

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3635182号

(P3635182)

(45) 発行日 平成17年4月6日(2005.4.6)

(24) 登録日 平成17年1月7日(2005.1.7)

(51) Int.CI.⁷

F 1

C 11 B 9/00

C 11 B 9/00

N

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-44952
 (22) 出願日 平成9年2月14日(1997.2.14)
 (65) 公開番号 特開平10-226664
 (43) 公開日 平成10年8月25日(1998.8.25)
 審査請求日 平成13年9月25日(2001.9.25)

(73) 特許権者 000214537
 長谷川香料株式会社
 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (74) 代理人 100074217
 弁理士 江角 洋治
 (72) 発明者 割田 泰裕
 神奈川県川崎市中原区苅宿335 長谷川
 香料株式会社技術研究所内
 (72) 発明者 伊藤 雅通
 神奈川県川崎市中原区苅宿335 長谷川
 香料株式会社技術研究所内

審査官 近藤 政克

最終頁に続く

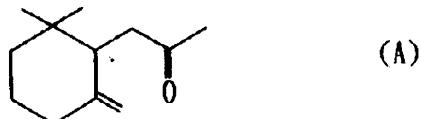
(54) 【発明の名称】 香料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(A)

【化 1】



で表される 1 - (6 , 6 - ジメチル - 2 - メチレンシクロヘキサン - 1 - イル) プロパン - 2 - オンを有効成分として含有することを特徴とする香料組成物。

【発明の詳細な説明】

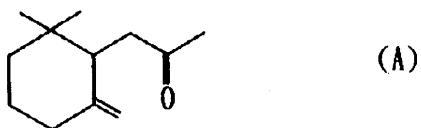
【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フレッシュなパインニードルトーンで、ハーバル様、グリーン様、フローラル様、フルーティー様、ウッディー様、イリス様、バイオレット様などの香気香味特性を有し、香料化合物として有用な下記式(A)

【0002】

【化 2】



【0003】

で表される 1 - (6 , 6 - ジメチル - 2 - メチレンシクロヘキサン - 1 - イル) プロパン - 2 - オンを有効成分として含有する新規な香料組成物に関する。

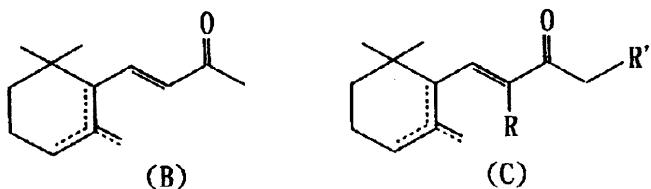
【0004】

【従来の技術】

下記式 (B) で表されるヨノン類または下記式 (C) で表されるメチルヨノン類はウッディー様、イリス様、バイオレット様の香気を有し、広く調合香料の素材として使用されている（「合成香料」印藤元一著、化学工業日報社発行、P 382 - 391, 1996年）

【0005】

【化3】



【0006】

式中、点線は単結合または二重結合を示し、そして R および R' のどちらか一方はメチル基を示し且つ他方は水素原子を示す。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

近年、消費者の嗜好性が多様化してきていることに伴い、各種各様の商品の開発が望まれている。特に、飲食品・香粧品業界はこの傾向が強く、消費者の嗜好性に合うバラエティーに富んだ飲食品、香粧品の開発が強く要求されている。これらの要求に対して、飲食品、香粧品の一つの原料素材である香料についても、従来から提案されている香料化合物だけでは十分には対応しきれず、従来にないユニークな香気香味特性を有し且つその持続性に優れた香料化合物の開発が緊急の課題となっている。

【0008】

そこで、本発明者らは、上記の課題を解決すべく、各種ヨノン関連化合物の香気特性について検討した結果、今回、従来の文献に未記載の上記式 (A) の化合物が、フレッシュなパインニードルトーンで、ハーバル様、グリーン様、フローラル様、フルーティー様、ウッディー様、イリス様、バイオレット様などの香気香味特性を有し、調合香料の素材として従来用いられている上記のヨノン類又はメチルヨノン類とは香気香味特性が異なり、特にハーバル様及びグリーン様の香気香味特性が強調され、しかもその持続性にも優れていって、香料物質として極めて有用であることを見い出し本発明を完成した。

【0009】

従って、本発明の目的は、前記式 (A) の化合物を有効成分として含有する香料組成物を提供することである。更に、本発明の他の目的は、前記式 (A) の化合物の製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の前記式 (A) の 1 - (6 , 6 - ジメチル - 2 - メチレンシクロヘキサン - 1 - イル) プロパン - 2 - オンは、例えば、下記反応式に示す方法によって容易に合成することができる。

【0011】

10

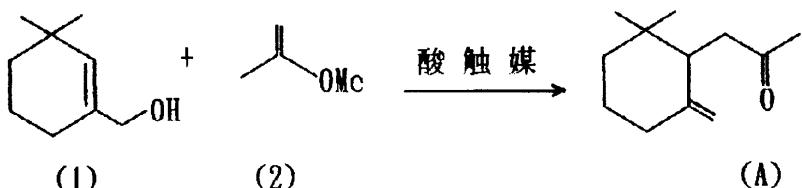
20

30

40

50

【化 4】



(0 0 1 2)

すなわち、式(A)の化合物は、式(1)で表される 3 , 3 - ジメチル - 1 - シクロヘキセニルメタノールを、酸触媒の存在下に、式(2)で表されるイソプロペニルメチルエーテルと加熱条件下で接触反応させることにより、工業的に容易に合成することができる。

10

[0 0 1 3]

また、式(2)の化合物のかわりに、例えば、2,2-ジメトキシプロパンを用いることもできる。

[0 0 1 4]

上記反応において用いられる酸触媒としては、例えば、硫酸、リン酸等の無機酸；酢酸、プロピオン酸、ピバリン酸等の有機酸を挙げることができる。

[0 0 1 5]

【発明の実施の形態】

以下、上記反応式に示す式(A)の化合物の製造法について簡単に説明する。

20

本発明の上記式(A)の化合物は、式(1)の化合物と式(2)の化合物を、酸触媒の存在下に加熱条件下で反応させることにより、容易に合成することができる。上記反応は静置または攪拌下に実施することができ、また、不活性ガス雰囲気下に密閉容器中で行うのが好ましい。さらに、所望により有機溶媒の存在下に行うことともできる。

【 0 0 1 6 】

この反応に使用する式(1)の化合物はそれ自体既知のものであり、文献記載の方法(V.Rautensteustrauch, Chem. Commun. 1970, 4)により容易に合成することができる。また、式(2)及び(3)の化合物は市販品として市場で容易に入手可能であるが、必要により合成することもできる。

30

下記反応における

上記反応における式(2)の化合物の使用量は、式(1)の化合物1モルに対し、例えば約5モル～約50モルの範囲内を挙げることができる。また、酸触媒は、式(1)の化合物1モルに対し、例えば約0.01モル～0.1モル程度の割合で使用することができる。

【 0 0 1 8 】

加熱条件としては、一般に、約100～約300の温度範囲内で約0.5時間～約5時間の条件を採用することができる。

【 0 0 1 9 】

本発明で使用することができる不活性ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴンを好ましく例示することができる。また、上記反応を有機溶媒の存在下に行う場合の溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の非極性溶媒を挙げることができる。

40

【 0 0 2 0 】

かくして得られる反応生成物は、蒸留、洗浄、抽出、乾燥、カラムクロマトグラフィーなどの通常の分離手段を適宜に採用して精製することにより、好収率且つ好純度で式(A)の化合物を得ることができる。

【 0 0 2 1 】

以上に述べた如くして得ることのできる式(A)の化合物は、フレッシュなパインニードルトーンで、ハーバル様、グリーン様、フローラル様、フルーティー様、ウッディー様、イリス様、バイオレット様などの香気香味特性を有しており、しかも該化合物は極めて優

50

れた持続性を保有しており、各種の香料組成物に添加して利用することができる。

【0022】

式(A)の化合物を香料組成物に用いる場合、その添加量は、その目的あるいは香料組成物の種類によっても異なるが、一般的には、香料組成物全体量の約0.001～約30重量%、好ましくは約0.01～約20重量%の範囲内を例示することができる。

【0023】

かくして、本発明によれば、前記式(A)の化合物を有効成分として含有する香気香味賦与組成物を提供することができ、更に、該組成物を利用して、式(A)の化合物を香気香味成分として含有することを特徴とする飲食品類、式(A)の化合物を香気成分として含有することを特徴とする香粧品類、式(A)の化合物を香気香味成分として含有することを特徴とする保健・衛生・医薬品などを提供することができる。
10

【0024】

例えば、果汁飲料類、果実酒類、乳飲料類、炭酸飲料類のごとき飲料類；アイスクリーム類、シャーベット類、アイスキャンディーのごとき冷菓類；和洋菓子類、ジャム類、チューインガム類、パン類、コーヒー、ココア、紅茶、お茶、タバコのごとき嗜好品類；和風スープ類、洋風スープ類のごときスープ類；風味調味料、各種インスタント飲料乃至食品類、各種スナック食品類などに式(A)の化合物の適当量を添加することにより、そのユニークな香気香味が付与された飲食品類を提供することができる。

【0025】

また、例えば、シャンプー類、ヘアクリーム類、ポマード類、その他の毛髪用化粧料基剤；オシロイ、口紅、その他の化粧料基剤や化粧料洗剤基剤などに式(A)の化合物の適当量を添加することにより、そのユニークな香気が付与された化粧品類を提供することができる。さらにまた、式(A)の化合物の適当量が配合された洗濯用洗剤類、消毒用洗剤類、室内芳香剤、その他各種の保健・衛生材料類；医薬品の服用を容易にするための矯味、賦香剤など香氣、香味の改善された保健・衛生・医薬品類を提供することができる。
20

【0026】

以下、実施例および参考例により本発明を更に具体的に説明する。

【0027】

【実施例】

実施例1：1-(6,6-ジメチル-2-メチレンシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オンの合成例その1
30

300m1オートクレーブ中に、3,3-ジメチル-1-シクロヘキセニルメタノール14g(0.10モル)、イソプロペニルメチルエーテル125.0g(1.7モル)及びピバリン酸3gを仕込む。窒素気流下に180で5時間攪拌する。冷却後、釜出しし、反応物をエバボレーターにて濃縮する。得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(SiO₂:300g, n-ヘキサン/酢酸エチル=20/1)にて精製することにより、1-(6,6-ジメチル-2-メチレンシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オンを9.6g(収率53%)得た。

【0028】

沸点：72～73 / 2mmHg
40
IR(c m⁻¹) : 3075, 2931, 2867, 2362, 1716, 1645, 1439, 1385, 1356, 1234, 1161, 1045, 890, 617, 557

¹H-NMR(ppm)=0.78(S,3H), 0.95(S,3H), 1.22～2.63(m,9H), 2.13(S,3H), 4.46(S,1H), 4.73(S,1H)

¹³C-NMR(ppm)=23.5, 28.7, 30.0, 34.2, 34.8, 38.3, 42.2, 48.7, 108.3, 148.9, 208.4

実施例2：1-(6,6-ジメチル-2-メチレンシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オンの合成例その2

実施例1において、イソプロペニルメチルエーテルのかわりに2,2-ジメトキシプロパンを用いた以外は実施例1と同様に反応を行い、1-(6,6-ジメチル-2-メチレン

10

20

30

40

50

シクロヘキサン - 1 - イル) プロパン - 2 - オンを 8 . 7 g (収率 4 8 %) 得た。

【 0 0 2 9 】

実施例 3 : ローズタイプ調合香料の調製

ローズタイプの調合香料組成物として下記の各成分 (重量部) を混合した。

【 0 0 3 0 】

フェニルエチルアルコール	5 0 0	
ロジノール	1 5 0	
ゲラニオール	8 0	
シトロネリルアセテート	1 5	10
イオノン	2 0 0	
フェニルアセトアルデヒド 5 0 %	1 5	
メチルオイゲノール	2 0	
ローズオキサイド 1 0 %	2 0	
	合計 1 0 0 0	

上記組成物 9 7 g に 1 - (6 , 6 - ジメチル - 2 - メチレンシクロヘキサン - 1 - イル)
プロパン - 2 - オンを 3 g 混合して新規調合香料組成物を調製した。この新規調合香料組成物と該化合物を加えていない上記のローズタイプの調合香料組成物について、専門パネラー 10 人により比較した。その結果、専門パネラー 10 人の全員が該化合物をえた新規調合香料組成物は、すっきりとしたナチュラル感を有する花様の香気香味特性が強調され、天然のローズの特徴をよくとらえているとした。

【 0 0 3 1 】

実施例 4 : ジャスミンタイプ調合香料の調製

ジャスミンタイプの調合香料組成物として下記の各成分 (重量部) を混合した。

【 0 0 3 2 】

インドール	1 0	30
アリルシクロヘキサンプロピオネート	1 0	
γ-ウンデカラクトン	1 0	
ターピネオール	2 0	
シクロペンタデカノリド	2 0	
オイゲノール	3 0	
ジメチルベンジルカルビニルアセテート	5 0	
4-アセトキシ-3-ペンチルテトラヒドロピラン (ジャスマール)	5 0	40
リナロール	1 0 0	
ベンジルアルコール	1 5 0	
ヘキシリシンナミックアルデハイド	2 5 0	
ベンジルアセテート	3 0 0	
	合計 1 0 0 0	

上記組成物 9 5 g に 1 - (6 , 6 - ジメチル - 2 - メチレンシクロヘキサン - 1 - イル)
プロパン - 2 - オンを 5 g 混合して新規調合香料組成物を調製した。この新規調合香料組

成物と該化合物を加えていない上記のジャスミンタイプの調合香料組成物について、専門パネラー10人により比較した。その結果、専門パネラー10人の全員が該化合物を加えた新規調合香料組成物は、すっきりとしたナチュラル感を有する花様の香気香味特性が強調され、天然のジャスミンの特徴をよくとらえているとした。

【0033】

実施例5：フルーツタイプ調合香料の調製

フルーツタイプの調合香料組成物として下記の各成分（重量部）を混合した。

イソアミルブチレート	10	
エチル-2-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-アセテート	200	10
シス-3-ヘキセノール	5	
2-t-ブチルシクロヘキシリアセテート	200	
γ-ウンデカラクトン	80	
ヘキシリシンナミックアルデハイド	20	
エチレンブラシレート	485	
		合計 1000

上記組成物94gに1-(6,6-ジメチル-2-メチレンシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オンを6g混合して新規調合香料組成物を調製した。この新規調合香料組成物と該化合物を加えていない上記のフルーツタイプ調合香料組成物について、専門パネラー10人により比較した。その結果、専門パネラー10人の全員が該化合物を加えた新規調合香料組成物は、フレッシュな清涼感のある果実様で甘いアップル様の特性が強調され、天然アップルの特徴をよくとらえているとした。

【0034】

実施例6：タバコ用調合香料の調製

タバコ用の調合香料組成物として下記の各成分（重量部）を混合した。

【0035】

ベンジルアルコール	288	
γ-ブチロラクトン	250	
エチルパルミテート	200	
酢酸	60	
γ-バレロラクトン	60	
ファルネソール	25	
吉草酸	20	10
γ-ヘプタラクトン	20	
エチルラウレート	30	
モルト抽出物	10	
コーヒー抽出物	10	
フルフラール	10	
グアイアコール	5	
ペンズアルデヒド	4	20
アセトフェノン	4	
メチルヘプタノン	4	
<hr/>		
合計 1000		

上記組成物 97 g に 1 - (6, 6 - ジメチル - 2 - メチレンシクロヘキサン - 1 - イル) プロパン - 2 - オンを 3 g 混合して新規調合香料組成物を調製した。この新規調合香料組成物と該化合物を加えていない上記のタバコ用の調合香料組成物について、専門パネラー 10 人により比較した。その結果、専門パネラー 10 人の全員が該化合物を加えた新規調合香料組成物は、香質が明るく煙量が増加し、からっとして軽快でヤニ感を伴う黄色種様の香気が強調され、天然のタバコの特徴をとらえ持続性の点でも格段に優れているとした。

【0036】

【発明の効果】

本発明により提供される 1 - (6, 6 - ジメチル - 2 - メチレンシクロヘキサン - 1 - イル) プロパン - 2 - オンは、フレッシュなパインニードルトーンで、ハーバル様、グリーン様、フローラル様、フルーティー様、ウッディー様、イリス様、バイオレット様などの香気香味特性を有し、さらにその持続性に優れており、香料物質として極めて有用であり、持続性のある香料組成物の調合素材として有利に使用することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭57-056474(JP,A)
特開昭57-004931(JP,A)
J.Am.Chem.Soc., 1974年, 96(8), p.2576-2580
日本農芸化学会誌, 1980年, 54(2), p.105-109

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C11B 9/00
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)