

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-509417

(P2022-509417A)

(43)公表日 令和4年1月20日(2022.1.20)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 1 1 B 9/00 (2006.01)	C 1 1 B 9/00	K 4 C 0 8 3
A 6 1 K 8/33 (2006.01)	A 6 1 K 8/33	4 H 0 0 6
A 6 1 K 8/35 (2006.01)	A 6 1 K 8/35	4 H 0 5 9
A 6 1 Q 13/00 (2006.01)	A 6 1 Q 13/00	1 0 1
C 0 7 C 47/575 (2006.01)	C 1 1 B 9/00	G

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全32頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-547927(P2021-547927)	(71)出願人	501105842 ジボダン エス エー
(86)(22)出願日	令和1年10月30日(2019.10.30)		スイス国 1 2 1 4 ヴェルニエ、シュ マン ドラ パルフュムリー 5番
(85)翻訳文提出日	令和3年6月23日(2021.6.23)	(74)代理人	100102842 弁理士 葛和 清司
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/079605	(72)発明者	コキト アルマニノ、ニコラス スイス国 5 4 0 0 パーデン、クルブラ ツツ 3
(87)国際公開番号	WO2020/089274	(72)発明者	バウムガルトナー、コリンネ スイス国 8 1 1 7 フェランデン、ツイ ルシュトラーセ 6
(87)国際公開日	令和2年5月7日(2020.5.7)	(72)発明者	フラックスマン、フェリックス スイス国 8 6 0 0 デューベンドルフ、 ラングハークヴェーク 2
(31)優先権主張番号	1817785.7		
(32)優先日	平成30年10月31日(2018.10.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルコキシベンズアルデヒド誘導体およびそれらの前駆体

(57)【要約】

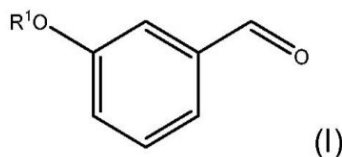
本発明は、アルコキシベンズアルデヒド誘導体およびそれらの前駆体を指す。本発明はさらに、それらを含む香料組成物およびフレグランス付与された物品を指す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) で表される化合物のフレグランスとしての使用：

【化 1】

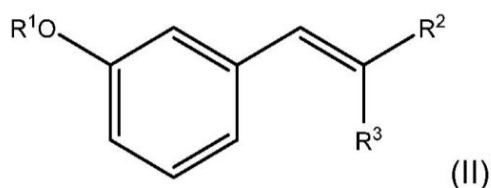


式中、R¹ は、直鎖または分枝の C₃ -、C₄ - および C₅ - アルキルおよび C₃ -、C₄ - および C₅ - アルケニルから選択される。 10

【請求項 2】

式 (II) で表される化合物の自発的な空気酸化によって得られる、請求項 1 に記載の化合物のフレグランスとしての使用：

【化 2】



20

式中、

R¹ は、直鎖または分枝の C₃ -、C₄ - および C₅ - アルキルおよび C₃ -、C₄ - および C₅ - アルケニルから選択され；

R² は、以下からなる群から選択され：

C₄ - C₁₄ アルキル；1つの -OH 基および / または 2 つまでのエーテルで置換された C₄ - C₁₄ アルキル；

C₄ - C₁₄ アルケニル；1つの -OH 基またはエーテル基で置換された C₄ - C₁₄ アルケニル；

C₅ - C₆ シクロアルキル；C₁ - C₆ アルキルおよび C₂ - C₄ アルキリデンから選択される 1、2、または 3 つの基で置換された C₅ - C₈ シクロアルキル； 30

C₅ - C₈ シクロアルケニル；シクロアルケニル - 環が、C₁ - C₄ アルキル、C₂ - C₄ アルキリデン、および C₃ - C₅ シクロアルキルから選択される 1、2、または 3 つの基で置換された C₅ - C₈ シクロアルケニル；

(C₁ - C₃) アルキル (C₅ - C₆) シクロアルキル、ここでシクロアルキル - 環は、-OH 基および =O 基から選択される 1 つの基、および / または 1 つまたは 2 つのエーテル基 (単数または複数)、および / または 4 つまでの C₁ - C₅ アルキル基で任意に置換される；

(C₁ - C₄) アルキル (C₅ - C₆) シクロアルケニル、ここでシクロアルケニル - 環は、1 つの -OH 基、および / または 1 つまたは 2 つのエーテル基 (単数または複数)、および / または 4 つまでの C₁ - C₅ アルキル基で任意に置換される； 40

(C₂ - C₃) アルケニル (C₅ - C₆) シクロアルケニル、ここでシクロアルケニル - 環は、1 つの -OH 基、および / または 1 つまたは 2 つのエーテル基 (単数または複数)、および / または 4 つまでの C₁ - C₅ アルキル基で任意に置換される；

C₆ - C₁₄ アリール；C₆ - C₁₄ アリール、ここでアリール環は、C₁ - C₄ アルキル、-O-CH₂-O-、および -OR¹¹ から選択される 3 つまでの基で置換され、ここで R¹¹ は、水素および C₁ - C₄ アルキルから独立して選択される；

(C₁ - C₄) アルキル (C₆ - C₁₄) アリール；(C₁ - C₄) アルキル (C₆ - C₁₄) アリール、ここでアリール - 環は、C₁ - C₄ アルキル、-O-CH₂-O-、および -OR¹² から選択される 2 つまでの基で置換され、ここで R¹² は、水素および C 50

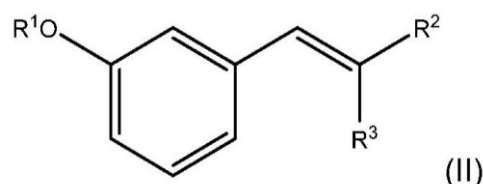
1 - C₄ アルキルから独立して選択される；
 (C₂ - C₈) アルケニル (C₆ - C₁₄) アリール； (C₂ - C₈) アルケニル (C₆ - C₁₄) アリール、ここでアリール - 環は、C₁ - C₄ アルキル、- O - CH₂ - O -、および - OR¹³ から選択される 2 つまでの基で置換され、ここで R¹³ は、水素および C₁ - C₄ アルキルから独立して選択される；
 C₁ - C₄ アルキル、- O - CH₂ - O -、および - OR¹⁴ から選択される 6 つまでの基で任意に置換される C₈ - C₁₂ 炭素原子を含む二、三、または四環式炭化水素環、ここで R¹⁴ は、水素および C₁ - C₄ アルキルから独立して選択される；および
 R³ は、水素、C₁ - C₅ アルキル、および C₂ - C₅ アルケニルから選択される。

【請求項 3】

10

式 (II) で表される化合物

【化 3】



式中、

R¹ は、直鎖または分枝の C₃ -、C₄ - および C₅ - アルキルおよび C₃ -、C₄ - および C₅ - アルケニルから選択され；

20

R² は、以下からなる群から選択され：

C₄ - C₁₄ アルキル；1 つの - OH 基および / または 2 つまでのエーテルで置換された C₄ - C₁₄ アルキル；

C₄ - C₁₄ アルケニル；1 つの - OH 基またはエーテル基で置換された C₄ - C₁₄ アルケニル；

C₅ - C₆ シクロアルキル；C₁ - C₆ アルキルおよび C₂ - C₄ アルキリデンから選択される 1、2、または 3 つの基で置換された C₅ - C₈ シクロアルキル；

C₅ - C₈ シクロアルケニル；シクロアルケニル - 環が、C₁ - C₄ アルキル、C₂ - C₄ アルキリデン、および C₃ - C₅ シクロアルキルから選択される 1、2、または 3 つの基で置換された C₅ - C₈ シクロアルケニル；

30

(C₁ - C₃) アルキル (C₅ - C₆) シクロアルキル、ここでシクロアルキル - 環は、- OH 基および = O 基から選択される 1 つの基、および / または 1 つまたは 2 つのエーテル基 (単数または複数)、および / または 4 つまでの C₁ - C₅ アルキル基で任意に置換される；

(C₁ - C₄) アルキル (C₅ - C₆) シクロアルケニル、ここでシクロアルケニル - 環は、1 つの - OH 基、および / または 1 つまたは 2 つのエーテル基 (単数または複数)、および / または 4 つまでの C₁ - C₅ アルキル基で任意に置換される；

(C₂ - C₃) アルケニル (C₅ - C₆) シクロアルケニル、ここでシクロアルケニル - 環は、1 つの - OH 基、および / または 1 つまたは 2 つのエーテル基 (単数または複数)、および / または 4 つまでの C₁ - C₅ アルキル基で任意に置換される；

40

C₆ - C₁₄ アリール；C₆ - C₁₄ アリール、ここでアリール環は、C₁ - C₄ アルキル、- O - CH₂ - O -、および - OR¹¹ から選択される 3 つまでの基で置換され、ここで R¹¹ は、水素および C₁ - C₄ アルキルから独立して選択される；

(C₁ - C₄) アルキル (C₆ - C₁₄) アリール；(C₁ - C₄) アルキル (C₆ - C₁₄) アリール、ここでアリール - 環は、C₁ - C₄ アルキル、- O - CH₂ - O -、および - OR¹² から選択される 2 つまでの基で置換され、ここで R¹² は、水素および C₁ - C₄ アルキルから独立して選択される；

(C₂ - C₈) アルケニル (C₆ - C₁₄) アリール；(C₂ - C₈) アルケニル (C₆ - C₁₄) アリール、ここでアリール - 環は、C₁ - C₄ アルキル、- O - CH₂ - O -

50

、および - O R¹³ から選択される 2 つまでの基で置換され、ここで R¹³ は、水素および C₁ - C₄ アルキルから独立して選択される；

C₁ - C₄ アルキル、- O - C H₂ - O -、および - O R¹⁴ から選択される 6 つまでの基で任意に置換される C₈ - C₁₂ 炭素原子を含む二、三、または四環式炭化水素環、ここで R¹⁴ は、水素および C₁ - C₄ アルキルから独立して選択される；および R³ は、水素、C₁ - C₅ アルキル、および C₂ - C₅ アルケニルから選択される。

【請求項 4】

以下から選択される請求項 3 に記載の化合物：

1 - ブトキシ - 3 - ((1 E , 4 Z) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン；

1 - ブトキシ - 3 - ((1 E , 7 Z) - デカ - 1 , 7 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン；

10

1 - (4 - (3 - ブトキシフェニル) ブタ - 3 - エン - 1 - イル) - 4 - イソブチル - 2 - メチルベンゼン；

1 - (4 - (3 - ブトキシフェニル) ブタ - 3 - エン - 1 - イル) - 2 - イソブチル - 4 - メチルベンゼン；

1 - (sec - ブトキシ) - 3 - ((1 E , 4 Z) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン；

1 - ((1 E , 4 Z) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル) - 3 - (ペンチルオキシ) ベンゼン；

1 - ((1 E , 4 Z) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル) - 3 - ((2 - メチルアリル) オキシ) ベンゼン；

20

1 - ((1 E , 4 Z) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル) - 3 - イソプロポキシベンゼン；

1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - (tert - ブチル) フェニル) ブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン；

1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - (tert - ブチル) フェニル) - 3 - メチルブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン；

1 - ブトキシ - 3 - (4 - (3 - イソプロピルフェニル) ペンタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン；

11 - (3 - ブトキシフェニル) - 2 , 6 - ジメチルウンデカ - 6 , 10 - ジエン - 2 - オール；

30

1 - ブトキシ - 3 - (3 - メチルドデカ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン；

5 - (4 - (3 - ブトキシフェニル) - 2 - メチルブタ - 3 - エン - 1 - イル) ベンゾ [d] [1 , 3] ジオキソール；

1 - ブトキシ - 3 - (テトラデカ - 1 , 3 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン；

1 - ブトキシ - 3 - (3 - フェニルプロパ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン；

1 - ブトキシ - 3 - ((5 E) - ウンデカ - 1 , 5 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン；

5 - (5 - (3 - ブトキシフェニル) ペンタ - 4 - エン - 1 - イリデン) オクタヒドロ - 1 H - 4 , 7 - メタノインデン；

1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - エチルフェニル) - 3 , 3 - ジメチルブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン；

40

1 - ブトキシ - 3 - (7 - メトキシ - 3 , 7 - ジメチルノナ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン；および

1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - イソブチルフェニル) ブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン。

【請求項 5】

消費者製品ベースへの、請求項 1 において定義された式 (I) で表される化合物またはその前駆体の添加を含む、消費者製品に香り付けする方法。

【請求項 6】

式 (I) で表される化合物の前駆体が、請求項 3 に定義される式 (II) で表される化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

50

【請求項 7】

式 (I) で表される化合物が、酸素にさらされたときに請求項 3 に定義される式 (II) で表される化合物の自発的な空気酸化によって発生することを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1 において定義された式 (I) で表される化合物、またはその前駆体、好ましくは請求項 2 または請求項 3 に定義される式 (II) で表される化合物、および消費者製品ベースを含む消費者製品。

【請求項 9】

消費者製品が、ホームケア製品、パーソナルケア製品およびクリーニング製品から選択される、請求項 8 に記載の消費者製品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この開示は、長く続くシトラス匂い特徴を持つアルコキシベンズアルデヒド誘導体に関する。本発明はさらにまた、それらの産生の方法、およびそれらを含むフレグランス組成物を指す。

【背景技術】

【0002】

絶えず変化する商業および規制上の要件に応じて、フレグランスノート強化する、または新たに入手可能なフレグランスノート、とりわけ長く続くシトラス様匂いノートを持つ、新しい分子が常に探求されている。

20

シトラス様匂いノートを持つ化合物は、消費者が新鮮さおよび/または清潔さを連想するため、具体的に注目されている。

【0003】

パラ-メトキシベンズアルデヒド (アニスアルデヒドとしても知られている) などのアルコキシベンズアルデヒド、およびフレグランス成分としてのそれらの使用が知られている。それらは、極めて典型的なベンズアルデヒド様の匂いを持つと表現され、これは、スパイシーグマンニュアンスを伴う、芳香性、アニスとして一般的に表現される。

【0004】

一方、式 (I) のメタアルコキシベンズアルデヒドは、文献において、例として医薬の調製のための中間体として報告されており、我々の知る限り、これらのいずれも、いかなる官能特性、またはフレグランス成分としてのいかなる使用を、報告または示唆していない。

30

【発明の概要】

【0005】

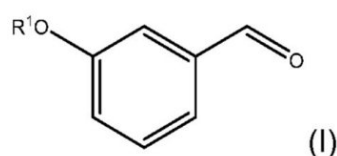
今、驚くべきことに、以下に定義される式 (I) のメタアルコキシベンズアルデヒドが、シトラス様匂いプロファイルを持ち、所望される新鮮さの印象を低減させるスパイシーグマンサイドノートを本質的に有さないことが見いだされた。

【0006】

したがって、一側面において、式 (I) で表される化合物のフレグランスとしての使用が提供される：

40

【化 1】



式中、R¹ は、直鎖または分枝の C₃-、C₄- および C₅- アルキルおよび C₃-、C₄- および C₅- アルケニル (例としてブチル、ペンチル、ブタ-2-イル) から選択さ

50

れる。

【0007】

式(I)で表される化合物の特定の例として、非限定例として、3-プトキシベンズアルデヒドを挙げることができ、これは、グリーンニュアンスを伴う、新鮮なシトラス匂いを持つ。このタイプの匂いノートは、他のグリーンおよび/またはフローラルのアルデヒドノートと特に相性が良く、清潔さおよび/または新鮮さの印象を作りまたは改善する。

【0008】

さらに、式(I)で表される化合物の非限定例は、以下から選択される：

- 3-(sec-プトキシ)ベンズアルデヒド、
- 3-ペンチルオキシベンズアルデヒド、
- 3-((2-メチルアリル)オキシ)ベンズアルデヒド、および
- 3-イソプロポキシベンズアルデヒド。

10

【0009】

式(I)で表される化合物は、フレグランス組成物、すなわち、所望の快樂効果を提供するために個々のフレグランス成分を組み合わせた製剤、に添加してもよい。これらは、当技術分野で入手可能な広範囲のかかる材料のいずれかから選択することができる。

【0010】

典型的な、フレグランス成分の非限定例は以下を包含する：

- 精油および抽出物、例として海狸香、コスタスルート油、オークモスアブソリュート、ゼラニウム油、ツリーモスアブソリュート、バジル油、ベルガモット油およびマンダリン油などの果実油、ミルテ油、パルマローザ油、パチュリ油、プチグレン油、ジャスミン油、バラ油、白檀油、アブサン油、ラベンダー油および/またはイランイラン油；

20

【0011】

- アルコール、例として桂皮アルコール((E)-3-フェニルプロパ-2-エン-1-オール)；cis-3-ヘキセノール((Z)-ヘキサ-3-エン-1-オール)；シトロネロール(3,7-ジメチルオクタ-6-エン-1-オール)；ジヒドロミルセノール(2,6-ジメチルオクタ-7-エン-2-オール)；Ebanol™((E)-3-メチル-5-(2,2,3-トリメチルシクロペンタ-3-エン-1-イル)ペンタ-4-エン-2-オール)；オイゲノール(4-アリル-2-メトキシフェノール)；エチルリナロール((E)-3,7-ジメチルノナ-1,6-ジエン-3-オール)；ファルネソール((2E,6Z)-3,7,11-トリメチルドデカ-2,6,10-トリエン-1-オール)；ゲラニオール((E)-3,7-ジメチルオクタ-2,6-ジエン-1-オール)；Super Muguet™((E)-6-エチル-3-メチルオクタ-6-エン-1-オール)；リナロール(3,7-ジメチルオクタ-1,6-ジエン-3-オール)；メントール(2-イソプロピル-5-メチルシクロヘキサノール)；ネロール(3,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1-オール)；フェニルエチルアルコール(2-フェニルエタノール)；Rhodinol™(3,7-ジメチルオクタ-6-エン-1-オール)；Sandalore™(3-メチル-5-(2,2,3-トリメチルシクロペンタ-3-エン-1-イル)ペンタン-2-オール)；テルピネオール(2-(4-メチルシクロヘキサ-3-エン-1-イル)プロパン-2-オール)；またはTimberol™(1-(2,2,6-トリメチルシクロヘキシル)ヘキサノール)；2,4,7-トリメチルオクタ-2,6-ジエン-1-オール、および/または[1-メチル-2(5-メチルヘキサ-4-エン-2-イル)シクロプロピル]-メタノール；

30

40

【0012】

- アルデヒドおよびケトン、例としてアニスアルデヒド(4-メトキシベンズアルデヒド)；アルファアミル桂皮アルデヒド(2-ベンジリデンヘプタナール)；Georgywood™(1-(1,2,8,8-テトラメチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロナフタレン-2-イル)エタノン)；ヒドロキシシトロネラール(7-ヒドロキシ-3,7-ジメチルオクタナール)；Iso E Super®(1-(2,3,8,8-テトラメチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロナフタレン-2-イル)エタ

50

ノン) ; Isoraldeine(R) ((E) - 3 - メチル - 4 - (2 , 6 , 6 - トリメチルシクロヘキサ - 2 - エン - 1 - イル) ブタ - 3 - エン - 2 - オン) ; Hedione(R) (メチル 3 - オキソ - 2 - ペンチルシクロペンタンアセタート) ; 3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナール ; マルトール ; メチルセドリルケトン ; メチルイオノン ; ベルベノン ; 2 , 6 , 10 - トリメチルウンデカ - 5 , 9 - ジエナール ; 3 - (4 - エチルフェニル) - 2 , 2 - ジメチルプロパナール ; 1 - メチル - 4 - (4 - メチルペンタ - 3 - エン - 1 - イル) シクロヘキサ - 3 - エン - 1 - カルバルデヒド ; ヘキサ - 2 - エナールおよび / またはバニリン ;

【 0 0 1 3 】

- エーテルおよびアセタール、例としてAmbrox(R) (3 a , 6 , 6 , 9 a - テトラメチル - 2 , 4 , 5 , 5 a , 7 , 8 , 9 , 9 b - オクタヒドロ - 1 H - ベンゾ [e] [1] ベンゾフラン) ; ゲラニルメチルエーテル ((2 E) - 1 - メトキシ - 3 , 7 - ジメチルオクタ - 2 , 6 - ジエン) ; ローズオキシド (4 - メチル - 2 - (2 - メチルプロパ - 1 - エン - 1 - イル) テトラヒドロ - 2 H - ピラン) ; および / またはSpirambrene(R) (2 ' , 2 ' , 3 , 7 , 7 - ペンタメチルスピロ [ビシクロ [4 . 1 . 0] ヘプタン - 2 , 5 ' - [1 , 3] ジオキサソ]) ;

10

【 0 0 1 4 】

- エステルおよびラクトン、例としてベンジルアセタート ; セドリルアセタート ((1 S , 6 R , 8 a R) - 1 , 4 , 4 , 6 - テトラメチルオクタヒドロ - 1 H - 5 , 8 a - メタノアズレン - 6 - イルアセタート) ; - デカラクトン (6 - ペンチルテトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - オン) ; Helvetolide(R) (2 - (1 - (3 , 3 - ジメチルシクロヘキシル) エトキシ) - 2 - メチルプロピルプロピオナート) ; - ウンデカラクトン (5 - ヘプチルオキシラン - 2 - オン) ; および / またはベチベリルアセタート ((4 , 8 - ジメチル - 2 - プロパン - 2 - イリデン - 3 , 3 a , 4 , 5 , 6 , 8 a - ヘキサヒドロ - 1 H - アズレン - 6 - イル) アセタート) ;

20

【 0 0 1 5 】

- 大員環、例としてアンブレットリド ((Z) - オキサシクロヘプタデカ - 10 - エン - 2 - オン) ; プラシル酸エチレン (1 , 4 - ジオキサシクロヘプタデカン - 5 , 17 - ジオン) ; および / またはExaltolide(R) (16 - オキサシクロヘキサデカン - 1 - オン) ; および

30

- ヘテロ環、例としてイソブチルキノリン (2 - イソブチルキノリン) 。

【 0 0 1 6 】

式 (I) で表される化合物は、化合物をそのまま、または、これを含むフレグランス組成物を、フレグランス適用品に直接混合することによって、単純にフレグランス適用品において用いることができ、および / またはそれらを、前のステップにおいて、ポリマー、カプセル、マイクロカプセルおよびナノカプセル、リポソーム、フィルム形成剤、カーボンやゼオライトなどの吸収剤、環状オリゴ糖類およびそれらの混合物などの封入材料に封入して、および / またはそれらを光、空気、水分、高温、酵素、または同種のものなどの外部刺激の適用時にフレグランス分子を放出するように適合された基質に化学的に結合させて、次いで適用品と混合してもよい。

40

【 0 0 1 7 】

本明細書において上で定義された式 (I) で表される化合物それら自体は特に強いにおいを持たないかもしれないが、他のフレグランス成分と有用に組み合わせることで、長く続くシトラス効果を伴う、有用なフレグランスプロファイルを提供する。

【 0 0 1 8 】

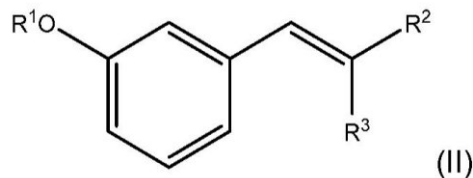
よって、具体的な一態様において、式 (I) で表される化合物は、外部刺激の適用時に2つのフレグランス成分を放出するように適合された前駆体の形態で添加されてもよく、そのうち1つは式 (I) で表される化合物である。

【 0 0 1 9 】

具体的な一態様において、前駆体は、一般式 (I I) を有する :

50

【化 2】



式中、

R¹ は、式 (I) について定義されたものと同じ意味を有し、および

【0020】

R² は、以下からなる群から選択される：

C₄ - C₁₄ アルキル、例えば C₈、C₉、C₁₀ または C₁₁ などの C₅ - C₁₂ アルキル；

1つの -OH 基および / または 2つまでの (すなわち 0、1 または 2 の) エーテル基で置換された C₄ - C₁₄ アルキル、例えば C₈、C₉、C₁₀ または C₁₁ などの C₅ - C₁₂ アルキル (例として R² は、6 - メトキシ - 6 - メチルオクタン - 2 - イル)；

【0021】

C₄ - C₁₄ アルケニル、例えば、例として 1つまたは 2つの炭素 - 炭素二重結合を含む C₈、C₉、C₁₀ または C₁₁ などの C₅ - C₁₂ アルケニル；

1つの -OH 基または エーテル基で置換された C₄ - C₁₄ アルケニル、例えば 1つの -OH 基または エーテル基で置換された、例として 1つまたは 2つの炭素 - 炭素二重結合を含む C₈、C₉、C₁₀ または C₁₁ などの C₅ - C₁₂ アルケニル (例として R² は、(E) - 8 - ヒドロキシ - 4, 8 - ジメチルノナ - 3 - エン - 1 - イル、または、ペンタ - 2 - エニル)；

【0022】

C₅ - C₆ シクロアルキル、たとえばシクロヘキシル、またはシクロペンチル；

C₁ - C₆ アルキル (例としてエチル、イソプロピル、tert - ペンチル) および C₂ - C₄ アルキリデン (例としてイソプロベニル) から選択される 1、2、または 3つの基で置換された C₅ - C₈ シクロアルキル (例としてシクロヘキシル、シクロペンチル)；

【0023】

C₅ - C₈ シクロアルケニル、例として C₆ シクロアルケニル、たとえばシクロヘキサ - 2, 4 - ジエニル、シクロヘキサ - 1 - エニル、シクロオクタ - 3 - エニル；

シクロアルケニル - 環が、C₁ - C₄ アルキル (例としてエチル、またはイソプロピル)、C₂ - C₄ アルキリデン (例としてイソプロベニル)、および C₃ - C₅ シクロアルキルから選択される 1、2、または 3つの基で置換されたシクロオクタ - 3 - エニルなどの C₅ - C₈ シクロアルケニル (例として R² は、7 - メチル - スピロ [4.5] デカ - 8 - エン - 6 - イル、スピロ [4.5] デカ - 7 - エン - 7 - イル、5, 5 - ジメチルシクロヘキサ - 1 - エニル、2, 6, 6 - トリメチルシクロヘキサ - 1, 3 - ジエニル、2, 4 - ジメチルシクロヘキサ - 3 - エニル、または 4 - イソプロベニル (シクロヘキサ - 1 エン - 1 イル) である)；

【0024】

(C₁ - C₃) アルキル (C₅ - C₆) シクロアルキル、ここでシクロアルキル - 環は、-OH 基および =O 基から選択される 1つの基、および / または 1つまたは 2つのエーテル基 (単数または複数)、および / または 4つまでの C₁ - C₅ アルキル基で任意に置換される (例として R² は、(3 - tert - ブチルシクロヘキシル) エチル、または (4 - (1, 1 - ジメチルプロピル) シクロヘキシル) メチル、(3 - オキソ - 2 - ペンチルシクロペンチル) メチルである)；

【0025】

(C₁ - C₄) アルキル (C₅ - C₆) シクロアルケニル、ここでシクロアルケニル - 環は、1つの -OH 基、および / または 1つまたは 2つのエーテル基 (単数または複数)、

10

20

30

40

50

および/または4つまでの(すなわち0、1、2、3または4つの)C₁-C₅アルキル基で任意に置換される(例としてR²は、(2, 6, 6-トリメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)エチル、1-(2, 6, 6-トリメチルシクロヘキサ-2-エン-1-イル)ブタン-3-イルである);

【0026】

(C₂-C₃)アルケニル(C₅-C₆)シクロアルケニル、ここでシクロアルケニル-環は、1つの-OH基、および/または1つまたは2つのエーテル基(単数または複数)、および/または4つまでの(すなわち0、1、2、3、または4つの)C₁-C₅アルキル基で任意に置換される(例としてR²は、(2, 6, 6-トリメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)エテニル、(2, 6, 6-トリメチルシクロヘキサ-2-エン-1-イル)エテニル、(2, 6, 6-トリメチルシクロヘキサ-2-エン-1-イル)プロパ-2-エン-2-イル、(2, 6, 6-トリメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)プロパ-2-エン-2-イルである);

10

【0027】

C₆-C₁₄アリール、例としてフェニル;

C₆-C₁₄アリール、ここで、アリール環は、C₁-C₄アルキル(例としてエチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)、-O-CH₂-O-、および-OR¹¹から選択される3つまでの(すなわち0、1、2、または3つの)基で置換される、ここで、R¹¹は、水素およびC₁-C₄アルキル(例としてエチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)から独立して選択される;

20

【0028】

(C₁-C₄)アルキル(C₆-C₁₄)アリール、例としてベンジル、2-フェニルエチル;

ベンジルまたは2-フェニルエチルなどの(C₁-C₄)アルキル(C₆-C₁₄)アリール、ここでアリール-環は、C₁-C₄アルキル(例としてエチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)、-O-CH₂-O-、および-OR¹²から選択される2つまでの基(例として1つの基)で置換され、ここでR¹²は、独立して水素およびC₁-C₄アルキル(例としてエチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)から選択される;

【0029】

(C₂-C₈)アルケニル(C₆-C₁₄)アリール、例として2-フェニルエチレン-1-イル、1-フェニルヘプタ-1-エン-2-イル;

30

(C₂-C₈)アルケニル(C₆-C₁₄)アリール、ここでアリール-環は、C₁-C₄アルキル(例としてエチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)-O-CH₂-O-、および-OR¹³から選択される2つまでの基(例として1つの基)で置換され、ここでR¹³は、水素およびC₁-C₄アルキル(例としてエチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)から独立して選択される;

【0030】

C₁-C₄アルキル(例としてエチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)、-O-CH₂-O-、および-OR¹⁴から選択される6つまでの基で任意に置換されるC₈-C₁₂炭素原子を含む二、三、または四環式炭化水素環、ここでR¹⁴は、水素およびC₁-C₄アルキル(例としてエチル、イソ-プロピル、tert-ブチル)から独立して選択される、例としてR²は、1, 1, 6, 7-テトラメチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロナフタレン-7-イル、2-((1, 1-ジメチル-(2, 3-ジヒドロ-1H-インデン))-6-イル)-エタ-1-イル、3, 6, 8, 8-テトラメチル-2, 3, 4, 7, 8, 8a-ヘキサヒドロ-1H-3a, 7-メタノアズレン-5(4H)-イリデン、または1, 1, 2, 4, 4, 7-ヘキサメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-イルである;

40

【0031】

R³は、水素、C₁-C₅アルキル、およびC₂-C₅アルケニル(例としてブタ-3-エニル)から選択される。

50

【0032】

特に断りのない限り、式 (I I) で表される化合物に関連して使用される「アルキル」は、直鎖または分枝鎖炭化水素基を指す；「アルケニル」は、少なくとも1の炭素 - 炭素二重結合、例として2または3二重結合を含む直鎖または分枝鎖炭化水素基を指す；「炭化水素環」は、好ましくは1つの環あたり2つまでの炭素 - 炭素二重結合を含有する、飽和および不飽和の環系を指し、ここで環は3つまでの（例として1つまたは2つの）C₁ - C₃アルキルで置換されてもよい；および「エーテル基」は、2つの炭素原子に結合した酸素原子を指す。

【0033】

ある態様においてR³は、水素である。

具体的な態様において、R³は、水素でありおよびR²は、以下から選択される：

C₄ - C₁₄アルキル、例えば、C₈、C₉、C₁₀またはC₁₁などのC₅ - C₁₂アルキル；C₄ - C₁₄アルケニル、例えば、例として1つまたは2つの炭素 - 炭素二重結合を含むC₈、C₉、C₁₀またはC₁₁などのC₅ - C₁₂アルケニル；(E) - 4, 8 - ジメチルノナ - 3 - エン - 8 - オール - 1 - イル)；および6 - メトキシ - 6 - メチルオクタン - 2 - イル。

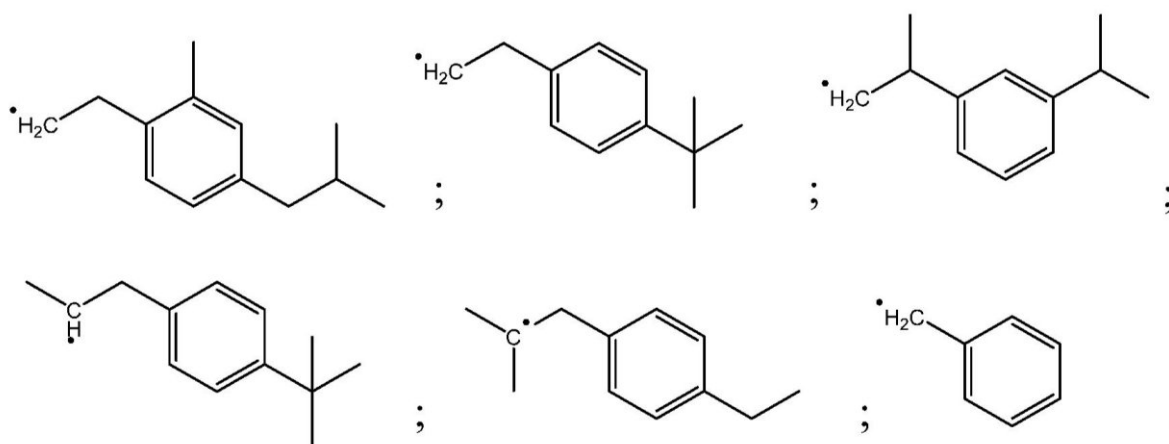
【0034】

他の具体的な態様において、R³は水素であり、およびR²は、1つの炭素 - 炭素二重結合を含むC₅ - C₁₂アルケニルであり、例としてR²は、Z - ペンタ - 2 - エン - 1 - イル、Z - オクタ - 5 - エン - 1 - イル、ドデカ - 1 - エン - 1 - イル、ノナ - 3 - エン - 1 - イル（例としてE - ノナ - 3 - エン - 1 - イル）、デカ - 8 - エン - 1 - イルから選択される。

【0035】

さらなる具体的な態様において、R³は水素であり、およびR²は、ベンジル、2 - フェニルエチルまたは3 - フェニルプロピルなどの(C₁ - C₄)アルキル(C₆)アリールであり、ここでアリール - 環は、C₁ - C₄アルキル（例としてエチル、イソ - プロピル、tert - ブチル、イソ - ブチル）から選択される2つまでの基（例として1つの基）で置換され、例として、R²は、

【化3】



である。

【0036】

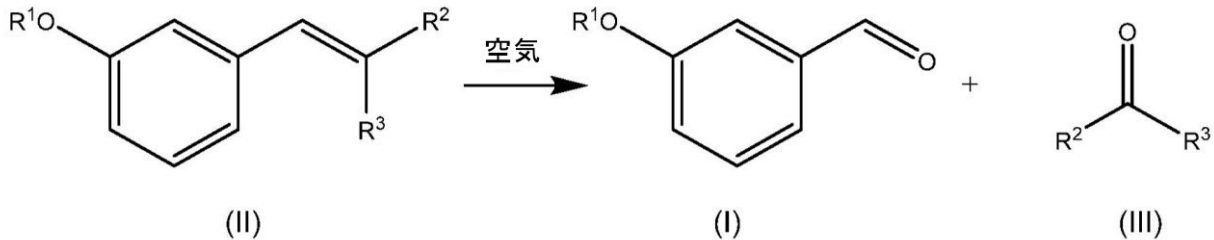
さらなる具体的な態様において、R¹は、ブチル、ペンチル、(1 - メチル)プロペニル、および2 - メチルブタ - 2 - エニルから選択され、R²は、C₄ - C₁₄アルキル、例えばC₈、C₉、C₁₀またはC₁₁などのC₆ - C₁₂アルキル；およびC₅ - C₁₄アルケニル、例えば例として1つまたは2つの炭素 - 炭素二重結合を含むC₈、C₉、C₁₀またはC₁₁などのC₆ - C₁₂アルケニルから選択され、およびR³は、水素である。

さらなる具体的な態様において、 R^2 は、ペンタ - 2 - エニル（例として Z - ペンタ - 2 - エニル）であり、 R^3 は、水素である。

【0037】

式 (II) で表される化合物は、自発的な空気酸化によって、式 (I) で表されるアルコキシベンズアルデヒドおよび式 (III) ($R^2 - C(O) - R^3$ 、式中、 R^2 および R^3 は、式 (II) で表される化合物について定義されたものと同じ意味を有する) で表される香気性ケトンまたはアルデヒドを放出するための前駆体として作用する。

【化4】



10

【0038】

式 (II) で表される化合物は、環境大気にさらされていない場合、すなわちそのまま保存された場合、またはジプロピレングリコール (DPG)、イソプロピルミリスタート (IPM)、トリエチルシトラート (TEC)、ペンタン - 1, 2 - ジオール、およびアルコール (例としてエタノール) などの従来から匂い物質と合わせて使用されている希釈剤、および既知のフレグランス成分の中において、極めて安定している。洗浄剤、シャンプーおよびファブリックコンディショナーなどの消費者製品に組み込まれた場合にも極めて良好な保管安定性が示されている。よって、式 (II) で表される化合物は、持続的なおよび明確な香気性化合物の放出が所望される、幅広い消費者製品における使用され得る。

20

【0039】

空気中の酸素の濃度は、式 (II) で表される化合物を開裂させるために充分であり、環境大気中で、例として嗅覚またはヘッドスペース試料の GC - MS 分析によって、開裂生成物を検出することができる。

30

R^2 がペンタ - 2 - エニルであり、 R^3 が水素である式 (II) で表される化合物は、不安定であり、そのため香料においてそのまま使用することができないヘキサ - 3 - エナール (例として、cis - 3 - ヘキサナール) を自発的な空気酸化によって放出する。

【0040】

式 (I) で表される化合物の前駆体の特定の例として、 R^1 は、 $C_4 - C_5$ アルキル (例としてブチル) であり、 R^2 は、水素であり、 R^3 は、ペンタ - 2 - エン - 1 - イル (例として Z - ペンタ - 2 - エン - 1 - イル) である式 (II) で表される化合物を挙げることができ、これは、空気への曝露に際する開裂が、ランドリー洗浄剤などの多くの商品において高度に所望される組み合わせである、シトラスノートおよびグリーンノートの両方を提供するという点で、具体的に所望の特性を有する前駆体を生み出す。

40

【0041】

さらなる具体的な態様において、式 (II) の前駆体は、以下から選択される：

- 1 - ブトキシ - 3 - ((1E, 4Z) - ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン；
- 1 - ブトキシ - 3 - ((1E, 7Z) - デカ - 1, 7 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン；
- 1 - (4 - (3 - ブトキシフェニル) ブタ - 3 - エン - 1 - イル) - 4 - イソブチル - 2 - メチルベンゼン；
- 1 - (4 - (3 - ブトキシフェニル) ブタ - 3 - エン - 1 - イル) - 2 - イソブチル - 4 - メチルベンゼン；
- 1 - (sec - ブトキシ) - 3 - ((1E, 4Z) - ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン；

50

1 - ((1 E , 4 Z) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル) - 3 - (ペンチルオキシ)
ベンゼン ;

1 - ((1 E , 4 Z) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル) - 3 - ((2 - メチルアリ
ル) オキシ) ベンゼン ;

1 - ((1 E , 4 Z) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル) - 3 - イソプロポキシベン
ゼン ;

1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - (t e r t - ブチル) フェニル) ブタ - 1 - エン - 1 -
イル) ベンゼン ;

1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - (t e r t - ブチル) フェニル) - 3 - メチルブタ - 1
- エン - 1 - イル) ベンゼン ;

1 - ブトキシ - 3 - (4 - (3 - イソプロピルフェニル) ペンタ - 1 - エン - 1 - イル)
ベンゼン ;

1 1 - (3 - ブトキシフェニル) - 2 , 6 - ジメチルウンデカ - 6 , 1 0 - ジエン - 2 -
オール ;

1 - ブトキシ - 3 - (3 - メチルドデカ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン ;

5 - (4 - (3 - ブトキシフェニル) - 2 - メチルブタ - 3 - エン - 1 - イル) ベンゾ [
d] [1 , 3] ジオキソール ;

1 - ブトキシ - 3 - (テトラデカ - 1 , 3 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン ;

1 - ブトキシ - 3 - (3 - フェニルプロパ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン ;

1 - ブトキシ - 3 - ((5 E) - ウンデカ - 1 , 5 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン ;

5 - (5 - (3 - ブトキシフェニル) ペンタ - 4 - エン - 1 - イリデン) オクタヒドロ -
1 H - 4 , 7 - メタノインデン ;

1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - エチルフェニル) - 3 , 3 - ジメチルブタ - 1 - エン -
1 - イル) ベンゼン ;

1 - ブトキシ - 3 - (7 - メトキシ - 3 , 7 - ジメチルノナ - 1 - エン - 1 - イル) ベン
ゼン ; および

1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - イソブチルフェニル) ブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベン
ゼン。

【 0 0 4 2 】

消費者製品ベースへの、式 (I) で表される化合物またはその前駆体、例として、式 (I
I) で表される化合物の添加を含む、消費者製品に香り付けする方法をさらに提供する。
式 (I) に従う化合物またはその前駆体、例として、式 (I I) で表される化合物は、幅
広いフレグランス適用品において、例として、パヒューム、家庭用製品、ランドリー製品
、ボディケア製品および化粧品などの高級なおよび機能的な香料のあらゆる分野において
、使用してよい。

【 0 0 4 3 】

式 (I) で表される化合物またはその前駆体 (例として、式 (I I) で表される化合物)
は、特定の用途および他の匂い物質成分の性質および分量に依存して、幅広く様々な量で
用いることができる。割合は、典型的には適用品の 0 . 0 0 0 1 ~ 2 重量パーセントであ
る。一態様において、化合物は、ファブリック柔軟剤において、0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 0
5 重量パーセントの量で用いてもよい。別の態様において、化合物は、アルコール溶液に
おいて、0 . 0 1 ~ 3 重量パーセント、より具体的に 0 . 5 および 2 重量パーセントの間
の量で使用してもよい。しかしながら、これらの値は、一例として与えられるものにすぎ
ず、熟達したパヒューマーは、より低いまたは高い濃度で、例としてフレグランス組成物
に基づいて約 2 0 重量パーセントまでで、効果を達成するか、または新規アコードを生み
出すことができる。

【 0 0 4 4 】

式 (I) で表される化合物またはその前駆体 (例として式 (I I) で表される化合物) は
、式 (I) で表される化合物またはその前駆体 (例として式 (I I) で表される化合物)
を、または式 (I) で表される化合物またはその前駆体 (例として式 (I I) で表される

10

20

30

40

50

化合物)を含むフレグランス組成物を消費者製品ベースに単に直接混合することによって用いてもよく、または前のステップにおいて、ポリマー、カプセル、マイクロカプセルおよびナノカプセル、リボソーム、フィルム形成剤、カーボンやゼオライトなどの吸収剤、環状オリゴ糖類およびそれらの混合物などの封入材料に封入して、次いで消費者製品ベースに混合してもよい。

【0045】

よって、本発明は加えて、式(I)で表される化合物またはその前駆体(例として式(II)で表される化合物)をフレグランス成分として、消費者製品ベースに直接混和すること、または式(I)で表される化合物またはその前駆体(例として式(II)で表される化合物)を含むフレグランス組成物を混和し、これを次いで消費者製品ベースと混合することのいずれかによって組み込むことを含む、フレグランス付与された物品の製造方法を提供する。

10

【0046】

嗅覚的に許容し得る量の式(I)で表される化合物またはその前駆体(例として式(II)で表される化合物)の添加を介して、消費者製品ベースの匂いノートは、改善され、増強され、または改変される。

よって、本発明は、嗅覚的に許容し得る量の式(I)で表される化合物またはその前駆体(例として式(II)で表される化合物)の添加を用いて、消費者製品ベースを改善、増強、または改変するための方法をさらにまた提供する。

【0047】

20

本発明は、以下を含むフレグランス付与された物品も提供する：

- a) 匂い物質として、式(I)で表される化合物、それらの混合物、またはその前駆体(例として式(II)で表される化合物)；および
- b) 消費者製品ベース。

【0048】

本明細書に使用される「消費者製品ベース」は、クリーニング、柔軟化、およびケアまたは同種のものなどの消費者製品としての特定の作用を果たすために使用するための組成物を意味する。かかる製品の例は、高級香料、例としてパヒュームおよびオードトワレ；ファブリックケア、家庭用製品およびパーソナルケア製品、たとえば化粧品、ランドリーケア洗剤、リンスコンディショナー、パーソナルクレンジング組成物、食器洗剤機用洗剤、表面クリーナー；ランドリー製品、例として柔軟剤、ブリーチ、洗剤；ボディケア製品、例としてシャンプー、シャワーゲル；エアケア製品(好ましくは揮発性で大抵は心地よい香りの化合物を含み、有利には極めて少量においても不快な匂いをマスキングすることができる製品)を包含する。生活空間用のエアフレッシュナーは、とりわけ、天然および合成精油、たとえば松葉油、シトラス油、ユーカリ油、ラベンダー油等を、例えば50重量%までの量において含有する。エアゾルとしては、より少ない量のかかる精油を含有する傾向があり、一例として5重量%未満または2重量%未満であるが、アセトアルデヒド(とりわけ、< 0.5重量%)、イソプロピルアルコール(とりわけ、< 5重量%)、鉱油(とりわけ、< 5重量%)、および推進剤などの化合物を加えて包含する。

30

【0049】

40

具体的な一態様において、消費者製品ベース(例としてブリーチ製品)は、芳香族イミドを本質的に含まない。

この製品の例は、例証として与えられるものであり、いずれにしても限定的であるとはみなされない。

【0050】

式(I)で表される化合物は、3-ヒドロキシベンズアルデヒドの、アルキルハロゲン化合物R¹-X(Xは、塩化物、臭化物、ヨウ化物またはトルエンシルホナートである)とのテトラヒドロフランまたはジメチルホルムアミドなどの好適な溶媒において、および炭酸または水酸化、カリウムまたはナトリウムなどの塩基の存在下でのエステル化反応によって調製してもよい。フェニルエーテルの形成のための他の条件は、有機合成の当業者に既

50

知のものを用いることができる。

【0051】

式 (I I) で表される化合物は、 $R^2R^3CHMgBr$ と式 (I I) で表されるアルコキシベンズアルデヒドとの間の、テトラヒドロフランまたはジエチルエーテルなどの溶媒におけるグリニャール反応、これに続く、当業者に既知の条件下での標準的なワークアップ、およびその結果得られる二級ベンジルアルコールの、触媒、例として p - トルエンスルホン酸の存在下での脱水によって調製してもよい。Wittig 反応等の二重結合結合反応を用いることもできる。

【0052】

本開示は、具体的な実施形態を示す以下の非限定的な例を参照してさらに説明する。

10

例 1 : 3 - ブトキシベンズアルデヒドおよびその前駆体

1. 1 : 3 - ブトキシベンズアルデヒド

3 - ヒドロキシベンズアルデヒド (20 g、164 mmol、1.0 equiv.) の DMF (100 mL) 中の溶液を炭酸カリウム (27.2 g、197 mmol、1.2 equiv.) で処理した。その結果得られる混合物を 80 °C まで加熱し、次いでゆっくり 1 - プロモブタン (21.2 mL、197 mmol、1.2 eq.) で処理する。混合物を 80 °C で 1 h 間攪拌し、次いで 25 °C まで冷却し、ろ過して固体を除去し、MTBE (500 mL) で希釈し、水 (3 × 100 mL) で洗浄した。有機層を MgSO₄ 上で乾燥し、ろ過しおよび濃縮した。その結果得られる油を 5 cm Vigreux カラムで真空蒸留し、135 ~ 137 °C、25 mbar で回収し、3 - ブトキシベンズアルデヒド (25.3 g、142 mmol、87%) を透明、無色液体として得た。

20

【0053】

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9.99 (s, 1H), 7.44-7.47 (m, 2H), 7.39-7.42 (m, 1H), 7.17-7.21 (m, 1H), 4.04 (t, J=6.5 Hz, 2H), 1.76-1.85 (m, 2H), 1.46-1.58 (m, 2H), 1.00 ppm (t, J=7.3 Hz, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 192.3, 159.7, 137.8, 130.0, 123.3, 122.0, 112.8, 68.0, 31.2, 19.2, 13.8 ppm.

MS (EI, 70 eV): 178 (30, [M]+·), 123 (11), 122 (100), 121 (100), 77 (9), 65 (13), 41 (18), 39 (12), 29 (22), 27 (9).

【0054】

匂い記載 (DPG 中 10% 溶液、DPG 紙プロッター上、24 h) : 新鮮なシトラス、シトラル、レモングラス、パーペナ、グリーン、わずかに熱い鉄、わずかに脂肪。

30

【0055】

1. 2 : 1 - ブトキシ - 3 - ((1 E , 4 Z) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン

窒素でフラッシュしたフラスコに、マグネシウムターニング (0.750 g、31 mmol、1.3 equiv.) および THF (2 mL) を入れた。THF (60 mL) 中の (Z) - 1 - クロロヘキサ - 3 - エン (3.66 g、31 mmol、1.3 equiv.) を、還流させながら滴加し、反応混合物をさらに過熱して 12 h 間還流し、0 °C に冷却した。3 - ブトキシベンズアルデヒド (4.00 g、22 mmol、1.0 equiv.) を添加し、反応混合物を 25 °C で 30 min 間攪拌し、氷冷 1 M HCl 水溶液 (100 mL) に注いだ。水性層を MTBE (2 × 50 mL) で抽出した。合わせた有機相をブライン (50 mL) で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、ろ過し、濃縮した。その結果得られる油 w をトルエン (50 mL) に溶解し、25 °C で p - トルエンスルホン酸一水和物 (0.21 g、1.12 mmol、0.05 equiv.) で処理し、ディーン・スターク装置において加熱して 3 h 間還流した。その結果得られる混合物を 25 °C に冷却し、MTBE (100 mL) 希釈し、飽和水性 NaHCO₃ 溶液 (50 mL)、ブライン (50 mL) で洗浄し、有機層を MgSO₄ 上で乾燥し、ろ過し、濃縮した。その結果得られる粗製材料を、ヘキサン中の MTBE 1 ~ 7% の勾配で溶出するフラッシュカラムクロマトグラフィーで精製し、1 - ブトキシ - 3 - ((1 E , 4 Z) - ヘプタ - 1 , 4 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン (

40

50

2.06 g、8.43 mmol、37.6%)を透明、無色液体として得た。

【0056】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): = 7.22 (dd, J=8.2, 7.6 Hz, 1H), 6.90-6.98 (m, 2H), 6.77 (ddd, J=8.2, 2.6, 0.7 Hz, 1H), 6.39 (dt, J=15.9, 1.5 Hz, 1H), 6.22 (dt, J=15.9, 6.4 Hz, 1H), 5.39-5.58 (m, 2H), 3.99 (t, J=6.5 Hz, 2H), 2.94-3.01 (m, 2H), 2.08-2.18 (m, 2H), 1.75-1.84 (m, 2H), 1.46-1.56 (m, 2H), 1.02 (t, J=7.6 Hz, 6H), 1.00 ppm (t, J=7.6 Hz, 3H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101MHz): = 159.4, 139.2, 133.0, 129.9, 129.4, 129.3, 126.0, 118.5, 113.1, 111.9, 67.6, 31.4, 30.6, 20.6, 19.3, 14.3, 13.9 ppm
MS (EI, 70 eV): 244 (34, [M]⁺), 159 (49), 145 (100), 133 (16), 131 (24), 128 (18), 120 (39), 115 (27), 41 (20), 29 (21).

10

【0057】

におい記載 (EtOH中1%溶液、紙プロッター上、24h): グリーン、シトラス、リンゴ、ライム、砕いた葉

【0058】

1.3: 1-ブトキシ-3-(1E,7Z)-デカ-1,7-ジエン-1-イル)ベンゼン

例1.2.に記載の手順をTHF(150mL)中のZ-9-プロモノナ-3-エン(13.8g、67mmol、1.2equiv.)およびマグネシウム(1.64g、67mmol、1.2equiv.)に由来するGrignard試薬、および3-ブトキシベンズアルデヒド(例1.1)で繰り返し、これに続き粗産物をトルエン(100mL)中のp-トルエンスルホン酸(500mg)で脱水した。粗産物をシリカゲル上のクロマトグラフィーによって、ヘプタン100%~ヘプタン/MTBE50:1の勾配で精製し、(2.18g、28%)をわずかに黄色の液体として得た。

20

【0059】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): = 7.18 (t, J=7.9 Hz, 1H), 6.86 - 6.94 (m, 2H), 6.73 (ddd, J=8.2, 2.4, 0.7 Hz, 1H), 6.29 - 6.37 (m, 1H), 6.14 - 6.26 (m, 1H), 5.28 - 5.48 (m, 2H), 3.96 (t, J=6.5 Hz, 2H), 2.15 - 2.25 (m, 2H), 1.94 - 2.10 (m, 4H), 1.72 - 1.82 (m, 2H), 1.33 - 1.57 (m, 6H), 0.96 (td, J=7.5, 6.4 Hz, 6H).

30

¹³C-NMR (CDCl₃, 101MHz): = 159.4 (s), 139.4 (s), 131.8 (s), 131.3 (s), 129.8 (s), 129.4 (s), 129.0 (s), 118.5 (s), 113.0 (s), 112.9 - 113.0 (m), 111.9 (s), 67.6 (s), 32.9 (s), 31.4 (s), 29.3 (s), 29.0 (s), 27.0 (s), 20.5 (s), 19.3 (s), 14.4 (s), 13.9 (s).

MS (EI, 70 eV): 286(16), 257(13), 230(6), 176(18), 164(46), 145(69), 127(100), 108(58), 107(58), 55(54), 41(92), 29(50).

【0060】

におい記載 (EtOH中1%溶液、紙プロッター上、24h): メロン、グリーン、シトラス、フローラル。

【0061】

1.4: 1-(4-(3-ブトキシフェニル)ブタ-3-エン-1-イル)-4-イソブチル-2-メチルベンゼンおよび1-(4-(3-ブトキシフェニル)ブタ-3-エン-1-イル)-2-イソブチル-4-メチルベンゼン

40

A) (3-ブトキシフェニル)メタノール

THF(80mL)中の3-ブトキシベンズアルデヒド(18.5g、104mmol、1.0equiv.)を、LiAlH₄(1.26g、31.5mmol、0.304eq.)のTHF(120mL)中懸濁液に、25℃で滴加した。1h後、混合物を0℃へ冷却し、慎重に水(1.25mL)、これに続き15%NaOH水溶液(1.25mL)および最終的に水(3.75mL)で処理した。混合物を40℃に温め

、MgSO₄で処理し、次いでろ過した。濾過物を濃縮し、(3-ブトキシフェニル)メ

50

タノール (17.3 g、96 mmol、92%) を淡黄色油としてもたらした。

【0062】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): = 7.23-7.30 (m, 1H), 6.89-6.95 (m, 2H), 6.82-6.87 (m, 1H), 4.62 (s, 2H), 3.98 (t, J=6.6 Hz, 2H), 2.64 (br s, 1H), 1.74-1.84 (m, 2H), 1.46-1.59 (m, 2H), 1.02 ppm (t, J=7.3 Hz, 3H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101MHz): = 159.4, 142.6, 129.5, 118.9, 113.7, 112.9, 67.7, 65.1, 31.4, 19.3, 13.9 ppm.

MS (EI, 70 eV): 180 (52, [M]⁺), 124 (100), 123 (39), 107 (19), 106 (37), 105 (25), 95 (50), 78 (18), 77 (20), 41 (13).

【0063】

B) 1 - (4 - (3 - ブトキシフェニル) ブタ - 3 - エン - 1 - イル) - 4 - イソブチル - 2 - メチルベンゼンおよび 1 - (4 - (3 - ブトキシフェニル) ブタ - 3 - エン - 1 - イル) - 2 - イソブチル - 4 - メチルベンゼン

(3 - ブトキシフェニル)メタノール (17.0 g、94 mmol、1.0 equiv.) をトリフェニルホスフィン臭化水素酸塩 (32.4 g、94 mmol、1.0 equiv.) およびアセトニトリル (100 mL) と組み合わせ、その結果得られる混合物を、窒素雰囲気下で20 h 間加熱して還流した。その結果得られる混合物を濃縮し、次いでEt₂O (70 mL) 中に懸濁し、冷蔵庫 (4) に5 h 間置いた。析出した固体をろ過し、Et₂O (2 x 50 mL) で洗浄し、次いで高真空下25 で2 h 間乾燥した。その結果得られる固体をTHF (350 mL) に懸濁し、5 に冷却し、温度を0 ~ 5 に維持しながら、分けてKOtBu (10.38 g、92 mmol、0.98 equiv.) で処理した。その結果得られる明るい赤色の混合物を20 min 間5 で攪拌し、次いで3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナル (16.1 g、78 mmol、0.83 equiv.) および3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナル (2.84 g、14 mmol、0.15 equiv.) のTHF (50 mL) 中溶液で、40 min にわたって滴下処理した。その結果得られる混合物を25 まで温めさせ、2 h 間攪拌した。混合物を、次いで酢酸 (20 mL) および氷水 (500 mL) の混合物に注ぎ、ヘプタン (2 x 200 mL) で抽出し、抽出物を70%メタノール (3 x 100 mL)、KHCO₃ 飽和水溶液 (2 x 100 mL)、水 (2 x 100 mL) で順次洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥させ、ろ過し、蒸気させた。その結果得られる粗製材料を、ヘキサン中MTBEの1 ~ 7 %の勾配で溶出するフラッシュカラムクロマトグラフィーで精製し、1 - (4 - (3 - ブトキシフェニル) ブタ - 3 - エン - 1 - イル) - 4 - イソブチル - 2 - メチルベンゼンおよび1 - (4 - (3 - ブトキシフェニル) ブタ - 3 - エン - 1 - イル) - 2 - イソブチル - 4 - メチルベンゼン (22.3 g、63.6 mmol、68%) の異性体混合物を透明な、ペールグリーン液体 (異性体1 ~ 4 は、3 : 25 : 9 : 63 (GC) (異性体1 : 異性体2 : 異性体3 : 異性体4) の比率で得られた) として得た。

【0064】

¹H NMR (CHLOROFORM-d, 400MHz): = 7.11-7.23 (m), 7.01-7.09 (m), 6.86-6.98 (m), 6.67-6.84 (m), 6.34-6.44 (m), 6.21-6.33 (m), 5.66-5.75 (m), 3.89-3.99 (m), 2.67-2.77 (m), 2.54-2.64 (m), 2.36-2.50 (m), 2.31 (s), 2.30 (s), 2.28 (s), 2.25 (s), 1.69-1.90 (m), 1.42-1.56 (m), 0.86-1.01 ppm (m)

¹³C NMR (BENZENE-d₆, 101MHz): = 159.7, 159.7, 159.5, 159.4, 139.3, 139.4, 139.3, 139.3, 139.1, 139.1, 139.0, 139.0, 137.1, 136.9, 136.6, 136.5, 135.3, 135.2, 134.8, 134.8, 132.1, 131.0, 131.0, 130.9, 130.9, 130.5, 130.5, 130.1, 129.6, 129.4, 129.2, 129.2, 129.1, 129.1, 128.7, 128.7, 128.7, 126.8, 126.8, 126.7, 126.7, 121.3, 121.1, 118.6, 115.4, 115.1, 115.0, 113.2, 113.1, 112.8, 112.8, 112.3, 111.5, 67.1, 67.1, 67.1, 67.0, 45.0, 41.9, 41.9, 34.9, 33.8, 33.0, 32.8, 32.4, 32.2, 31.3, 31.3, 30.4, 30.2, 30.2, 30.1, 29.9, 29.8, 29.3, 22.4, 22.4, 22.2, 21

10

20

30

40

50

.2, 20.8, 20.8, 19.2, 19.2, 19.1, 19.1, 13.6, 13.6 ppm.

【0065】

MS (EI, 70 eV) (Isomer 1): 350 (12, [M]⁺), 189 (9), 161 (58), 133 (29), 120 (10), 119 (100), 117 (9), 115 (9), 105 (17), 55 (15).

MS (EI, 70 eV) (Isomer 2): 350 (8, [M]⁺), 189 (6), 162 (13), 161 (100), 133 (19), 119 (25), 118 (9), 117 (5), 115 (6), 105 (11).

MS (EI, 70 eV) (Isomer 3): 350 (11, [M]⁺), 189 (10), 162 (8), 161 (62), 133 (35), 120 (10), 119 (100), 115 (8), 105 (18), 55 (16).

MS (EI, 70 eV) (Isomer 4): 350 (9, [M]⁺), 189 (8), 162 (13), 161 (100), 133 (23), 119 (25), 118 (9), 115 (6), 105 (11), 43 (5).

10

【0066】

におい記載 (EtOH中1%溶液、紙プロッター上、24h) : シトラス、アルデヒド、ミュゲ、わずかに脂肪。

【0067】

例2 : 3 - (sec - ブトキシ) ベンズアルデヒドおよびその前駆体

2.1 : 3 - (sec - ブトキシ) ベンズアルデヒド

例1.1.に記載の手順を3 - ヒドロキシベンズアルデヒド (6.0 g、49.1 mmol、1 equiv.)、炭酸カリウム (13.6 g、98 mmol、2 equiv.) および2 - プロモブタン (10.1 g、73.7 mmol、1.5 equiv.)、DMF (60 mL) 中で繰り返した。粗産物をシリカゲル上のクロマトグラフィーによってヘキサン / MTBE 93 : 7で精製し、これに続き真空バルブ 蒸留を114 / 0.03 mbarで行い、3 - (sec - ブトキシ) ベンズアルデヒド (6.8 g、77%) を無色液体としてもたらした。

20

【0068】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): = 9.80 - 10.16 (m, 1 H), 7.42 - 7.46 (m, 2 H), 7.38 - 7.41 (m, 1 H), 7.14 - 7.20 (m, 1 H), 4.40 (sxt, J=6.0 Hz, 1 H), 1.61 - 1.84 (m, 2 H), 1.33 (d, J=5.9 Hz, 3 H), 1.00 (t, J=7.5 Hz, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101MHz): 192.2 (d), 158.8 (s), 137.8 (s), 130.1 (d), 123.1 (d), 123.0 (d), 114.2 (d), 75.3 (d), 29.1 (t), 19.1 (q), 9.7 (q).

MS (EI, 70 eV): 178 (15, M⁺), 122 (100), 121 (95), 93 (8), 77 (7), 65 (11), 57 (7), 41 (9), 29 (18).

30

【0069】

におい記載 (DPG中10%溶液、紙プロッター上、4h) : シトラス、フルーティ、フェノール性。

【0070】

2.2 : 1 - (sec - ブトキシ) - 3 - ((1E, 4Z) - ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン

例1.2.に記載の手順を(Z) - ヘキサ - 3 - エン - 1 - イルマグネシウム塩化物 (0.65 M、THF中、26 mL、16.9 mmol、1.2 equiv.) および3 - (sec - ブトキシ) ベンズアルデヒド (2.5 g、14.3 mmol、1 equiv.) THF (50 mL) 中で繰り返し、これに続き粗産物をトルエン (100 mL) 中のp - トルエンスルホン酸 (286 mg、1.5 mmol、0.1 equiv.) で脱水した。粗産物をシリカゲル上のクロマトグラフィーによってヘキサン / MTBE 100 : 1で精製し、1 - (sec - ブトキシ) - 3 - ((1E, 4Z) - ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン (1.43 g、39%) を無色液体としてもたらした。

40

【0071】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): = 7.22 (t, J=7.8 Hz, 1 H), 6.91 - 6.98 (m, 2 H), 6.78 (ddd, J=8.1, 2.5, 0.9 Hz, 1 H), 6.36 - 6.44 (m, 1 H), 6.18 - 6.27 (m, 1 H), 5.41 - 5.59 (m, 2 H), 4.34 (sxt, J=6.1 Hz, 1 H), 2.99 (br. t, J=6.7 Hz, 2 H), 2.14 (quind, J=7.4, 1.2 Hz, 2 H), 1.60 - 1.85 (m, 2 H),

50

1.33 (d, J=6.1 Hz, 3 H), 1.03 (q, J=7.6 Hz, 3 H), 1.00 (q, J=7.3 Hz, 3 H).
¹³C-NMR (CDCl₃, 101MHz): 158.4 (s), 139.3 (s), 133.0 (d), 129.9 (d), 129.4 (d), 129.2 (d), 126.0 (d), 118.5 (d), 114.4 (d), 113.6 (d), 75.0 (d), 30.6 (t), 29.3 (t), 20.6 (t), 19.3 (q), 14.3 (q), 9.8 (q).

MS (EI, 70 eV): 244 (16, M⁺), 159 (62), 146 (17), 145 (100), 131 (22), 120 (56), 115 (27), 81 (19), 41 (18), 29 (16).

【0072】

におい記載 (EtOH中1%溶液、紙プロッター上、24h) : グリーン、シトラス、砕いた葉

【0073】

例3 : 3 - ペンチルオキシベンズアルデヒドおよびその前駆体

10

3.1 : 3 - ペンチルオキシベンズアルデヒド

例1.1.に記載の手順を3 - ヒドロキシベンズアルデヒド (6.0 g、49.1 mmol、1 equiv.)、炭酸カリウム (13.6 g、98 mmol、2 equiv.) および1 - プロモペンタン (8.9 g、59.0 mmol、1.2 equiv.)、DMF (60 mL) 中で繰り返した。粗産物をシリカゲル上のクロマトグラフィーによってヘキサン / MTBE 93 : 7で精製し、これに続き真空バルブ - バルブ蒸留を130 / 0.03 mbarで行い、3 - ペンチルオキシベンズアルデヒド (8.0 g、84%) を無色液体としてもたらしした。

【0074】

20

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 9.98 (s, 1 H), 7.43 - 7.47 (m, 2 H), 7.38 - 7.42 (m, 1 H), 7.15 - 7.22 (m, 1 H), 4.03 (t, J=6.6 Hz, 2 H), 1.78 - 1.88 (m, 2 H), 1.35 - 1.52 (m, 4 H), 0.96 (t, J=7.3 Hz, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101MHz): 192.2 (d), 159.7 (s), 137.8 (s), 130.0 (d), 123.3 (d), 121.9 (d), 112.8 (d), 68.3 (t), 28.8 (t), 28.2 (t), 22.4 (t), 14.0 (d).

MS (EI, 70 eV): 192 (21, M⁺), 122 (100), 121 (78), 105 (5), 93 (6), 77 (9), 71 (3), 70 (8), 65 (9), 55 (10), 43 (30), 29 (23).

【0075】

におい記載 (DPG中10%溶液、紙プロッター上、4h) : フローラルの、水、シトラス、脂肪。

30

【0076】

3.2 : 1 - ((1E, 4Z) - ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル) - 3 - (ペンチルオキシ) ベンゼン

例1.2.に記載の手順を(Z) - ヘキサ - 3 - エン - 1 - イルマグネシウム塩化物 (0.65 M、THF中、38.4 mL、25.0 mmol、1.2 equiv.) および3 - (ペンチルオキシ) ベンズアルデヒド (4.0 g、20.8 mmol、1 equiv.) THF (50 mL) 中で繰り返し、これに続き、粗産物をトルエン (100 mL) 中のp - トルエンスルホン酸 (432 mg、2.3 mmol、0.1 equiv.) で脱水した。粗産物をシリカゲル上のクロマトグラフィーによってヘキサン / MTBE 100 : 1で精製し、1 - ((1E, 4Z) - ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル) - 3 - (ペンチルオキシ) ベンゼン (2.84 g、47%) を無色液体としてもたらしした。

40

【0077】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 7.18 - 7.32 (m, 1 H), 6.87 - 7.00 (m, 2 H), 6.78 (ddd, J=8.2, 2.4, 0.9 Hz, 1 H), 6.34 - 6.47 (m, 1 H), 6.16 - 6.29 (m, 1 H), 5.40 - 5.61 (m, 2 H), 3.99 (t, J=6.6 Hz, 2 H), 2.99 (br. t, J=6.7 Hz, 2 H), 2.10 - 2.20 (m, 2 H), 1.77 - 1.87 (m, 2 H), 1.37 - 1.54 (m, 4 H), 1.04 (t, J=7.6 Hz, 3 H), 0.98 (t, J=7.1 Hz, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101MHz): 159.4 (s), 139.2 (s), 133.0 (d), 129.9 (d), 129.4 (d), 129.3 (d), 126.0 (d), 118.5 (d), 113.1 (d), 112.0 (d), 67.9

50

(t), 30.6 (t), 29.1 (t), 28.3 (t), 22.5 (t), 20.6 (t), 14.3 (q), 14.1 (q).

MS (EI, 70 eV): 258(21, M⁺), 159(48), 145(100), 133(18), 131(22), 128(18), 120(41), 115(27), 43(25), 41(20).

【0078】

におい (EtOH 中 1% 溶液、紙プロッター上、24 h) : グリーン、シトラス、ゼラニウムリーフ

【0079】

例 4 : 3 - ((2 - メチルアリル) オキシ) ベンズアルデヒドおよびその前駆体

4.1 : 3 - ((2 - メチルアリル) オキシ) ベンズアルデヒド

例 1.1. に記載の手順を、3 - ヒドロキシベンズアルデヒド (5.0 g、40.9 mmol、1equiv.)、炭酸カリウム (11.3 g、82 mmol、2equiv.) および 3 - プロモ - 2 - メチルプロペン (6.63 g、49.1 mmol、1.2equiv.)、DMF (60 mL) 中で繰り返した。粗産物をシリカゲル上のクロマトグラフィーによってヘキサン / MTBE 93 : 7 で精製し、これに続き真空バルブ バルブ蒸留を 129 / 0.03 mbar で行い、3 - ((2 - メチルアリル) オキシ) ベンズアルデヒド (5.2 g、72%) を無色液体としてもたらした。

【0080】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 9.98 (s, 1 H), 7.40 - 7.50 (m, 3 H), 7.21 (dt, J=7.0, 2.5 Hz, 1 H), 5.10 - 5.15 (m, 1 H), 5.02 (td, J=2.1, 1.0 Hz, 1 H), 4.50 (s, 2 H), 1.85 (br. d, J=0.7 Hz, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101MHz): 192.1 (d), 159.3 (s), 140.3 (s), 137.8 (s), 130.0 (d), 123.5 (d), 122.0 (d), 113.3 (d), 113.1 (t), 71.9 (t), 19.4 (q).

MS (EI, 70 eV): 176 (11, M⁺), 161 (31), 158 (8), 147 (11), 133 (10), 121 (18), 105 (5), 92 (5), 77 (8), 65 (12), 55 (100), 39 (33), 29 (29).

【0081】

におい記載 (DPG 中 10% 溶液、紙プロッター上、4 h) : 新鮮、フローラル、シトラス、アニス。

【0082】

4.2 : 1 - ((1E, 4Z) - ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル) - 3 - ((2 - メチルアリル) オキシ) ベンゼン

例 1.2. に記載の手順を (Z) - ヘキサ - 3 - エン - 1 - イルマグネシウム塩化物 (0.65 M、THF 中、52.4 mL、25.0 mmol、1.2equiv.) および 3 - ((2 - メチルアリル) オキシ) ベンズアルデヒド (5.0 g、28.4 mmol、1equiv.)、THF (50 mL) 中で繰り返し、これに続き粗産物をトルエン (100 mL) 中の p - トルエンスルホン酸 (584 mg、2.3 mmol、0.1equiv.) で脱水した。粗産物を精製されたシリカゲル上のクロマトグラフィーによってヘキサン / MTBE 100 : 1 で精製し、1 - ((1E, 4Z) - ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル) - 3 - ((2 - メチルアリル) オキシ) ベンゼン (1.49 g、20%) を無色液体としてもたらした。

【0083】

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 7.23 (t, J=7.8 Hz, 1 H), 6.94 - 7.02 (m, 2 H), 6.81 (ddd, J=8.3, 2.5, 1.0 Hz, 1 H), 6.41 (dt, J=15.9, 1.5 Hz, 1 H), 6.24 (dt, J=15.7, 6.6 Hz, 1 H), 5.41 - 5.61 (m, 2 H), 5.12 - 5.18 (m, 1 H), 4.98 - 5.06 (m, 1 H), 4.48 (br. s, 2 H), 3.00 (t, J=6.7 Hz, 2 H), 2.09 - 2.22 (m, 2 H), 1.88 (br. s, 3 H), 1.04 (t, J=7.6 Hz, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101MHz): 159.0 (s), 141.0 (s), 139.2 (s), 133.1 (d), 129.8 (d), 129.4 (d), 129.4 (s), 126.0 (d), 118.8 (d), 113.4 (d), 112.7 (t), 112.3 (d), 71.7 (t), 30.6 (t), 20.6 (t), 19.5 (q), 14.3 (q).

MS (EI, 70 eV): 242(15, M⁺), 174(15), 159(32), 145(61), 131(44), 129(43), 128(42), 117(41), 115(60), 91(33), 55(100), 29(35).

10

20

30

40

50

【0084】

におい記載 (EtOH中1%溶液、紙プロッター上、24h) : グリーン、シトラス、アニス、フローラルの。

【0085】

例5 : 3 - イソプロポキシベンズアルデヒドおよびその前駆体

5.1 : 3 - イソプロポキシベンズアルデヒド

例1.1. に記載の手順を3 - ヒドロキシベンズアルデヒド (6.0 g、49.1 mmol、1 equiv.)、炭酸カリウム (13.6 g、98 mmol、2 equiv.) および2 - ブロモプロパン (7.25 g、59 mmol、1.2 equiv.)、DMF (60 mL) 中で繰り返した。粗産物をシリカゲル上のクロマトグラフィーによってヘキサン / MTBE 93 : 7で精製し、これに続き真空バルブ バルブ蒸留を120 / 0.03 mbarで行い、3 - イソプロポキシベンズアルデヒド (5.88 g、73%) を無色液体としてもたらした。

10

【0086】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 9.98 (s, 1 H), 7.38 - 7.46 (m, 3 H), 7.13 - 7.19 (m, 1 H), 4.64 (spt, $J=6.1$ Hz, 1 H), 1.37 (d, $J=6.1$ Hz, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 192.2 (d), 158.5 (s), 137.8 (s), 130.1 (d), 123.1 (d), 123.0 (d), 114.2 (d), 70.2 (d), 21.9 (2q).

MS (EI, 70 eV): 164 (13, M+), 122 (73), 121 (100), 93 (9), 77 (4), 65 (11), 43 (11), 39 (13), 27 (7).

20

【0087】

におい記載 (DPG中10%溶液、紙プロッター上、4h) : グリーン、フェノール性の、シトラス、メディシナル。

【0088】

5.2 : 1 - ((1E, 4Z) - ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル) - 3 - イソプロポキシベンゼン

例1.2. に記載の手順を(Z) - ヘキサ - 3 - エン - 1 - イルマグネシウム塩化物 (1.3 M、THF中、29 mL、37.5 mmol、1.5 equiv.) および3 - イソプロポキシベンズアルデヒド (4.0 g、24.4 mmol、1 equiv.)、THF (50 mL) 中で繰り返し、これに続き、粗産物をトルエン (100 mL) 中のp - トルエンスルホン酸 (432 mg、2.3 mmol、0.1 equiv.) で脱水した。粗産物をシリカゲル上のクロマトグラフィーによってヘキサン / MTBE 100 : 1で精製し、1 - ((1E, 4Z) - ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル) - 3 - イソプロポキシベンゼン (1.54 g、29%) を無色液体としてもたらした。

30

【0089】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.22 (t, $J=7.8$, 1 H), 6.90 - 6.98 (m, 2 H), 6.78 (ddd, $J=8.1$, 2.5, 0.9 Hz, 1 H), 6.39 (dt, $J=15.7$, 1.2, 1 H), 6.22 (dt, $J=15.9$, 6.6 Hz, 1 H), 5.42 - 5.59 (m, 2 H), 4.59 (spt, $J=5.6$ Hz, 1 H), 2.99 (br. t, $J=6.8$ Hz, 2 H), 2.10 - 2.20 (m, 2 H), 1.37 (d, $J=5.9$ Hz, 6 H), 1.04 (t, $J=7.6$ Hz, 3 H).

40

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 158.1 (s), 139.3 (s), 133.0 (d), 129.9 (d), 129.4 (d), 129.3 (d), 126.0 (d), 118.6 (d), 114.4 (d), 113.6 (d), 69.8 (d), 30.6 (t), 22.1 (2q), 20.6 (t), 14.3 (q).

MS (EI, 70 eV): 230(18), 159(60), 145(100), 131(26), 120(54), 115(29), 107(18), 81(20), 43(21), 41(19).

【0090】

におい記載 (EtOH中1%溶液、紙プロッター上、24h) : グリーン、シトラス、メタリック、脂肪。

【0091】

例6 a - 6 m :

50

6 a : 1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - (t e r t - ブチル) フェニル) ブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、3 - (4 - (t e r t - ブチル) フェニル) プロパナールの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し、標題生成物、1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - (t e r t - ブチル) フェニル) ブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼンを調製することができる。

【 0 0 9 2 】

6 b : 1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - (t e r t - ブチル) フェニル) - 3 - メチルブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、3 - (4 - (t e r t - ブチル) フェニル) - 2 - メチルプロパナールの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し、標題生成物、1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - (t e r t - ブチル) フェニル) - 3 - メチルブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼンを調製することができる。

【 0 0 9 3 】

6 c : 1 - ブトキシ - 3 - (4 - (3 - イソプロピルフェニル) ペンタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、3 - (3 - イソプロピルフェニル) ブタナールの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し、標題生成物、1 - ブトキシ - 3 - (4 - (3 - イソプロピルフェニル) ペンタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼンを調製することができる。

【 0 0 9 4 】

6 d : 1 1 - (3 - ブトキシフェニル) - 2 , 6 - ジメチルウンデカ - 6 , 1 0 - ジエン - 2 - オール

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、9 - ヒドロキシ - 5 , 9 - ジメチルデカ - 4 - エナールの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し、標題生成物、1 1 - (3 - ブトキシフェニル) - 2 , 6 - ジメチルウンデカ - 6 , 1 0 - ジエン - 2 - オールを調製することができる。

【 0 0 9 5 】

6 e : 1 - ブトキシ - 3 - (3 - メチルドデカ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、2 - メチルウンデカナールの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し、標題生成物、1 - ブトキシ - 3 - (3 - メチルドデカ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼンを調製することができる。

【 0 0 9 6 】

6 f : 5 - (4 - (3 - ブトキシフェニル) - 2 - メチルブタ - 3 - エン - 1 - イル) ベンゾ [d] [1 , 3] ジオキソール

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、3 - (ベンゾ [d] [1 , 3] ジオキソール - 5 - イル) - 2 - メチルプロパナールの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し、標題生成物、5 - (4 - (3 - ブトキシフェニル) - 2 - メチルブタ - 3 - エン - 1 - イル) ベンゾ [d] [1 , 3] ジオキソールを調製することができる。

【 0 0 9 7 】

6 g : 1 - ブトキシ - 3 - (テトラデカ - 1 , 3 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン

10

20

30

40

50

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、トリデカ - 2 - エナールの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し、標題生成物、1 - ブトキシ - 3 - (テトラデカ - 1 , 3 - ジエン - 1 - イル) ベンゼンを調製することができる。

【0098】

6 h : 1 - ブトキシ - 3 - (3 - フェニルプロパ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、2 - フェニルアセトアルデヒドの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し、標題生成物、1 - ブトキシ - 3 - (3 - フェニルプロパ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼンを調製することができる。

10

【0099】

6 i : 1 - ブトキシ - 3 - ((5 E) - ウンデカ - 1 , 5 - ジエン - 1 - イル) ベンゼン

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、(E) - デカ - 4 - エナールの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し、標題生成物、1 - ブトキシ - 3 - ((5 E) - ウンデカ - 1 , 5 - ジエン - 1 - イル) ベンゼンを調製することができる。

20

【0100】

6 j : 5 - (5 - (3 - ブトキシフェニル) ペンタ - 4 - エン - 1 - イリデン) オクタヒドロ - 1 H - 4 , 7 - メタノインデン

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、4 - (オクタヒドロ - 5 H - 4 , 7 - メタノインデン - 5 - イリデン) ブタナールの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し、標題生成物、5 - (5 - (3 - ブトキシフェニル) ペンタ - 4 - エン - 1 - イリデン) オクタヒドロ - 1 H - 4 , 7 - メタノインデンを調製することができる。

【0101】

6 k : 1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - エチルフェニル) - 3 , 3 - ジメチルブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、3 - (4 - エチルフェニル) - 2 , 2 - ジメチルプロパナールの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し、標題生成物、1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - エチルフェニル) - 3 , 3 - ジメチルブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼンを調製することができる。

30

【0102】

6 l : 1 - ブトキシ - 3 - (7 - メトキシ - 3 , 7 - ジメチルノナ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、6 - メトキシ - 2 , 6 - ジメチルオクタナールの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し、標題生成物、1 - ブトキシ - 3 - (7 - メトキシ - 3 , 7 - ジメチルノナ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼンを調製することができる。

40

【0103】

6 m : 1 - ブトキシ - 3 - (4 - (4 - イソブチルフェニル) ブタ - 1 - エン - 1 - イル) ベンゼン

3 - (4 - イソブチル - 2 - メチルフェニル) プロパナールおよび 3 - (2 - イソブチル - 4 - メチルフェニル) プロパナールの THF 中の溶液を、3 - (4 - イソブチルフェニル) プロパナールの対応する溶液で置き換えることにより、例 1 . 4 に記載の手順を繰り返し

50

返し、標題生成物、1-ブトキシ-3-(4-(4-イソブチルフェニル)ブタ-1-エン-1-イル)ベンゼンを調製することができる。

【0104】

例7：式(I)で表される化合物を含むフレグランス

【表1】

化合物/成分	重量部 1/1000	
ベンジルアセタート	15	
2-(4-メチルシクロヘキサ-3-エン-1-イル)プロパン-2-イル アセタート	60	
(E)-2-ベンジリデンオクタナール	30	10
デカナール	18	
アリル 2-(イソペンチルオキシ)アセタート	3	
CASSYRANE (2-(tert-ブチル)-5-メチル-2-プロピル-2,5-ジヒドロフラン)	0.5	
トリエチルシトラート (TEC)	6.3	
シトロネロール	20	
CYCLAL C (2,4-ジメチルシクロヘキサ-3-エン-1-カルバルデ)	5	
デルタダマスコン	1	
(E)-デカ-4-エナール	0.2	
DIHYDRO MYRCENOL	60	
DPG	296.3	
EUCALYPTUS 精油	10	20
FLORALOZONE (3-(4-エチルフェニル)-2,2-ジメチルプロパナール)	3	
FLORHYDRAL (3-(3-イソプロピルフェニル)ブタナール)	2	
FRESKOMENTHE (2-(sec-ブチル)シクロヘキサ-1-オン)	5	
GALBANONE (1-(3,3/5,5-ジメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)ペンタ-4-エン-1-オン)	4	
ISO E SUPER	20	
ISOBUTAVAN (4-ホルミル-2-メトキシフェニル イソブチラート)	0.2	
ISORALDEINE	10	
JAVANOL	1	
LABIENOXIME ¹⁾ 1%/IPM-TEC @ 10% DPG	3	
LEMONILE (3,7-ジメチルノナ-2,6-ジエンニトリル)	35	
Terpinolene (1-メチル-4-(プロパン-2-イリデン)シクロヘキサ-1-エン)	20	30
リナロール	90	
MANZANATE (エチル 2-メチルペンタノアート)	2	
METHYL PAMPLEMOUSSE (6,6-ジメトキシ-2,5,5-トリメチルヘキサ-2-エン)	5	
MYRALDENE (4-(4-メチルペンタ-3-エン-1-イル)シクロヘキサ-3-エン-1-カルバルデヒド)	10	
NYMPHEALTM (3-(4-イソブチル-2-メチルフェニル)プロパナール)	8	
オレンジテルペン	240	
Petalia (2-シクロヘキシリデン-2-(o-トリル)アセトニトリル)	7	
RHUBAFURAN (2,4-ジメチル-4-フェニルテトラヒドロフラン)	0.5	
ROSYFOLIA® (1-メチル-2-(5-メチルヘキサ-4-エン-2-イル)シクロプロピル)メタノール	3	
SYLKOLIDE ((E)-2-((3,5-ジメチルヘキサ-3-エン-2-イル)オキシ)-2-メチルプロピルシクロプロパンカルボキシラート)	5	40
TOSCANOL (1-(シクロプロピルメチル)-4-メトキシベンゼン)	1	
	合計: 1000	

1) 3E,6E)-2,4,4,7-テトラメチルノナ-6,8-ジエン-3-オンオキシム

【0105】

上記のフレグランス組成物は、古典的な新鮮なグリーンレモン特徴を持つ。このフレグランスは、例として、万能クリーナー (APC) に、0.1 ~ 1.5 wt% (例として 0.3 wt%) で適用することができる。

【0106】

上記アコードの40部のDPGを、3-ブトキシベンズアルデヒド、すなわち式(I)で表される化合物で置き換えることにより、全体的な匂い特徴は、今、よりソフトで、よりフローラルで、より丸く、および全体的に、知覚は、より容易であり、より新鮮であり、より快適である。

【0107】

上記アコードの40部のDPGを、3-ブトキシベンズアルデヒド、すなわち式(I)で表される化合物で置き換えること、および上記アコードの110部のDPGを、1-ブトキシ-3-(1E,4Z)-ヘプタ-1,4-ジエン-1-イル)ベンゼン(60部)および2つの追加の前駆体(4-(ドデシルチオ)-4-メチルペンタン-2-オン(10部)およびエチルN,S-ビス(4-オキソ-4-(2,6,6-トリメチルシクロヘキサ-3-エン-1-イル)ブタン-2-イル)システイナート(40部))を含む混合物で置き換えることにより、アコードの持続性が大幅に改善され、心地よく、および極めて自然な組み合わせをもたらした。

10

【0108】

例8： 式(II)で表される化合物を含むフレグランス

20

30

40

50

【表 2】

化合物/成分	重量部 1/1000	
Nerolex ((Z)-3,7-ジメチルオクタ-2,6-ジエン-1-オール)	11	
PETALIA (2-シクロヘキシリデン-2-(o-トリル)アセトニトリル)	20	
LABIENOXIME 1%/IPM-TEC @ 10% DPG (3E,6E)-2,4,4,7-テトラメチルノナ-6,8-ジエン-3-オン オキシム)	5	
ベンジルアセタート	15	
(Z)-ヘキサ-3-エン-1-イルアセタート	2	
Myraldyle acetate ((4-(4-メチルペンタ-3-エン-1-イル)シクロヘキサ-3-エン-1-イル)メチルアセタート)	20	10
2-フェニルエタン-1-オール	100	
(E)-2-ベンジリデンヘプタナール	40	
(E)-2-ベンジリデンオクタナール	100	
ドデカナール	3	
ROSYFOLIA® (1-メチル-2-(5-メチルヘキサ-4-エン-2-イル)シクロプロピル)メタノール	4	
NYMPHEALTM (3-(4-イソブチル-2-メチルフェニル)プロパナール)	20	
Cyclamen aldehyde (3-(4-イソプロピルフェニル)-2-メチルプロパナール)	30	
Indol @ 10% TEC	7	20
Prunolide (5-ペンチルジヒドロフラン-2(3H)-オン)	2	
Peach Pure (5-ヘプチルジヒドロフラン-2(3H)-オン)	3	
Nectaryl (2-(2-(4-メチルシクロヘキサ-3-エン-1-イル)プロピル)シクロペンタン-1-オン)	5	
シトロネロール	40	
Dipropylene glycol (DPG)	195	
ESTRAGOLE (1-アリル-4-メトキシベンゼン)	1	
HEDIONE (メチル 2-(3-オキシ-2-ペンチルシクロペンチル)アセタート)	60	
グレープフルーツ油	20	
イソオイゲノール	9	30
シトラール	3	
リナロール	180	
FLOROCYCLENE (3a,4,5,6,7,7a-ヘキサヒドロ-1H-4,7-メタノインデン-6-イル プロピオナート)	10	
ゲラニオール	45	
PEONILE® (2-シクロヘキシリデン-2-フェニルアセトニトリル)	50	
合計: 1000		

【0109】

上記フレグランス組成物は、新鮮なグリーンミュゲを連想させる、新鮮なフローラルのグリーンアコードである。このフレグランスは、例として、高密度液体洗剤 (HDL D) に 0.3 ~ 1.5 wt % (例として 0.6 wt %) で適用することができる。 40

【0110】

上記アコードの 30 部の DPG を、1-ブトキシ-3-((1E, 4Z)-ヘプタ-1, 4-ジエン-1-イル)ベンゼン、すなわち式 (I) で表される化合物の前駆体で置き換えることにより、濡れたファブリック上での、新鮮なグリーン効果が明確に増強された。また、とりわけ、乾燥したファブリック上での、アコードの持続性が、1日または3日後に評価した場合、明確に増強された。

【0111】

上記アコードの 70 部の DPG を、1-ブトキシ-3-((1E, 4Z)-ヘプタ-1, 4-ジエン-1-イル)ベンゼンで置き換えることにより、グリーン新鮮さが極めて存在 50

感があり、グリーンリーフおよび新鮮なリンゴの皮を連想させる、驚きのある、珍しい新鮮さを、乾いたファブリックにもたらず。

【 0 1 1 2 】

例 9 : 式 (I I) で表される化合物を含むフレグランス

【 表 3 】

化合物/成分	重量部 1/1000	
2-メチル-1-フェニルプロパン-2-イルアセタート	20	
4-(tert-ブチル)シクロヘキシルアセタート	50	
(2-(1-エトキシエトキシ)エチル)ベンゼン	2	10
AGRUMEX (2-(tert-ブチル)シクロヘキシルアセタート)	25	
2-フェニルエタン-1-オール	10	
(E)-2-ベンジリデンオクタナール	100	
2-メチルウンデカナール	1	
AMBROFIX (3a,6,6,9a-テトラメチルドデカヒドロナフト[2,1-b]フラン)	1	
メチル 2-アミノベンゾアート	2	
AUBEPINE PARA クレゾール (4-メトキシベンズアルデヒド)	3	
レモンテルペン	10	
シトロネロール	80	
デルタ ダマスコン	2	20
ジヒドロ ミルセノール	100	
ジフェニルオキシド	10	
DUPICAL (4-(オクタヒドロ-5H-4,7-メタノインデン-5-イリデン)ブタナール)	2	
EUCALYPTOL NATUREL	3	
FLOORCYCLEN (3a,4,5,6,7,7a-ヘキサヒドロ-1H-4,7-メタノインデン-6-イル プロピオナート)	75	
GARDENOL (1-フェニルエチルアセタート)	20	
ISO E SUPER	100	
ISORALDEINE	25	
JAVANOL @ 10% DPG	5	30
LEMONILE (3,7-ジメチルノナ-2,6-ジエンニトリル)	2	
METHYL ACETOPHENONE (1-(p-トリル)エタン-1-オン)	2	
4-(tert-ブチル)シクロヘキサン-1-オール	10	
PATCHOULI ESS SANS FER INDONESIE ORPUR	3	
PHARAONE (2-シクロヘキシルヘプタ-1,6-ジエン-3-オン) 10%/DPG	5	
ヘキシルサリチラート	75	
SERENOLIDE (2-(1-(3,3-ジメチルシクロヘキシル)エトキシ)-2-メチルプロピルシクロプロパンカルボキシラート)	30	
SPIROGALBANONE (1-(スピロ[4.5]デカ-6/7-エン-7-イル)ペンタ-4-エン-1-オン)	1	
STEMONE ((Z)-5-メチルヘプタン-3-オン オキシム)	1	40
TETRAHYDRO LINALOL	50	
UNDECAVERTOL	10	
ジプロピレングリコール (DPG)	165	
合計: 1000		

【 0 1 1 3 】

上記フレグランス組成物は、新鮮なグリーンミュゲを連想させる、新鮮なフローラルのグリーンアコードである。このフレグランスは、例として、高密度粉末洗浄剤 (H D P D) に、0.1 ~ 1.5 w t % (例として 0.3 w t %) で適用することができる。

【 0 1 1 4 】

上記アコードの100部のDPGを、1-プトキシ-3-((1E, 4Z) -ヘプタ-1, 4-ジエン-1-イル)ベンゼン、すなわち式(I)で表される化合物の前駆体で置き換えることにより、濡れたタオルにおける性能および拡散が、増強され、新鮮なグリーンな、心地よい特徴を有する。また、乾いたファブリックにおける実質性が顕著に改善され、珍しく、極めて心地よい新鮮なグリーン特徴を有する。

【0115】

上記アコードの110部のDPGを、1-プトキシ-3-((1E, 4Z) -ヘプタ-1, 4-ジエン-1-イル)ベンゼン(70部)および2つの追加の前駆体(4-(ドデシルチオ)-4-メチルペンタン-2-オン(10部)およびエチルN, S-ビス(4-オキソ-4-(2, 6, 6-トリメチルシクロヘキサ-3-エン-1-イル)ブタン-2-イル)システイナート(30部))を含む混合物で置き換えることにより、極めて珍しく、心地よい新鮮なグリーン、ジューシー、フルーティな特徴が、乾いたファブリックに送達される。この新鮮なグリーン、ジューシー、フルーティな特徴は、数日続き、これも新しく、驚きである。

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2019/079605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C43/215 C07C43/23 C07C47/575 C11B9/00 C07D317/50 C11D3/50 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C C07D C11B C11D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	SCHULTZ T P ET AL: "Comparison of the fungicidal activities of (E)-4-hydroxylated stilbenes and related bibenzyls", PHYTOCHEMISTRY, PERGAMON PRESS, GB, vol. 30, no. 9, 1 January 1991 (1991-01-01), pages 2939-2945, XP026631791, ISSN: 0031-9422, DOI: 10.1016/S0031-9422(00)98228-1 [retrieved on 1991-01-01] page 2940; compounds 5,6 ----- -/--	3,8,9										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td>*Z* document member of the same patent family</td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*Z* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
E earlier application or patent but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means												
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*Z* document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report										
8 January 2020		28/01/2020										
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kardinal, Siegmur										

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2019/079605

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	T.H. FISHER ET AL: "Summary", HOLZFORSCHUNG: INTERNATIONAL JOURNAL OF THE BIOLOGY, CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF WOOD, vol. 55, no. 6, 6 November 2001 (2001-11-06), pages 568-572, XP055655578, DE ISSN: 0018-3830, DOI: 10.1515/HF.2001.092 page 568; compounds 5,6 -----	3,8,9
X	JUNG-YI YU ET AL: "Selective cine?Substitution of 1-Arylethenyl Acetates with Arylboron Reagents and a Diene/Rhodium Catalyst", ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION, vol. 49, no. 36, 22 July 2010 (2010-07-22) , pages 6396-6399, XP055655587, DE ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201002745 page 6397; compound 3h -----	3
X	RACHELLE M. ARNOLD ET AL: "Direct grafting of poly(pentafluorophenyl acrylate) onto oxides: versatile substrates for reactive microcapillary printing and self-sorting modification", CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 50, no. 40, 1 January 2014 (2014-01-01), pages 5307-5309, XP055655654, UK ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/C3CC47597B Supplementary information -----	3
X	Rachelle M Arnold ET AL: "Supporting Information Direct Grafting of Poly(Pentafluorophenyl Acrylate) onto Oxides: Versatile Substrates for Reactive Microcapillary Printing and Self-Sorting Modification", 1 January 2014 (2014-01-01), XP055655655, Retrieved from the Internet: URL:http://www.rsc.org/suppdata/cc/c3/c3cc 47597b/c3cc47597b.pdf [retrieved on 2020-01-08] page 4, last paragraph -----	3
	-/--	

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

page 2 of 3

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2019/079605

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MASATAKA NOJIMA ET AL: "Structural Requirements for Palladium Catalyst Transfer on a Carbon-Carbon Double Bond", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 137, no. 17, 28 April 2015 (2015-04-28), pages 5682-5685, XP055655664, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/jacs.5b03113 page 5683, right-hand column; compound 12 -----	3
X A	US 2017/283737 A1 (INDRADAS BRINDA [US] ET AL) 5 October 2017 (2017-10-05) paragraph [0007] -----	1,2,5,8, 9 3,4,6,7
X	PARAMITA BERA ET AL: "Developmental variation in floral volatiles composition of a fragrant orchid Zygopetalum maculatum (Kunth) Garay", NATURAL PRODUCT RESEARCH, vol. 33, no. 3, 19 March 2018 (2018-03-19), pages 435-438, XP055655096, GB ISSN: 1478-6419, DOI: 10.1080/14786419.2018.1451999 Supplementary material -----	1,2,5,8, 9
X	PARAMITA BERA ET AL: "Developmental variation in floral volatiles composition of a fragrant orchid Zygopetalum maculatum (Kunth) Garay", NATURAL PRODUCT RESEARCH, vol. 33, no. 3, 19 March 2018 (2018-03-19), pages 435-438, XP055655099, GB ISSN: 1478-6419, DOI: 10.1080/14786419.2018.1451999 table S3; compound 8 -----	1,2,5,8, 9

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

page 3 of 3

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2019/079605

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2017283737 A1	05-10-2017	CN 105143163 A	09-12-2015
		EP 2994447 A1	16-03-2016
		JP 6444378 B2	26-12-2018
		JP 2016522821 A	04-08-2016
		US 2016122271 A1	05-05-2016
		US 2017283737 A1	05-10-2017
		WO 2014180791 A1	13-11-2014

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 C 43/215 (2006.01)

F I

C 0 7 C 47/575

C 0 7 C 43/215

テーマコード (参考)

C S P

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
 E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
 CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K
 G,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,N
 I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
 TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

F ターム (参考)

4C083 AC211

4H006 AA03 AB14 AC22 AC25 AC43 BE12

4H059 BA14 BA20 BB45 BC10 DA09 EA36