 (m, 1H); 5.10 (m, 1 H); 2.50 (m, 1 H); 2.38 (m, 1 H); 2.20 (m, 2 H); 2.00-1.90 (m, 2 H); 1.62 (s, 3 H); 1.60-1.10 (m, 8 H); 1.05 (m, 3 H).

【００７９】
・９）　４－（シクロヘキシルメチレン）－２－メチルヘキサナール
ａ）：１－シクロヘキシル－２－メチレンブタン－１－オール
２－エチルアクロレイン（２５ｇ、２６７ｍｍｏｌ）を、ジエチルエーテル（１６７ｍｌ、３３４ｍｍｏｌ）中でシクロヘキシルマグネシウムクロリドの２モーラー溶液に、０℃で、窒素下で滴加した。そして、その反応物を、ゆっくりと一昼夜室温まで暖めた。０℃まで冷却後に、飽和水性NH_4Cl（５００ｍｌ）をゆっくりと添加した。その反応物を室温まで暖め、そして相を分離した。その水性相をジエチルエーテルで再抽出した。それぞれの有機相を塩水で洗浄した。合した抽出物を、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ヘプタン／酢酸エチル５：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（９０～１００℃／１ｍｂａｒ）によって精製した。生成物を、無色の液体として得た（収率：６０％）。
【００８０】

^{13}C-NMR: 152.39 (s); 109.61 (t); 80.85 (d); 40.99 (d); 29.88 (t); 28.34 (t); 26.52 (t); 26.31 (t); 26.10 (t); 23.64 (t); 12.10 (q).

^{1}H-NMR : 5.05 (m, 1 H); 4.96 (m, 1 H); 3.78 (d, J = 7 Hz, 1 H); 2.18-2.07 (m, 1 H); 2.02-1.88 (m, 2 H); 1.80-1.62 (m, 4 H); 1.52-1.40 (m, 2 H); 1.28-1.10 (m, 3 H); 1.07 (t, J = 7 Hz, 3 H); 1.02-0.92 (m, 2 H).

【００８１】

ｂ）：（Ｅ）－エチル ４－（シクロヘキシルメチレン）－２－メチルヘキサノエート
次の試薬を混合し、ステンレス鋼オートクレーブに移した：前記で得られたアルコール（１５．９６ｇ；９４ｍｍｏｌ）；トリエチルオルトプロピオネート（４２．２ｇ；２３５ｍｍｏｌ）；２－エチルヘキサン酸（０．６８ｇ；４．７ｍｍｏｌ）及びトルエン（５０ｍｌ）。オートクレーブを窒素でパージし、そして油浴中で１９５～２００℃で一昼夜加熱した。室温まで冷却後に、その生成物をジエチルエーテル（２００ｍｌ）で希釈した。その溶液を水（３００ｍｌ）に注入した。５％ＨＣｌ水溶液（５ｍｌ）を添加し、そしてその混合物を１０分間撹拌した。その相を分離した。その水性相をジエチルエーテルで抽出した。それぞれの有機相を、飽和水性$NaHCO_3$及び食塩水で洗浄した。合した抽出物を、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。その生成物をバルブツーバルブ蒸留（９０～１００℃／０．００４ｍｂａｒ）によって精製した。その生成物を、収率９２％（Ｅ及びＺ異性体の９６：４の割合）で得た。

【００８２】

^{13}C-NMR: 176.7 (s); 136.07 (s); 133.2 (d); 60.04 (t); 40.40 (t); 38.29 (d); 36.78 (d); 33.72 (t); 33.65 (t); 26.12 (t); 26.07 (t); 22.95 (t); 16.82 (q); 14.29 (q); 13.66 (q).

^{1}H-NMR : 4.95 (m, 1 H); 4.10 (m, 2 H); 2.57 (m, 1 H); 2.35 (m, 1 H); 2.20-2.10 (m, 1 H); 2.08-1.92 (m, 3 H); 1.72-1.52 (m, 5 H); 1.30-0.95 (m, 5 H); 1.22 (t, J = 7 Hz, 3 H); 1.10 (d, J = 7 Hz, 3 H); 0.96 (t, J = 7 Hz, 3 H).

【００８３】
ｃ）：Ｅ）－４－（シクロヘキシルメチレン）－２－メチルヘキサン－１－オール
前に得られたエステル（２２．１５ｇ；８６ｍｍｏｌ）を、無水ＴＨＦ（１００ｍｌ）中で溶解し、そして得られた溶液を、０℃で窒素下で、乾燥ＴＨＦ（２００ｍｌ）中で水酸化アルミニウムリチウム（５．２ｇ；１３０ｍｍｏｌ）のスラリーに滴加した。そして、その反応物を室温まで暖め、そして１時間撹拌した。０℃までの冷却後に、水（５ｍｌ）、５％ＮａＯＨ溶液（１５ｍｌ）及び水（５ｍｌ）を、連続して注意深く添加した。その混合物を、ＲＴまで暖め、そして１０分間撹拌した。硫酸ナトリウム（６０ｇ）を添加し、そしてその混合物を１０分間撹拌した。固体を濾過で除き、ジエチルエーテルで完全に洗浄した。濾過物を、真空で濃縮した。その生成物をバルブツーバルブ蒸留（９０℃／０．００４ｍｂａｒ）によって精製した。９７：３の割合のＥ及びＺ異性体を得た。その生成物は、収率９３％を有した。

【００８４】

^{13}C-NMR: 137.58 (s); 132.80 (d); 68.62 (t); 41.02 (t); 36.77 (d); 33.82 (d); 33.77 (t); 33.74 (t); 26.13 (t); 26.09 (t); 23.00 (t); 16.82 (q); 13.71 (q).

^{1}H-NMR : 4.95 (d, J = 9 Hz, 1 H); 3.44 (m, 2 H) ; 2.22-2.10 (m, 1 H); 2.10-1.97 (m, 3 H); 1.85-1.75 (m, 3 H); 1.70-1.54 (m, 5 H); 1.32-1.00 (m, 5 H); 0.97 (t, J = 7 Hz, 3 H); 0.87 (d, J = 7 Hz, 3 H).

【００８５】
ｄ）：４－（シクロヘキシルメチレン）－２－メチルヘキサナール
微粉ＰＣＣ（２１．３ｇ；９７ｍｍｏｌ）を、前記で得られたアルコール（１６．３ｇ；７７ｍｍｏｌ）及びセライト（２０ｇ）の乾燥ジクロロメタン（２００ｍｌ）中での混合物に窒素下で添加し、氷水で冷却し、小さいポーションで機械撹拌した。そして、その反応物を、ゆっくりと一昼夜室温まで暖めた。そしてジエチルエーテル（７５０ｍｌ）を添加し、そしてその混合物を３０分間撹拌して、シリカゲル（ジエチルエーテルで洗浄）を通して濾過した。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ヘ

プタン／酢酸エチル　２５：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（８０℃／０．００５ｍｂａｒ）によって精製し、９６：４の割合のＥ及びＺ異性体を有した。生成物を、無色の液体として得た（収率：４３％）。

【００８６】

^{13}C-NMR: 205.29 (d); 135.26 (s); 133.87 (d); 44.51 (d); 37.54 (t); 36.85 (d); 33.68 (t); 33.62 (t); 26.08 (t); 26.04 (t); 26.03 (t); 23.03 (t); 13.61 (q); 13.27 (q).

^{1}H.NMR : 9.60 (m, 1 H); 4.97 (d, J = 9 Hz, 1 H); 2.52-2.40 (m, 2 H); 2.22-2.12 (m, 1 H); 2.10-1.90 (m, 3 H); 1.72-1.53 (m, 5 H); 1.32-0.95 (m, 5 H); 1.04 (d, J = 7 Hz, 3 H); 1.00 (t, J = 7 Hz, 3 H).

【００８７】

・１０）　５－シクロペンチル－２，４－ジメチルペント－４－エナール

ａ）：１－シクロペンチル－２－メチルプロプ－２－エン－１－オール

生のシクロペンチルカルバルデヒド（５０．１ｇ；０．５ｍｏｌ）を、ＴＨＦ（８００ｍｌ；０．４ｍｏｌ）中で市販のイソプロペニルマグネシウムブロミド　０．５Ｍ溶液に窒素下で滴下し、氷水で冷却した。添加（３時間）中に、内部温度は決して８℃を超えなかった。そして、その反応物を室温まで暖め、そして１時間撹拌して、氷水浴中で冷却させた。飽和NH_4Cl水溶液（５００ｍｌ）を添加した。その反応物を室温まで暖め、そして分液漏斗に移した。激しく撹拌した後に、その相を分離した。その有機相を、$NaHCO_3$溶液（５００ｍｌ）及び塩水（５００ｍｌ）で洗浄した。それぞれの水性相を、ジエチルエーテル（３００ｍｌ）で再抽出した。合した抽出物を、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ヘプタン／酢酸エチル　５：１）によって、続いて２０ｃｍ Ｗｉｄｍｅｒカラムを介して真空蒸留（３３℃／０．００５ｍｂａｒ）によって精製した。生成物を、収率７１％で得た。

【００８８】

^{13}C-NMR: 147.34 (s); 112.01 (t); 80.89 (d); 43.24 (d); 29.23 (t); 29.19 (t); 25.72 (t); 25.62 (t); 17.21 (q).

^{1}H-NMR : 4.90 (broad s, 1 H); 4.82 (broad s, 1 H); 3.78 (d, J = 9, 1 H); 2.03 (m, 1 H); 1.76-1.85 (m, 2 H); 1.72 (s, 3 H); 1.68-1.48 (m, 5 H); 1.45-1.36 (m, 1 H); 1.22-1.11 (m, 1 H).

【００８９】

ｂ）：（Ｅ）－エチル ５－シクロペンチル－２，４－ジメチルペント－４－エノエート

次の試薬：トリエチルオルトプロピオネート（８２ｇ；４５８ｍｍｏｌ）；前記で得られたアルコール（２７ｇ；１９３ｍｍｏｌ）及び２－エチルヘキサン酸（１．０３ｇ；７．１ｍｍｏｌ）（＋５０ｍｇ　ＢＨＴ）を、トルエン（３０ｇ）中で、油浴中に置いたステンレス鋼オートクレーブ（窒素でパージした：磁気撹拌））中で、１９５～２００℃で２４時間撹拌した。室温まで冷却後に、その反応物を５％ＨＣｌ水溶液（５ｍｌ）を添加した水（３００ｍｌ）に注いだ。３０分の撹拌後に、その混合物をジエチルエーテル（２×３００ｍｌ）で抽出した。それぞれの有機相を、飽和$NaHCO_3$溶液、水及び食塩水（５００ｍｌ）で洗浄した。合した抽出物を、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。その生成物をバルブツーバルブ蒸留（８０～９０℃／０．００１ｍｂａｒ）によって精製した。生成物は、収率９９％であった。

【００９０】

^{13}C-NMR: 176.65 (s); 132.97 (d); 130.70 (s); 60.06 (t); 44.10 (t); 38.93 (d); 38.09 (d); 33.65 (t); 33.58 (t); 25.32 (t); 16.63 (q); 15.94 (q); 14.30 (q).

^{1}H-NMR : 5.09 (m, 1 H); 4.10 (q, J = 7 Hz ; 2 H); 2.63-2.52 (m, 2 H); 2.32 (m, 1 H); 2.01 (m, 1 H); 1.80-1.70 (m, 2 H); 1.70-1.50 (m, 4 H); 1.62 (s, 3 H); 1.24 (t, J = 7 Hz, 3 H); 1.20-1.12 (m, 2 H); 1.10 (d, J = 7 Hz ; 3 H).

【００９１】

ｃ）：（Ｅ）－５－シクロペンチル－２，４－ジメチルペント－４－エン－１－オール

乾燥ＴＨＦ（２５０ｍｌ）中で前記で得られたエステル（４２．５ｇ；１８６ｍｍｏｌ）を、１時間にわたって、乾燥ＴＨＦ（５００ｍｌ）中で水酸化アルミニウムリチウム（１２ｇ；３００ｍｍｏｌ）に窒素下で添加し、氷水で冷却した（内部温度を全ての時間で１０℃に維持した）。そして、冷却浴を取り出し、反応物を２時間撹拌した。氷水浴中で反応物を冷却した後に、水（１２ｍｌ）、続いて５％ ＮａＯＨ水溶液（３６ｍｌ）及びさらに水（１２ｍｌ）を滴下した。室温まで暖めた後に、固体の硫酸ナトリウム（１００ｇ）を添加して、媒体を乾燥させた。１０分間の撹拌後に、その固体を濾過で除き、ジエチルエーテルで完全に洗浄した。濾過物を、ｒｏｔａｖａｐｏｒ上で濃縮した。その生成物をバルブツーバルブ蒸留（８０～９０℃／０．００１ｍｂａｒ）によって精製した。生成物を、収率９８％で得た。

【００９２】

^{13}C-NMR: 132.35 (d); 132.32 (s); 68.56 (t); 44.41 (t); 38.95 (d); 33.68 (t); 33.65 (d); 25.32 (t) ; 25.31 (t) ; 16.71 (q) ; 16.18 (q).

^{1}H-NMR: 5.10 (m, 1 H); 3.45 (m, 2 H); 2.61 (m, 1 H); 2.05 (m, 1 H); 1.90-1.72 (m, 5 H); 1.70-1.48 (m, 4 H); 1.62 (s, 3 H); 1.22-1.11 (m, 2 H); 0.87 (d, J = 7 Hz, 3 H).

【００９３】

ｄ）：５－シクロペンチル－２，４－ジメチルペント－４－エナール

ＰＣＣ（２４ｇ；１１１ｍｍｏｌ）を、前記で得たアルコール（１４．１２ｇ；７７ｍｍｏｌ）及び酢酸ナトリウム（６．２９ｇ；７７ｍｍｏｌ）に乾燥ジクロロメタン（３００ｍｌ）中で、窒素下で添加し、氷水で冷却した。そして、その反応物を、ゆっくりと一昼夜室温まで暖めた。そしてジエチルエーテル（６００ｍｌ）を添加し、そしてその混合物を３０分間撹拌して、シリカゲル（ジエチルエーテルで洗浄）の短いパッドを通して濾過した。その濾過物を、ｒｏｔａｖａｐｏｒ上で濃縮し、そして残りを、シリカゲル上でクロマトグラフした（溶出：ヘプタン／酢酸エチル　２５：１）。さらに、それをバルブツーバルブ蒸留（８０℃／１ｍｂａｒ）によって精製した。生成物を、収率６０％で得た。

【００９４】

^{13}C-NMR: 205.22 (d); 133.59 (d); 129.88 (s); 44.40 (d); 40.87 (t); 38.96 (d); 33.65 (t); 33.57 (t); 25.32 (t); 16.11 (q); 13.08 (q).

^{1}H-NMR : 9.61 (m, 1 H); 5.11 (m, 1 H); 2.60 (m, 1 H); 2.52 (m, 1 H); 2.40 (m, 1 H); 1.97 (m, 1 H); 1.82-1.72 (m, 2 H); 1.70-1.48 (m, 4 H); 1.62 (s, 3 H); 1.22-1.12 (m, 2 H); 1.03 (d, J = 7 Hz, 3 H).

【００９５】

・１１）　（Ｅ）－５－シクロヘキシル－２－エチル－４－メチルペント－４－エナー

ル
ａ）：次の試薬をトルエン（３０ｍｌ）中で、ステンレス鋼オートクレーブ（窒素でパージした）中で、油浴中で、１９５～２００℃で２４時間加熱した：１－シクロヘキシル－２－メチルプロプ－２－エン－１－オール（３１．４７ｇ；２０１ｍｍｏｌ）；トリエチルオルトブチレート（４４ｇ；２０８ｍｍｏｌ）；２－エチルヘキサン酸（１．５ｇ；１０．５ｍｍｏｌ）。その反応物を室温まで冷却し、ジエチルエーテルで希釈し、５分間１％ ＨＣｌ水溶液で振盪した。その相を分離した。その水性相をジエチルエーテルで再抽出した。それぞれの有機相を、飽和$NaHCO_3$水溶液及び食塩水で洗浄した。合した抽出物を、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。その生成物は十分に純であり、次の工程で直接使用した。

【００９６】
前記で得られたエステルを、ＴＨＦ（８００ｍｌ）中で、水酸化アルミニウムリチウム（１１ｇ；２７５ｍｍｏｌ）のスラリーに、窒素下で滴下し、そして氷水で冷却した。冷却浴を取り出し、そしてその反応物を、室温に達するまで（２時間）撹拌した。その反応物を氷水浴中で冷却し、そして水（１１ｍｌ）；５％ ＮａＯＨ水溶液（３３ｍｌ）及び水（１１ｍｌ）を注意深く添加した。その反応物を室温まで暖め、そして白色のスラリーが得られるまで（３０分）撹拌した。固体の無水硫酸ナトリウム（５０ｇ）を添加し、そしてその混合物を１５分間撹拌した。そして固体を濾過で除き、ジエチルエーテルで洗浄した。濾過物を、ｒｏｔａｖａｐｏｒ上で濃縮した。そして得られたエステルを、バルブツーバルブ蒸留（９０℃／０．００４ｍｂａｒ）によって精製し、そして収率９５％で２工程で回収した。

【００９７】

^{13}C-NMR: 133.02 (d); 132.35 (s); 65.80 (t); 42.40 (t); 39.88 (d); 37.00 (d); 33.34 (t) ; 33.27 (t) ; 26.14 (t) ; 26.07 (t) ; 23.83 (t) ; 16.10 (q) ; 11.30 (q).

^{1}H-NMR: 5.03 (m, 1 H); 3.52 (m, 2 H); 2.16 (m, 1 H); 1.97 (m, 2 H); 1.72-1.55 (m, 7 H); 1.62 (s, 3 H); 1.40-0.98 (m, 7 H); 0.91 (t, J = 7, 3 H).

【００９８】
ｂ）：微粉砕ＰＣＣ（１６．６４ｇ；７７ｍｍｏｌ）を、乾燥ジクロロメタン（３００ｍｌ）中での前記で製造したアルコール（８．１２ｇ；３８．６ｍｍｏｌ）及びセライト（２０ｇ）のスラリーに、窒素下で、１ポーションで添加し、氷水で冷却した。そして、その反応物を、ゆっくりと一昼夜室温まで暖めた。そしてジエチルエーテル（７００ｍｌ）を添加し、そしてその混合物を３０分間撹拌して、シリカゲル（ジエチルエーテルで完全に洗浄）の短いパッドを通して濾過した。濾過物を、ｒｏｔａｖａｐｏｒ上で濃縮した。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ヘプタン／酢酸エチル　２５：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（８０℃／０．３ｍｂａｒ）によって精製し、収率６５％で回収した。

【００９９】

^{13}C-NMR: 205.42 (d); 134.00 (d); 129.59 (s); 51.38 (d); 39.13 (t); 37.03 (d); 33.23 (t); 33.19 (t); 26.11; t); 26.02 (t); 26.01 (t); 21.75 (t); 16.12 (q); 11.49 (q).

^{1}H-NMR: 9.53 (d, J = 3, 1 H); 5.02 (m, 1 H); 2.38.2.26 (m, 2 H); 2.20-2.03 (m, 2H); 1.70-1.43 (m, 7 H); 1.62 (s, 3 H); 1.32-0.94 (m, 5 H); 0.90 (t, J = 7, 3 H).

【０１００】
・１２）　５－（（１ＲＳ，２ＲＳ，４ＳＲ）－ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）－４－メチルペンタナール

５－（ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）－４－メチルペント－４－エナール（２０．６ｇ；１０７ｍｍｏｌ）を、酢酸エチル（７０ｍｌ）中で、石炭（１．４ｇ）上で５％パラジウムの存在で、室温及び３０ｂａｒで水素化した。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ヘプタン／酢酸エチル　９：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（１００℃／０．２５ｍｂａｒ）によって精製した。その生成物を、収率６５％で、ジアステレオマーの１：１混合物として得た。

【０１０１】

^{1}H-NMR: 9.75 (m, 1H); 2.50-2.34 (m, 2 H); 2.15 (m, 1 H); 1.89 (m, 1 H); 1.72-1.58 (m, 1 H); 1.52-1.33 (m, 6 H); 1.32-0.92 (m, 7 H); 0.88 (d, J = 7 Hz, 3 H).

【０１０２】

・１３）　（Ｅ）－５－（シクロヘキサ－３－エニル）－４－メチルペント－４－エナール

１－（シクロヘキサ－３－エニル）－２－メチルプロプ－２－エン－１－オール

リチウム（２．８７ｇ；４１３ｍｍｏｌ）を、乾燥ジエチルエーテル（３０ｍｌ）でアルゴン下で覆った。その反応物を、－３０℃まで冷却し、そして２－ブロモプロパン（２５ｇ；２０７ｍｍｏｌ）の乾燥ジエチルエーテル（３０ｍｌ）の溶液を、４５分で滴加した。その反応物をゆっくりと室温まで暖め、そして１時間撹拌した。そして、－３０℃まで冷却後に、乾燥ジエチルエーテル（９０ｍｌ）中でのシクロヘキサ－３－エンカルバルデヒド（１８．７７ｇ；１６５ｍｍｏｌ）を、４５分にわたって添加した。その反応物を室温まで暖め、そして１時間撹拌した。そして、氷／飽和NH_4Cl溶液上に注ぎ、エーテルで２回抽出した。抽出物を食塩水で洗浄した。合した抽出物を、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ヘプタン／酢酸エチル　４：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（７５℃／０．５ｍｂａｒ）によって精製した。その生成物（収率：９６）をジアステレオマーの４５：５５混合物として得た。

【０１０３】

^{1}H-NMR: 5.72-5.60 (m, 2 H); 4.95-4.85 (m, 2 H); 3.88-3.78 (m, 1 H); 2.22-2.00 (m, 3 H); 1.92-1.53 (m, 4 H); 1.75 (s, 3 H); 1.32-1.22 (m, 1 H).

【０１０４】

（Ｅ）－エチル５－（シクロヘキサ－３－エニル）－４－メチルペント－４－エノエート

次の試薬を、ステンレス鋼オートクレーブ中に導入した：前記で得られたアルコール（９．５ｇ；６２．４ｍｍｏｌ）；トリエチルオルトアセテート（２３．１４ｇ；１４０ｍｍｏｌ）；２－エチルヘキサン酸（０．２４ｇ；１．７ｍｍｏｌ）及びトルエン（１８ｍｌ）。オートクレーブを窒素でパージし、そして油浴中で２００℃で一昼夜加熱した。室温まで冷却後に、その反応物を水に注いだ。数滴の５％ＨＣｌ水溶液を添加した。その混合物をジエチルエーテルで２回抽出した。それぞれの有機相を、水、飽和$NaHCO_3$水溶液及び食塩水で洗浄した（３×）。合した抽出物を、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ヘプタン／酢酸エチル　９：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（１２０℃／０．０１ｍｂａｒ）によって精製した。その生成物を、（収率７９％）Ｅ及びＺ異性体の９８：２の割合で得た。

【０１０５】

^{13}C-NMR: 173.42 (s); 132.26 (s); 130.87 (d); 126.90 (d); 126.38 (d); 60.21 (t); 34.73 (t); 33.35 (t); 32.66 (d); 31.69 (t); 28.92 (t); 24.82 (t); 16.01 (q); 14.29 (q).

^{1}H-NMR : 5.66 (broad s ; 2 H); 5.06 (m, 1 H); 4.12 (q, J = 7, 2 H); 2.48-2.40 (m, 1 H); 2.40 (m, 2 H); 2.30 (m, 2 H); 2.08-1.98 (m, 3 H); 1.78-1.60 (m, 2 H); 1.65 (s, 3 H); 1.40-1.30 (m, 1 H); 1.25 (t, J = 7, 3 H).

【０１０６】

（Ｅ）－５－（シクロヘキサ－３－エニル）－４－メチルペント－４－エン－１－オール

前に得られたエステル（１０．４ｇ；４６．８ｍｍｏｌ）を、無水ＴＨＦ（５５ｍｌ）中で溶解し、そして得られた溶液を、０℃で窒素下で、乾燥ＴＨＦ（２０ｍｌ）中で水酸化アルミニウムリチウム（１．１２ｇ；２８．１ｍｍｏｌ）のスラリーに滴加した。そして、その反応物を室温まで暖め、そして１時間撹拌した。０℃までの冷却後に、水（１ｍｌ）、５％ＮａＯＨ溶液（３ｍｌ）及び水（１ｍｌ）を、連続して注意深く添加した。その混合物を、ＲＴまで暖め、そして１０分間撹拌した。硫酸ナトリウム（２０ｇ）を添加し、そしてその混合物を１０分間撹拌した。固体を濾過で除き、ジエチルエーテルで完全に洗浄した。濾過物を、真空で濃縮した。その生成物を、バルブツーバルブ蒸留（１３０℃／０．０１ｍｂａｒ）によって精製し、そしてＥ及びＺ異性体の９８：２混合物として（収率９５％）で回収した。

【０１０７】

^{13}C-NMR: 133.61 (s); 130.61 (d); 126.91 (d); 126.44 (d); 62.79 (t); 36.02 (t); 32.68 (d); 31.77 (t); 30.78 (t); 29.00 (t); 24.86 (t); 15.99 (q).

^{1}H-NMR: 5.66 (m, 2 H); 5.08 (m, 1 H); 3.62 (t, J = 7, 2 H); 2.50-2.40 (m, 1 H); 2.10-2.00 (m, 5 H); 1.80-1.60 (m, 5 H); 1.65 (s, 3 H); 1.42-1.30 (m, 1 H).

【０１０８】

（Ｅ）－５－（シクロヘキサ－３－エニル）－４－メチルペント－４－エナール

ＰＣＣ（１２．８１ｇ；５８．２ｍｍｏｌ）を、０℃で窒素下で、前記で得られたアルコール（７ｇ；３８．８ｍｍｏｌ）及びセライト（１４ｇ）の乾燥ジクロロメタン（１００ｍｌ）中での混合物にポーションで滴下した。その反応物を室温まで暖め、そして１時間撹拌した。その混合物を、完全にジエチルエーテルで洗浄したシリカゲルの短いパッドを通して濾過した。その生成物を、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（溶出：ヘプタン／酢酸エチル　５０：１）によって、続いてバルブツーバルブ蒸留（６５℃／１ｍｂａｒ）によって精製した。その生成物を、Ｅ及びＺ異性体の９７：３混合物（収率：６３％）として得た。

【０１０９】

^{13}C-NMR: 202.51 (d); 131.91 (s); 131.15 (d); 126.89 (d); 126.30 (d); 42.18 (t); 32.68 (d); 31.86 (t); 31.65 (t); 28.89 (t); 24.78 (t); 16.18 (q).

^{1}H-NMR: 9.73 (m, 1 H); 5.66 (s, 2 H); 5.07 (m, 1 H); 2.52 (m, 2 H); 2.50-2.40 (m, 1 H); 2.32 (m, 2 H); 2.08-2.00 (m, 3 H); 1.80-1.60 (m, 2 H); 1.65 (s, 3 H); 1.38-1.30 (m, 1 H).

【０１１０】

実施例２

付香組成物の製造

ウッディー、ムスクタイプの男性用オーデコロンのための付香組成物を、次の成分を混合することによって製造した：

質量部	成分
10	ベンジルアセテート
15	スチラリルアセテート
25	エチルアセトアセテート
5	10%* アルデヒド C 10
10	10%* アルデヒド C 12
35	10%* シンナムアルデヒド
80	Ambrox® 1)
5	メチルアントラニレート
10	10%*エチル 2-メチル-ペンタノエート
100	ベルガモット精油
100	エトキシメチル-シクロドデシルエーテル
5	10%* エチルブチレート
5	カルダモン精油
35	10%*シス-3-ヘキサノール
100	Coranol™ 2)
30	10%* 1,3-ジメチル-3-フェニルブチルアセテート
180	クマリン
15	アリル(シクロヘキシルオキシ)-アセテート
5	ダマスコン
20	10%* ダマスコンアルファ
50	(1'R,E)-2-エチル-4-(2',2',3'-トリメチル-3'-シクロペンテン-1'-イル)-2-ブテン-オール

250	ジヒドロミリセノール
30	1,1-ジメチル-2-フェニルエチルブタノエート
5	Firascone® 3)
10	3-(4/2-エチルフェニル)-2,2-ジメチルプロパナール
100	Florol® 4)
450	Habanolide® 5)
200	Hedione® 6) HC
75	3-(1,3-ベンゾジオキソール-5-イル)-2-メチルプロパナール
20	10%* アリルヘプタノエート
100	Iralia® 7)
550	Iso E® 8) Super
20	フェニルオキシイソブチレート
70	10%* 3-ヘキセニル-メチルカーボネート
140	マンダリン精油
25	10%* ミント精油
70	6,6-ジメトキシ-2,5,5-トリメチル-2-ヘキセン
20	ナツメグ精油
350	Muscenone® 9) デルタ
20	トランス-1-(2,2,6-トリメチル-1-シクロヘキシル)-3-ヘキサノール
20	ピンクペッパー精油
40	シス-3-ヘキセニルサリチレート
5	2,4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-カルバルデヒド
20	10%* ガンマウンデカラクトン
90	バニリン
30	Verdox® 10)
450	10%** 8,13:13,20-ジエポキシ-15,16-ジノールラブダン
4000	

* ジプロピレングリコール中で
** イソプロピレンミリステート中で

1） （－）－（８Ｒ）－８，１２－エポキシ－１３，１４，１５，１６－テトラノルラブダン；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
2） ４－シクロヘキシル－２－メチル－２－ブタノール；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
3） メチルトランス－２，６，６－トリメチル－３－シクロヘキサン－１－カルボキシレート；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
4） テトラヒドロ－２－イソブチル－４－メチル－４（２Ｈ）－ピラノール；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
5） ペンタデカノリド；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
6） メチル シス－ジヒドロジャスモネート；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ

７）　メチルイオノン異性体の混合物；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
８）　１－（オクタヒドロ－２，３，８，８－テトラメチル－２－ナフタレニル）－１－エタノン；出所：Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｆｌａｖｏｒｓ ＆ Ｆｒａｇｒａｎｃｅｓ、ＵＳＡ
９）　３－メチル－５－シクロペンタデセン－１－オン；出所：Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｆｌａｖｏｒｓ ＆ Ｆｒａｇｒａｎｃｅｓ、ＵＳＡ
１０）　２－ｔｅｒｔ－ブチル－１－シクロヘキシルアセテート；出所：Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｆｌａｖｏｒｓ ＆ Ｆｒａｇｒａｎｃｅｓ、ＵＳＡ

【０１１１】

２００質量部の（Ｅ）－５－シクロヘキシル－２，４－ジメチルペント－４－エナールの前記組成物への添加は、後に、他の公知の成分（同様の嗅覚種、例えばヒドロキシシトロネラール又は３－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－２－メチルプロパナール）を使用した場合に付与されるものとは非常に異なる、スズランタイプのフローラルコノテーションを付与した。本発明の化合物によって付与されたノートは、非常に強く、よりホワイトフラワーであり、グリーンが少なく、かつよりソフトであった。

【０１１２】

実施例３

付香組成物の製造

洗剤のための付香組成物を、次の成分を混合することによって製造した：

質量部	成分
20	シトロネリルアセテート
100	ゲラニルアセテート
100	ネリルアセテート
10	プレニルアセテート
10	スチラリルアセテート
50	ヘキシルアセテート
10	Aladinate® 1)
20	10%* アルデヒドＣ 10
200	ヘキシルシンナムアルデヒド
40	10%* 9- ウンデセナール
10	1-(3,3-ジメチル-1- シクロヘキシル)エチルホルメート
10	エチル2-メチル-ペンタノエート
150	ベンジルアセトン
20	Cashmeran® 2)
40	Cetalox® 3)
30	10%* シス-3-ヘキセノール
40	10%* シス -ジャスモン
50	レモン精油
180	Coranol™ 4)
30	アリル(シクロヘキシルオキシ)-アセテート
20	ダマスコンアルファ

40	10%*エチル 2-メチルブチレート
60	ガンマデカラクトン
150	Habanolide® 5)
300	Hedione® 6)
150	Iso E® 7) Super
400	リナロール
50	Lyral® 8)
10	クリスタルモス
10	Myroxyde® 9)
10	10%* Neobutenone® 10) Alpha
20	Nirvanol® 11)
50	Peonile® 12)
50	フェネチロール
50	フェニルヘキサノール
300	Romandolide® 13)
170	ベンジルサリチレート
100	シス-3-ヘキセニルサリチレート
100	Salicynile® 14)
120	テルピネオール
100	テルピノレン
20	2,4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-カルバルデヒド
20	ガンマ ウンデカラクトン
80	Verdox® 15)
3500	

＊ジプロピレングリコール中で

1） ３－メチル－２－ヘキセニルアセテート；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
2） １，２，３，５，６，７－ヘキサヒドロ－１，１，２，３，３－ペンタメチル－４－インデノン；出所：Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｆｌａｖｏｒｓ ＆ Ｆｒａｇｒａｎｃｅｓ、ＵＳＡ
3） ドデカヒドロ－３ａ，６，６，９ａ－テトラメチル－ナフト［２，１－ｂ］フラン；出所：Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｆｌａｖｏｒｓ ＆ Ｆｒａｇｒａｎｃｅｓ、ＵＳＡ
4） ４－シクロヘキシル－２－メチル－２－ブタノール；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
5） ペンタデカノリド；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
6） メチルジヒドロジャスモネート；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
7） １－（オクタヒドロ－２，３，８，８－テトラメチル－２－ナフタレニル）－１－エタノン；出所：Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｆｌａｖｏｒｓ ＆ Ｆｒａｇｒａｎｃｅｓ、ＵＳＡ

８）　４／３－（４－ヒドロキシ－４－メチルペンチル）－３－シクロヘキセン－１－カルバルデヒド；出所：Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｆｌａｖｏｒｓ　＆　Ｆｒａｇｒａｎｃｅｓ、ＵＳＡ
９）　６，７－エポキシ－３，７－ジメチル－１，３－オクタジエン；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ　ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
１０）　１－（５，５－ジメチル－１－シクロヘキセン－１－イル）－４－ペンテン－１－オン；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ　ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
１１）　３，３－ジメチル－５－（２，２，３－トリメチル－３－シクロペンテン－１－イル）－４－ペンテン－２－オール；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ　ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
１２）　シクロヘキシリデン（フェニル）アセトニトリル；出所：Ｇｉｖａｕｄａｎ　ＳＡ、Ｖｅｒｎｉｅｒ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
１３）　（１Ｓ，１’Ｒ）－［１－（３’，３’－ジメチル－１’－シクロヘキシル）エトキシカルボニル］メチルプロパノエート；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ　ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
１４）　（２Ｚ）－２－フェニル－２－ヘキセンニトリル；出所：Ｆｉｒｍｅｎｉｃｈ　ＳＡ、Ｇｅｎｅｖａ、Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
１５）　２－ｔｅｒｔ－ブチル－１－シクロヘキシルアセテート；出所：Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｆｌａｖｏｒｓ　＆　Ｆｒａｇｒａｎｃｅｓ、ＵＳＡ

【０１１３】

５００質量部の（Ｅ）－５－シクロヘキシル－２，４－ジメチルペント－４－エナールの前記組成物への添加は、後に、公知の成分（同様の嗅覚種、例えば３－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－２－メチルプロパナール、３－（４－イソプロピルフェニル）－２－メチルプロパナール、３－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）プロパナール又は３－（３－イソプロピル－１－フェニル）ブタナール）を代表するグリーン、プラスチックの側面を欠いた、クリア、クリーン及び非常に力強い、スズラン、ホワイトフラワーのコノテーションを付与した。

フロントページの続き

(72)発明者　ロベルト　モレッティ
スイス国　ジュネーヴ　８　ルート　デ　ジュネ　１　フィルメニッヒ　ソシエテ　アノニム

審査官　三木　寛

(56)参考文献　米国特許第０６１７２０１６（ＵＳ，Ｂ１）
特開２００１－０４８８５４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１０／０５２６３５（WO，Ａ１）
特開２００１－０１１４８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　４７／１１
Ｃ０７Ｃ　４７／１１５
Ｃ０７Ｃ　４７／２２５
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）