(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年8月26日(26.08.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/167055 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 47/19 (2006.01) *A61K 8/34* (2006.01)
C07C 47/263 (2006.01) *A23L 2/00* (2006.01)
C07C 47/267 (2006.01) *A23L 2/52* (2006.01)
A61Q 13/00 (2006.01) *C11B 9/00* (2006.01)
C11D 3/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/006289

(22) 国際出願日： 2021年2月19日(19.02.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-028029 2020年2月21日(21.02.2020) JP

(71) 出願人: 長谷川香料株式会社(**T. HASEGAWA CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1038431 東京都中央区日本橋本町四丁目４番１４号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大橋 輝久(**OHASHI, Teruhisa**); 〒1038431 東京都中央区日本橋本町四丁目４番１４号 長谷川香料株式会社内 Tokyo (JP). 坂巻 憲佐(**SAKAMAKI, Kensuke**); 〒1038431 東京都中央区日本橋本町四丁目４番１４号 長谷川香料株式会社内 Tokyo (JP). 赤尾 寛子(**AKAO, Hiroko**); 〒1038431 東京都中央区日本橋本町四丁目４番１４号 長谷川香料株式会社内 Tokyo (JP). 桂田 拓人(**KATSURADA, Takuto**); 〒1038431 東京都中央区日本橋本町四丁目４番１４号 長谷川香料株式会社内 Tokyo (JP).

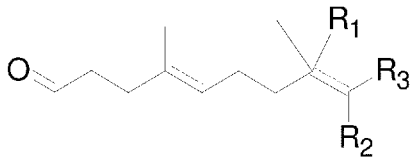
(74) 代理人: 八田国際特許業務法人(**HATTA & ASSOCIATES**); 〒1020084 東京都千代田区二番町１１番地９ ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, IT, JO, JP, KE, KG, 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, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** FLAVORING AGENT CONTAINING HYDROXY ALDEHYDE COMPOUND

(54) 発明の名称： ヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤



1

(57) **Abstract:** The present invention provides a novel flavoring agent. The flavoring agent according to the present invention is represented by formula 1, where dashed lines at position C4 and position C8 each independently represent a single bond or a double bond, and in the case of a double bond, represent a cis isomer or a trans isomer, or a mixture of a cis isomer and a trans isomer at any ratio, and in the case where a single bond is provided at position C8, R_1 represents a OH group. R_2 and R_3 each independently represent hydrogen or a straight-chain or branched alkyl group having 1-3 carbon atoms; R_2 and R_3, together with a carbon atom at position C9 to which they are bonded, form a three-membered ring; or R_2 and R_3 together form a methylidene group having a double bond to a carbon atom at position C9. In the case where a double bond is provided at position C8, there is no R_1, R_2 represents hydrogen or a straight-chain or branched alkyl group having 1-3 atoms, and R_3 represents an OH group or a CH_2OH group.

WO 2021/167055 A1

[続葉有]

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、新規な香味付与剤を提供する。 本発明の香味付与剤は、下記式１で表され、式中、Ｃ４位およびＣ８位の破線はそれぞれ独立して単結合または二重結合であることを表し、かつ、二重結合の場合はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表し、Ｃ８位が単結合である場合は、R_1はＯＨ基であり、R_2およびR_3は、それぞれ独立して水素、または炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基であるか；R_2およびR_3が結合するＣ９位の炭素原子とともに三員環を形成するか；R_2およびR_3が一緒になってＣ９位の炭素原子との二重結合を有するメチリデン基を形成している；のいずれかであり、Ｃ８位が二重結合である場合は、R_1は存在せず、R_2は水素または炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、R_3はＯＨ基またはCH_2OH基である。

明　細　書

発明の名称 ： ヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤

技術分野

[0001] 本発明は、ヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤に関する。さらには、その香味付与剤を含有する香料組成物、および新規ヒドロキシアルデヒド化合物に関する。

背景技術

[0002] 昨今、飲食品や香粧品における消費者の要求は高度化および多様化しているが、特に、香りに注目が集まっており、香りの特性が製品の訴求力に重要な要素となっている。例えば、配合によって、香味を改善すること、例えば、香りや味に持続性、天然感、ボリューム感などを付与または増強できる香料化合物への要求が高まっており、香りや風味を改善可能な新たな香料化合物の探索が行われている。

[0003] 例えば、ヒドロキシアルデヒド類に属する化合物がいくつか知られている。Ｚｈｅｎ Ｒｏｈｆｒｉｔｓｃｈ ｅｔ ａｌ．， Ｊ． Ａｇｒｉｃ． Ｆｏｏｄ Ｃｈｅｍ． ２０１９， ６７， １２， ３５１１－３５２０には、ミルクパウダーから（Ｅ）－４－ヒドロキシ－２－ヘキセナールや（Ｅ）－４－ヒドロキシ－２－ノネナールが揮発性成分として同定されたと記載されている。また、（４Ｅ）－８－ヒドロキシ－４，８－ジメチルデカ－４，９－ジエナールが、Ｓｃｈｕｌｚ， Ｓ． ｅｔ ａｌ．， Ｚｅｉｔｓｃｈｒｉｆｔ ｆｕｅｒ Ｎａｔｕｒｆｏｒｓｃｈｕｎｇ， Ｃ： Ｊ． ｏｆ Ｂｉｏｓｃｉｅｎｃｅｓ （１９８８）， ４３（１－２），９９－１０４に蝶の分泌物からの同定物質として、特開昭５０－３６６５１号公報（米国特許第３９１５９０１号明細書に相当）に合成中間体として記載されており、（４Ｅ，８Ｅ）－１０－ヒドロキシ－４，８－ジメチルデカ－４，８－ジエナールが、Ｔｕｃｋｅｒ， Ｓａｍｕｅｌ Ｐ．； Ｐｒｅｔｔｙ， Ｊａｃｋ Ｒ．， Ａｎａｌｙｓｔ （Ｃａｍｂｒｉｄｇｅ，

Ｕｎｉｔｅｄ　Ｋｉｎｇｄｏｍ）　（２００５），　１３０（１０），　１４１４－１４２４にタバコ煙中の酸化生成物の生成スキーム中の予想中間物質として記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

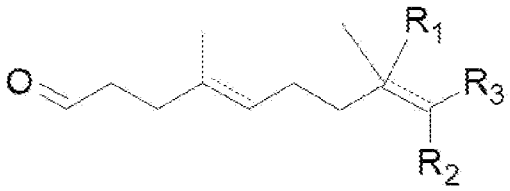
[0004] 本発明の課題は、既存の化合物では得られなかった優れた香味付与効果を奏する香味付与剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を行ったところ、驚くべきことに、分子中の特定位置に水酸基とアルキル基とを有するヒドロキシアルデヒド類が優れた香味付与効果を奏することを発見した。かくして、本発明は以下のものを提供する。

[0006] ［１］　下記式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の少なくとも１種からなる、香味付与剤。

[0007] [化1]



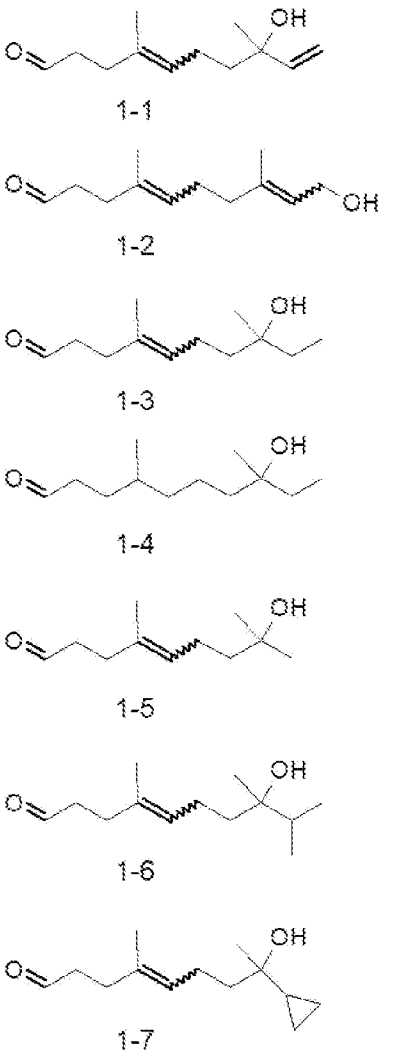
1

[0008] ［式中、Ｃ４位およびＣ８位の破線はそれぞれ独立して単結合または二重結合であることを表し、かつ、二重結合の場合はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表し、
Ｃ８位が単結合である場合は、R_1はＯＨ基であり、R_2およびR_3は、それぞれ独立して水素、または炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基であるか；R_2およびR_3が結合するＣ９位の炭素原子とともに三員環を形成するか；R_2およびR_3が一緒になってＣ９位の炭素との二重結合を有するメチリデン基を形成している；のいずれかであり、
Ｃ８位が二重結合である場合は、R_1は存在せず、R_2は水素または炭素数１

～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、Ｒ$_3$はＯＨ基またはＣＨ$_2$ＯＨ基である。］

［２］　下記式１－１～１－７で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の少なくとも１種からなる、［１］に記載の香味付与剤。

[0009] [化2]



[0010] ［式中、波線はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表す。］

［３］　前記ヒドロキシアルデヒド化合物のＣ４位とＣ５位との間が二重結合である、［１］または［２］に記載の香味付与剤。

［４］　前記ヒドロキシアルデヒド化合物のＣ４位とＣ５位との間の二重結合においてＥ体をとる、［３］に記載の香味付与剤。

［５］　下記式１－１－１（４Ｅ）で表されるヒドロキシアルデヒド化合物および式１－２－１（４Ｅ，８Ｅ）で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の少なくとも１種からなる、［１］～［４］のいずれか１項に記載の香味付与剤。

[0011] [化3]



1-1-1 (4E)



1-2-1 (4E,8E)

[0012] ［６］　［１］～［５］のいずれか１項に記載の香味付与剤を含有する香料組成物。

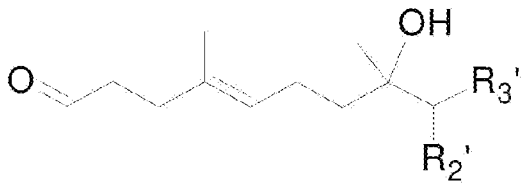
［７］　［１］～［５］のいずれか１項に記載の香味付与剤、または［６］に記載の香料組成物を配合してなる、消費財。

［８］　［１］～［５］のいずれか１項に記載の香味付与剤を香料組成物に配合することを含む、香料組成物の香味改善方法。

［９］　［１］～［５］のいずれか１項に記載の香味付与剤、または［６］に記載の香料組成物を消費財に配合することを含む、消費財の香味付与方法。

［１０］　下記式１’で表されるヒドロキシアルデヒド化合物。

[0013] [化4]



1'

[0014] ［式中、破線は単結合または二重結合であることを表し、かつ、二重結合の場合はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表し、R_2’およびR_3’は、それぞれ独立して水素、または炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基であるか、R_2’およ

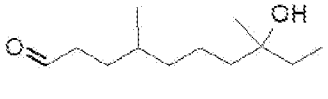
びＲ$_3$’が結合するＣ９位の炭素原子とともに三員環を形成する。（ただし、破線が単結合であり、かつＲ$_2$’およびＲ$_3$’が水素である場合を除く。）］

［１１］　下記式１－３～１－７で表される、［１０］に記載のヒドロキシアルデヒド化合物。

[0015] [化5]



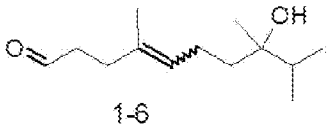
1-3



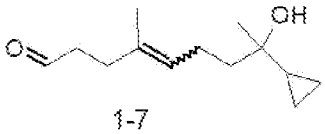
1-4



1-5



1-6



1-7

[0016] ［式中、波線はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表す。］

発明を実施するための形態

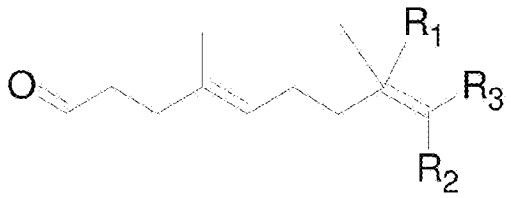
[0017]　以下、本発明について、具体例を挙げつつさらに詳細に説明する。本明細書において、範囲を示す「Ｘ～Ｙ」は下限値（Ｘ）および上限値（Ｙ）を含む範囲を意味し、「Ｘ以上Ｙ以下」を意味する。濃度、％は特に断りのない限りそれぞれ質量濃度、質量％を表すものとし、比は特に断りのない限り質量比とする。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（２０～２５℃）／相対湿度４０～５０％ＲＨの条件で行ったが、この条件に限られるものではない。

[0018]　（式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物および当該化合物からなる

香味付与剤）

式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物（式１の化合物と称することもある）は、本発明者らによって香味付与剤としての有用性が初めて確認されたものである。化合物の中には構造がわずかに異なる異性体では香りを呈さないものや不快な香りを呈するものもある中で、本発明は、この化合物群においては各類縁体が好ましい香気を呈し、有効量物品に配合することで物品に好ましい香味を付与することができる、という予想外の発見に基づく。したがって、本発明の一形態は、下記式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の少なくとも１種からなる、香味付与剤である。本発明によれば、各種物品に香味を付与可能な新たな香味付与剤を提供できる。また、本発明の他の形態は、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物を香味付与剤とした応用を提供する。

[0019] [化6]



1

[0020] ［式中、Ｃ４位とＣ５位との間およびＣ８位とＣ９位との間の破線はそれぞれ独立して単結合または二重結合であることを表し、かつ、二重結合の場合はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表し、

Ｃ８位とＣ９位との間が単結合である場合は、R_1はＯＨ基であり、R_2およびR_3は、それぞれ独立して水素、または炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基であるか；R_2およびR_3が結合するＣ９位の炭素原子とともに三員環を形成するか；R_2およびR_3が一緒になってＣ９位の炭素原子との二重結合を有するメチリデン基を形成している；のいずれかであり、

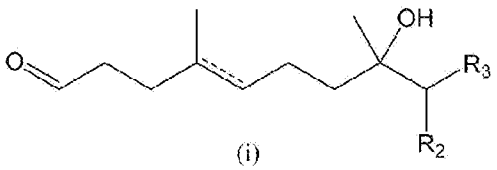
Ｃ８位とＣ９位との間が二重結合である場合は、R_1は存在せず、R_2は水素または炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、R_3はＯＨ基ま

たはＣＨ$_2$ＯＨ基である。］

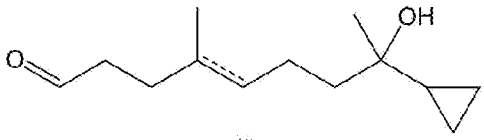
式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物は、Ｃ８位とＣ９位との間の破線が単結合である場合、（ｉ）Ｒ$_1$はＯＨ基であり、Ｒ$_2$およびＲ$_3$は、それぞれ独立して水素、または炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基である形態；（ｉｉ）Ｒ$_1$はＯＨ基であり、Ｒ$_2$およびＲ$_3$が結合するＣ９位の炭素原子とともに三員環を形成する形態；（ｉｉｉ）Ｒ$_1$はＯＨ基であり、Ｒ$_2$およびＲ$_3$が一緒になってＣ９位の炭素原子との二重結合を有するメチリデン基を形成している形態；を含む。

[0021] 上記（ｉ）～（ｉｉｉ）の形態は、以下の式（ｉ）～（ｉｉｉ）によってそれぞれ表される。

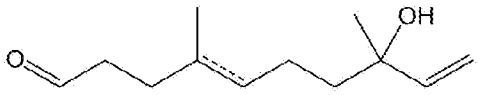
[0022] [化7]



(i)



(ii)



(iii)

[0023] ［式（ｉ）～（ｉｉｉ）中、Ｃ４位とＣ５位との間の破線は単結合または二重結合であることを表し、かつ、二重結合の場合はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表し、Ｒ$_2$およびＲ$_3$は、それぞれ独立して水素、または炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基である。］

上記式１および式（ｉ）～（ｉｉｉ）において、Ｒ$_2$およびＲ$_3$としての炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基としては、メチル基、エチル基

、ｎ－プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。また、ＯＨ基とはいわゆる水酸基であって、ヒドロキシ基、ヒドロキシル基とも称されるものである。

[0024] 式１において、Ｃ４位とＣ５位との間、およびＣ８位とＣ９位との間の破線は、それぞれ独立して単結合であっても、二重結合であってもよいが、いずれかひとつは二重結合であると好ましい。すなわち、好ましくは、式１中、破線によって表される炭素－炭素間の二重結合は１箇所または２箇所であり、さらに好ましくは、少なくともＣ４位とＣ５位との間の破線が二重結合である。なお、本明細書中、Ｃ４位とＣ５位との間の破線が二重結合である形態を単に「Ｃ４位が二重結合である」と、Ｃ８位とＣ９位との間の破線が二重結合である形態を単に「Ｃ８位が二重結合である」と、略記することがある。

[0025] また、所期の効果をより得られやすくするという観点から、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物は、Ｃ４位とＣ５位との間の破線が二重結合である場合に、Ｃ４位とＣ５位との間の二重結合においてＥ体をとると好ましい。すなわち、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物は、４Ｅ体であると好ましい。実施例の項において詳述するように、本発明者らは、鋭意検討することにより、４Ｅ体は、４Ｚ体と比較して香りが強く、よりスズラン生花に近い香りを有することを見出した。したがって、４Ｅ体は、香味付与剤として特に有用である。なお、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の立体配置（Ｅ体であるか、Ｚ体であるか）は、主として高速液体クロマトグラフィ（ＨＰＬＣ）や核磁気共鳴スペクトル（^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ）により決定することができる。

[0026] 以下、本発明に係る香味付与剤の好ましい形態を説明する。

[0027] （ａ）Ｃ４位が二重結合であり、かつ、Ｃ８位が単結合である場合

低濃度であっても香りの拡散性および残香性を向上させられる香味付与剤を得る、という観点から、香味付与剤は、上記（ｉ）および（ｉｉｉ）の形態（すなわち、上記式（ｉ）および（ｉｉｉ）で表されるヒドロキシアルデ

ヒド化合物）であると好ましい。また、特にスズラン様香気について、生花を思わせる質の高い香気を付与することが可能となるという点で、香味付与剤は、上記（ｉｉｉ）の形態（すなわち、上記式（ｉｉｉ）で表されるヒドロキシアルデヒド化合物）であると好ましい。上記（ｉ）の形態において、R_2およびR_3は、それぞれ独立して水素、メチル基、またはエチル基であると好ましく、水素またはメチル基であるとより好ましい。

[0028] （ｂ）Ｃ４位およびＣ８位が二重結合である場合

Ｃ４位およびＣ８位がともに二重結合である式１の化合物は、特に、香りの天然感、拡散性および残香性をバランスよく向上させることができる。また、当該化合物は、特にスズラン様香気について、生花を思わせる質の高い香気を付与することが可能である。所期の効果をより向上させるという観点から、R_2は水素またはメチル基であると好ましく、水素であるとより好ましい。同様に、R_3はCH_2OH基であると好ましい。

[0029] 式１の化合物はそれ自体、スズラン（ミューゲ、ｌｉｌｙ　ｏｆ　ｔｈｅ　ｖａｌｌｅｙともいう）、フローラル、グリーン、ウッディ、シトラス（柑橘）、ローズ、オゾン様などの香気を呈し、香料化合物のような香味付与剤として使用できるものである。

[0030] 式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の好ましい構造の具体例は、下記式１－１～１－７のいずれかで表される。すなわち、本発明に係る香味付与剤は、下記式１－１～１－７で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の少なくとも１種からなると好ましい。

[0031]

[化8]



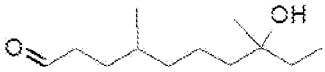
1-1



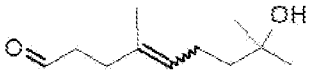
1-2



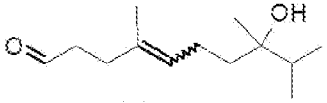
1-3



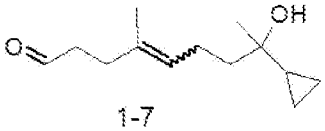
1-4



1-5



1-6



1-7

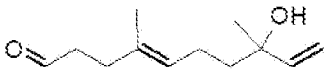
[0032] ［式中、波線はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表す。］

なお、式１－１は、式１においてＣ８位とＣ９位との間の破線が単結合であり、R_1がＯＨ基であり、R_2およびR_3が一緒になってＣ９位の炭素との二重結合を有するメチリデン基を形成した場合（すなわち、上記（ｉｉｉ）の形態）であり、式１－７は、式１においてＣ８位とＣ９位との間の破線が単結合であり、R_1がＯＨ基であり、R_2およびR_3が、これらが結合するＣ９位の炭素原子とともに三員環を形成した場合（すなわち、上記（ｉｉ）の形態）である。

[0033] より具体的には、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物は、下記式

１－１－１（４Ｅ）または式１－２－１（４Ｅ，８Ｅ）で表されるものであってよい。これらのヒドロキシアルデヒド化合物は、特にスズラン生花に近い香りを感じさせ、香りが強いため、香味付与剤として特に有用である。すなわち、本発明の好ましい形態として、下記式１－１－１（４Ｅ）または式１－２－１（４Ｅ，８Ｅ）で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の少なくとも１種からなる香味付与剤が提供される。

[0034] [化9]



1-1-1 (4E)



1-2-1 (4E,8E)

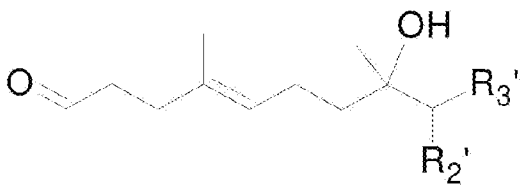
[0035] 本明細書において、香味とは、香りによって刺激し得る１種または複数種の感覚、代表的には嗅覚と味覚などを含む感覚を意味する。本明細書において、用語「香味を付与」とは、前記香味を新たに加える、または増強することを含み、例えば、付与の結果香味が改善されるものであってよい。さらには、香味の付与の結果、嗅覚および味覚以外の感覚、例えば、冷感、温感、質感（のど越し、固さ、粘度など、テクスチャともいう）、炭酸や辛さなどの刺激感、などを増強、抑制、または改善するものであってもよい。

[0036] （式１’で表されるヒドロキシアルデヒド化合物）

本発明のさらに他の形態は、下記式１’で表されるヒドロキシアルデヒド化合物を提供する。

[0037] 式１’で表されるヒドロキシアルデヒド化合物は、上記式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物に含まれるものであり、従来文献に未記載の新規化合物である。式１’で表されるヒドロキシアルデヒド化合物は、上記式１における（ｉ）および（ｉｉ）の形態を含む。式１’で表されるヒドロキシアルデヒド化合物は、それ自体、スズラン様、フローラル、グリーン、ウッディ、シトラス様、ローズ様、オゾン様などの香気を呈し、香料化合物のような香味付与剤として使用できるものである。

[0038] [化10]



1'

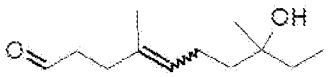
[0039] ［式中、破線は単結合または二重結合であることを表し、かつ、二重結合の場合はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表し、R_2’およびR_3’はそれぞれ独立して水素、または炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基であるか、R_2’およびR_3’はこれらが結合するＣ９位の炭素原子と一緒になって三員環を形成している。（ただし、破線が単結合であり、かつR_2’およびR_3’が水素である場合を除く。）］

上記式１’において、R_2’およびR_3’としての炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基の具体例および好ましい形態は、上記式１における、R_2およびR_3としての炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基とそれぞれ同様である。

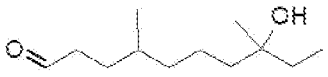
[0040] 式１’で表されるヒドロキシアルデヒド化合物は、好ましくは下記式１－３～１－７のいずれかで表される化合物である。

[0041]

[化11]



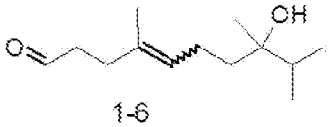
1-3



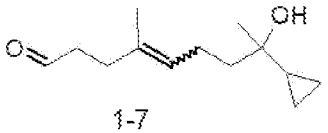
1-4



1-5



1-6



1-7

[0042] ［式中、波線はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表す。］

[0043] （式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の製造例）

式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物を得る手段は特に限定されない。当該化合物は、例えば、下記の方法によって得ることができるが、これらに限定されない。

（Ａ） 出発物質として、ヒドロキシ基を有し、かつ炭素鎖末端から２番目の位置（Ｃ２位とＣ３位との間）および６番目の位置（Ｃ６位とＣ７位との間）に二重結合を有する化合物を用意し、当該２番目の位置の二重結合を、エポキシ化を経てアルデヒド基に酸化する；

（Ｂ） 出発物質として、カルボニル基を有し、かつ炭素鎖末端から２番目の位置（Ｃ２位とＣ３位との間）および６番目の位置（Ｃ６位とＣ７位との間）に二重結合を有する化合物を用意し、当該カルボニル基をグリニャール試薬によってメチル基、エチル基、イソプロピル基等のアルキル基およびヒドロキシ基（すなわち第３級アルコール）とし、かつ、当該２番目の位置の

二重結合を、エポキシ化を経てアルデヒド基に酸化する；

（Ｃ）　（Ａ）～（Ｂ）に記載の各反応の任意の組み合わせ。

[0044] さらに、上記（Ａ）～（Ｃ）により、Ｃ４位が二重結合であるヒドロキシアルデヒド化合物を得た後、当該非ドロキシアルデヒド化合物に対し、適宜触媒を用いた水素添加反応を行うことにより、Ｃ４位が単結合であるヒドロキシアルデヒド化合物（例えば、上記式１－４で表される化合物）を得ることができる。

[0045] 上記の各反応に使用する試薬、溶媒、反応条件などは、目的物が得られる範囲で適宜選択してよい。例えば、二重結合のアルデヒド基への変換は、メタクロロ過安息香酸、過ヨウ素酸またはその塩などを用いて行うことができる。あるいは、Ｎ－ブロモスクシンイミド、炭酸カリウム、過ヨウ素酸二水和物などを用いて行うことができる。また、（Ｂ）において用いられるグリニャール試薬は、たとえば、ハロゲン化炭化水素と金属マグネシウムとの反応により得ることができる。

[0046] （香料組成物・香料組成物の香味改善方法）

本発明のさらに他の形態に係る香料組成物は、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤を含む。さらに、本発明のさらに他の形態は、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物を香料組成物とした応用もまた提供する。かかる香料組成物は、香味の付与を目的として、各種物品に配合することができるものである。具体例としては、香粧品用香料組成物（フレグランス組成物ともいう）、飲食品用香料組成物（フレーバー組成物ともいう）が挙げられる。配合対象となる物品の例としては、上述のように、香粧品、飲食品、その他雑貨などの各種消費財が挙げられる。本発明の香料組成物の形態は特に限定されず、水溶性香料組成物、油溶性香料組成物、乳化香料組成物、粉末香料組成物が例示できる。

[0047] また、本発明のさらに他の形態は、上記香味付与剤を香料組成物に配合することを含む、香料組成物の香味改善方法を提供する。上記香味付与剤の配合方法は特に制限されず、当業者に公知の手法を用いて配合されうる。

[0048] 本発明の香料組成物中の式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤の濃度は、香料組成物の配合対象に応じて任意に決定できる。

[0049] 当該濃度の例として、香粧品用香料組成物であれば、香料組成物の全体質量に対して、例えば０．０００５％～６０％、好ましくは０．００１％～５０％、より好ましくは０．０１％～２０％、さらにより好ましくは０．０５～１５％、特に好ましくは０．１％～１０％の範囲内が挙げられる。より具体的には、下限値を０．０００５％、０．００１％、０．０１％、０．０５％、０．１％、１％、１０％、２０％、３０％、４０％のいずれかとし、上限値を６０％、５０％、４０％、３０％、２０％、１５％、１０％、１％、０．１％、０．０１％のいずれかとして、これら下限値および上限値の任意の組み合わせによる範囲内とすることができるが、これらに限定されない。なお、香料組成物の処方や香調にも依存するが、香粧品用香料組成物中の式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤の濃度が０．０００５％以上、さらには０．００１％以上であると高い配合効果が感じられ、６０％、さらには５０％以下であると式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物由来の香りが強くなりすぎることがなく、配合対象の香粧品用香料組成物の香気特性に好ましくない変質を与えることを抑制することができる。しかしながら、配合対象の香粧品用香料組成物の香調などによっては前記下限を下回る濃度または前記上限を上回る濃度で配合してもよい。

[0050] 飲食品用香料組成物であれば、香料組成物の全体質量に対して、例えば１０ｐｐｂ～１０％、好ましくは１００ｐｐｂ～１％、より好ましくは１ｐｐｍ～０．１％の範囲内が挙げられる。より具体的には、下限値を１０ｐｐｂ、１００ｐｐｂ、１ｐｐｍ、１０ｐｐｍ、１００ｐｐｍ、０．１％、１％のいずれかとし、上限値を１０％、１％、０．１％、１００ｐｐｍ、１０ｐｐｍ、１ｐｐｍ、１００ｐｐｂのいずれかとして、これら下限値および上限値の任意の組み合わせによる範囲内とすることができるが、これらに限定されない。なお、香料組成物の処方や香調にも依存するが、香粧品用香料組成物

中の式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤の濃度が１０ｐｐｂ以上であると高い配合効果が感じられ、１０％以下であると式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物由来の香りが強くなりすぎることがなく、配合対象の飲食品用香料組成物の香味特性に好ましくない変質を与えることを抑制することができる。しかしながら、配合対象の飲食品用香料組成物の香調などによっては前記下限を下回る濃度または前記上限を上回る濃度で配合してもよい。

[0051] 本発明の香料組成物は、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤を含むが、「含む」とは、所望の香気を発揮可能な量で含む態様を包含する。したがって、本発明の香料組成物は、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物のみを含有してもよいが、所望の香気を損なわない限りにおいて、他の香料成分や、溶剤等の他の添加剤などを含んでいてもよい。このような他の香料成分および他の添加剤は、当該香料組成物（および、当該組成物に含まれる式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物）が、被添加物中において、適切な濃度で、かつ均一に分散される目的で添加されうる。

[0052] そのような化合物または成分の例として、各種類の香料化合物または香料組成物、油溶性色素類、ビタミン類、機能性物質、魚肉エキス類、畜肉エキス類、植物エキス類、酵母エキス類、動植物タンパク質類、動植物蛋白分解物類、澱粉、デキストリン、糖類、アミノ酸類、核酸類、有機酸類、溶剤などを例示することができる。例えば、「特許庁公報、周知・慣用技術集（香料）第ＩＩ部食品用香料、平成１２年１月１４日発行」、「日本における食品香料化合物の使用実態調査」（平成１２年度厚生科学研究報告書、日本香料工業会、平成１３年３月発行）、および「合成香料　化学と商品知識」（２０１６年１２月２０日増補新版発行、合成香料編集委員会編集、化学工業日報社）に記載されている天然精油、天然香料、合成香料などを挙げることができる。

[0053] 合成香料化合物の具体例として、炭化水素化合物としては、α－ピネン、

β－ピネン、γ－テルピネン、ミルセン、カンフェン、リモネンなどのモノテルペン、バレンセン、セドレン、カリオフィレン、ロンギフォレンなどのセスキテルペン、１，３，５－ウンデカトリエンなどが挙げられる。

[0054] アルコール化合物としては、ブタノール、ペンタノール、３－オクタノール、ヘキサノールなどの飽和アルカノール、（Ｚ）－３－ヘキセン－１－オール、プレノール、２，６－ノナジエノールなどの不飽和アルコール、リナロール、ゲラニオール、シトロネロール、テトラヒドロミルセノール、ファルネソール、ネロリドール、セドロール、α－テルピネオール、テルピネン－４－オール、ボルネオールなどのテルペンアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、シンナミルアルコールなどの芳香族アルコールが挙げられる。

[0055] アルデヒド化合物としては、アセトアルデヒド、ヘキサナール、オクタナール、デカナール、ヒドロキシシトロネラールなどの飽和アルデヒド、（Ｅ）－２－ヘキセナール、２，４－オクタジエナールなどの不飽和アルデヒド、シトロネラール、シトラール、ミルテナール、ペリルアルデヒドなどのテルペンアルデヒド、ベンズアルデヒド、シンナミルアルデヒド、バニリン、エチルバニリン、ヘリオトロピン、ｐ－トリルアルデヒドなどの芳香族アルデヒドが挙げられる。

[0056] ケトン化合物としては、２－ヘプタノン、２－ウンデカノン、１－オクテン－３－オン、アセトイン、６－メチル－５－ヘプテン－２－オン（メチルヘプテノン）などの飽和および不飽和ケトン、ジアセチル、２，３－ペンタンジオン、マルトール、エチルマルトール、シクロテン、２，５－ジメチル－４－ヒドロキシ－３（２Ｈ）－フラノンなどのジケトンおよびヒドロキシケトン、カルボン、メントン、ヌートカトンなどのテルペンケトン、α－イオノン、β－イオノン、β－ダマセノンなどのテルペン分解物に由来するケトン、ラズベリーケトンなどの芳香族ケトンが挙げられる。

[0057] フランまたはエーテル化合物としては、フルフリルアルコール、フルフラール、ローズオキシド、リナロールオキシド、メントフラン、テアスピラン

、エストラゴール、オイゲノール、１，８－シネオールなどが挙げられる。

[0058] エステル化合物としては、酢酸エチル、酢酸イソアミル、酢酸オクチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、酪酸イソアミル、２－メチル酪酸エチル、イソ吉草酸エチル、イソ酪酸２－メチルブチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸アリル、ヘプタン酸エチル、カプリル酸エチル、イソ吉草酸イソアミル、ノナン酸エチルなどの脂肪族エステル、酢酸リナリル、酢酸ゲラニル、酢酸ラバンジュリル、酢酸テルピニル、酢酸ネリルなどのテルペンアルコールエステル、酢酸ベンジル、サリチル酸メチル、ケイ皮酸メチル、プロピオン酸シンナミル、安息香酸エチル、イソ吉草酸シンナミル、３－メチル－２－フェニルグリシド酸エチルなどの芳香族エステルが挙げられる。

[0059] ラクトン化合物としては、γ－デカラクトン、γ－ドデカラクトン、δ－デカラクトン、δ－ドデカラクトンなどの飽和ラクトン、７－デセン－４－オリド、２－デセン－５－オリドなどの不飽和ラクトンが挙げられる。

[0060] 酸化合物としては、酢酸、酪酸、イソ吉草酸、カプロン酸、オクタン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの飽和・不飽和脂肪酸が挙げられる。

[0061] 含窒素化合物としては、インドール、スカトール、ピリジン、アルキル置換ピラジン、アントラニル酸メチル、トリメチルピラジンなどが挙げられる。

[0062] 含硫化合物としては、メタンチオール、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、アリルイソチオシアネート、３－メチル－２－ブテン－１－チオール、３－メチル－２－ブタンチオール、３－メチル－１－ブタンチオール、２－メチル－１－ブタンチオール、３－メルカプトヘキサノール、４－メルカプト－４－メチル－２－ペンタノン、酢酸３－メルカプトヘキシル、ｐ－メンタ－８－チオール－３－オンおよびフルフリルメルカプタンなどが挙げられる。

[0063] 天然精油としては、スイートオレンジ、ビターオレンジ、プチグレン、レモン、ベルガモット、マンダリン、ネロリ、ペパーミント、スペアミント、

ラベンダー、カモミール、ローズマリー、ユーカリ、セージ、バジル、ローズ、ヒヤシンス、ライラック、ゼラニウム、ジャスミン、イランイラン、アニス、クローブ、ジンジャー、ナツメグ、カルダモン、スギ、ヒノキ、ベチバー、パチョリ、ラブダナムなどが挙げられる。

[0064] 天然香料としてはジャスミンアブソリュート、ヒヤシンスアブソリュート、ローズアブソリュート、チュベローズアブソリュート、バニラアブソリュート、ガルバナムレジノイドなどが挙げられる。

[0065] 各種動植物エキスとしては、ハーブまたはスパイスの抽出物、コーヒー、緑茶、紅茶、またはウーロン茶の抽出物や、乳または乳加工品およびこれらのリパーゼおよび／またはプロテアーゼなどの各種酵素分解物などが挙げられる。

[0066] さらに、上記以外にも、後述の（用途例）の項に記載された他の添加剤もまた、適宜用いることができる。なお、上記他の香料成分や他の添加剤は、１種単独で用いられてもよいし、２種以上の組み合わせで用いられてもよい。

[0067] 本発明の香料組成物は、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物を公知の方法によって適切な溶媒や分散媒に配合して調製することができる。

[0068] 本発明の香料組成物の形態としては、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物やその他成分を水溶性または油溶性の溶媒に溶解した溶液、乳化製剤、粉末製剤、その他固体製剤（固形脂など）などが好ましい。

[0069] 水溶性溶媒としては、例えば、エタノール、メタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、２－プロパノール、メチルエチルケトン、グリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどを例示することができる。これらのうち、飲食品への使用の観点から、エタノールまたはグリセリンが特に好ましい。油溶性溶媒としては、植物性油脂、動物性油脂、精製油脂類（例えば、中鎖脂肪酸トリグリセリドなどの加工油脂や、トリアセチン、トリプロピオニンなどの短鎖脂肪酸トリグリセリドが挙げられる）、各種精油、トリエチルシトレートなどを例示することができる。

[0070] また、乳化製剤とするためには、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物を水溶性溶媒および乳化剤とともに乳化して得ることができる。式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の乳化方法としては特に制限されるものではなく、従来から飲食品などに用いられている各種類の乳化剤、例えば、脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセリド、脂肪酸トリグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、レシチン、加工でん粉、ソルビタン脂肪酸エステル、キラヤ抽出物、アラビアガム、トラガントガム、グアーガム、カラヤガム、キサンタンガム、ペクチン、アルギン酸およびその塩類、カラギーナン、ゼラチン、カゼインキラヤサポニン、カゼインナトリウムなどの乳化剤を使用してホモミキサー、コロイドミル、回転円盤型ホモジナイザー、高圧ホモジナイザーなどを用いて乳化処理することにより安定性の優れた乳化液を得ることができる。これら乳化剤の使用量は厳密に制限されるものではなく、使用する乳化剤の種類などに応じて広い範囲にわたり変えることができるが、通常、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物１質量部に対し、約０．０１～約１００質量部、好ましくは約０．１～約５０質量部の範囲内が適当である。また、乳化を安定させるため、かかる水溶性溶媒液は水の他に、例えば、グリセリン、プロピレングリコール、ソルビトール、マルチトール、ショ糖、グルコース、トレハロース、糖液、還元水飴などの多価アルコール類の１種類または２種類以上の混合物を配合することができる。

[0071] また、かくして得られた乳化液は、所望ならば乾燥することにより粉末製剤とすることができる。粉末化に際して、さらに必要に応じて、アラビアガム、トレハロース、デキストリン、砂糖、乳糖、ブドウ糖、水飴、還元水飴などの糖類を適宜配合することもできる。これらの使用量は粉末製剤に望まれる特性などに応じて適宜に選択することができる。

[0072] 本発明の香料組成物はさらに、必要に応じて、香料組成物において通常使用されている成分を含有していてもよい。例えば、水、エタノールなどの溶剤や、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコー

ル、グリセリン、ヘキシルグリコール、ベンジルベンゾエート、トリエチルシトレート、ジエチルフタレート、ハーコリン、中鎖脂肪酸トリグリセライド、中鎖脂肪酸ジグリセライドなどの香料保留剤を含有することができる。

[0073] （用途例）

式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤またはそれを含有する香料組成物は、各種消費財などの任意の物品に配合してよい。すなわち、本発明のさらに他の形態は、上記香味付与剤または上記香料組成物を配合してなる消費財を提供する。上記香味付与剤および上記香料組成物は、消費財としての香粧品、飲食品などに好ましく使用され、特に香粧品に好ましく使用できる。

[0074] また、本発明のさらに他の形態は、上記香味付与剤、または上記香料組成物を消費財に配合することを含む、消費財の香味付与方法を提供する。上記香味付与剤および／または上記香料組成物の配合方法は特に制限されず、当業者に公知の手法を用いて配合されうる。

[0075] 消費財としての香粧品の例として、これらに限定されるものではないが、オーデコロン、オードトワレ、オードパルファム、パルファムなどの香水類；シャンプー、リンス、整髪料（ヘアクリーム、ポマードなど）などのヘアケア製品；ファンデーション、口紅、リップクリーム、リップグロス、化粧水、化粧用乳液、化粧用クリーム、化粧用ゲル、美容液、パック剤などの化粧品類；制汗スプレー、デオドラントシート、デオドラントクリーム、デオドラントスティックなどのデオドラント製品；無機塩類系、清涼系、炭酸ガス系、スキンケア系、酵素系、生薬系などの入浴剤；サンタン製品、サンスクリーン製品などの日焼け化粧品；フェイス用石鹸や洗顔クリームなどの洗顔料、ボディー用石鹸やボディソープ、洗濯用石鹸、洗濯用洗剤、消毒用洗剤、防臭洗剤、柔軟剤、台所用洗剤、清掃用洗剤、殺菌剤、漂白剤、歯磨き粉、マウスウォッシュなどの洗浄用剤；ドライまたはウェットティッシュペーパー、トイレットペーパー、マスク、包帯、ばんそうこう、湿布などの保健衛生品または医薬部外品；室内や車内などの芳香消臭剤；などを挙げるこ

とができる。

[0076] また、香粧品の形態（剤型）としては、特に制限されない。例えば、液状、乳液状、クリーム状、ペースト状、固形状、多層状等の種々の形態に適用可能である。これらの他にも、シート剤、スプレー剤、ムース剤としても適用できる。

[0077] 式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤またはそれを含有する香料組成物を含むこのような香粧品は、当業者に公知の手法を用いて製造されうる。

[0078] 本発明の一形態に係る香粧品は、所望の香気を損なわない限りにおいて、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤またはそれを含有する本発明の香料組成物が適切な濃度で、かつ均一に分散されるように、他の添加剤を含んでいてもよい。

[0079] 他の添加剤としては、特に制限されず、公知のものが使用できるが、例えば、スクワラン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素類；ホホバ油、カルナウバワックス、オレイン酸オクチルドデシル、酢酸フェニルエチル、酪酸フェニルエチル、ギ酸フェニルエチル、フェニル酢酸フェニルエチル、イソ酪酸フェニルエチル、安息香酸ベンジル、プロピオン酸フェニルエチル、酢酸フェニルプロピル等のエステル類；フェニルアセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、シンナミックアルデヒド、ヘキシルシンナミックアルデヒド等のアルデヒド類；オリーブ油、牛脂、椰子油等のトリグリセライド類；ステアリン酸、オレイン酸、リチノレイン酸等の脂肪酸；リナロール、シトロネロール、バクダノール、ジハイドロミルセノール、ジハイドロリナロール、ゲラニオール、ネロール、サンダロール、サンタレックス、テルピネオール、テトラハイドロリナロール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルエチルジメチルカルビノール、ヒドロキシシトロネラール等のアルコール類；オレイルアルコール、ステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の高級アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、１，３－ブタンジオール等の多価アルコー

ル類；インドール、５－メチル－３－ヘプタノンオキシム、リモネンチオール、１－ｐ－メンテン－８－チオール、アントラニル酸ブチル、アントラニル酸シス－３－ヘキセニル、アントラニル酸フェニルエチル、アントラニル酸シンナミル、ジメチルスルフィド、８－メルカプトメントン等の含窒素および／または含硫化合物類；スルホコハク酸エステルやポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤類；アルキルベタイン塩等の両性界面活性剤類；ジアルキルアンモニウム塩等のカチオン界面活性剤類；ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、これらのポリオキシエチレン付加物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤類；増粘・ゲル化剤；酸化防止剤；紫外線吸収剤；色剤；防腐剤；粉体等を挙げることができる。

[0080] また、これら以外にも、上記（香料組成物・香料組成物の香味改善方法）の項に挙げた他の香料成分もまた、香粧品における他の添加剤として用いることができる。なお、上記他の添加剤は、１種単独で用いられてもよいし、２種以上の組み合わせで用いられてもよい。

[0081] 香粧品の香調も特に限定されず、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤またはそれを含有する香料組成物によって香気を付与可能な任意の香調であってよいが、例えば、シトラス調、フローラル調、フゼア調、フルーティ調、グリーン調、ウッディ調、モス調、トロピカルフラワー調、スズラン調、オリエンタル調、シプレ調などに好適に使用することができる。より具体的には、レモン、オレンジ、グレープフルーツ、ライム、ユズ、カボス、ローズ、ゼラニウム、ジャスミン、スズラン、ヒヤシンス、ライラック、プルメリア、パイナップル、マンゴー、ピーチなどが例示できるが、これらに限定されない。例えば、フローラル調、スズラン調、シトラス調、フゼア調、ウッディ調の香りを呈する香粧品に好ましく使用することができ、特にフローラル調、スズラン調の香りを呈する香粧品に好ましく使用できる。

[0082] 本発明において、香粧品中の濃度は、これら製品の香気や所望の効果の程

度などに応じて任意に決定できる。

[0083] 例えば、香粧品の全体質量に対して、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤の濃度として例えば１０ｐｐｂ～１０％、好ましくは１ｐｐｍ～５％、より好ましくは１００ｐｐｍ（０．０１％）～３％、特に好ましくは０．０５％～２％の範囲内が挙げられる。より具体的には、下限値を１０ｐｐｂ、１００ｐｐｂ、１ｐｐｍ、５ｐｐｍ、１０ｐｐｍ、１００ｐｐｍ、０．０５％、０．１％、１％、５％のいずれか、上限値を１０％、５％、４％、３％、２％、１％、０．１％、１００ｐｐｍ、１０ｐｐｍ、５ｐｐｍ、１ｐｐｍ、１００ｐｐｂのいずれかとして、これら下限値および上限値の任意の組み合わせの範囲内が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい濃度の例として、香粧品の全体質量に対して、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤の濃度として、例えば５ｐｐｍ～４％、または５ｐｐｍ～２％が挙げられ、香粧品の香気特性に応じて選択することができるが、これらに限定されない。なお、香粧品の種類や香気にも依存するが、香粧品中の式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤の濃度が１０ｐｐｂ以上であると、高い配合効果が感じられ、１０％以下であると、配合対象の香粧品に当該香味付与剤由来の香気が過剰に付与されることを抑制できる。しかしながら、香粧品の香気などによっては前記下限を下回る濃度または前記上限を上回る濃度で配合してもよい。

[0084] 上記のように香粧品に式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤またはそれを含有する香料組成物を配合することで、例えば、香粧品の香りの残香性、持続性および／または拡散性の向上、スズラン調、フローラル調、および／またはシトラス調の香気の付与、フレッシュなみずみずしさ、グリーン感、天然感、透明感、ボリューム感などの付与、香粧品材料そのものの異臭のマスキングなどの効果のうち少なくとも１つを含む賦香効果を得ることができる。

[0085] 消費財としての飲食品の例としては、これらに限定されないが、例として

、レモン、オレンジ、グレープフルーツ、ライム、マンダリン、みかん、カボス、スダチ、ハッサク、イヨカン、ユズ、シークワーサー、金柑などの各種柑橘風味；ストロベリー、ブルーベリー、ラズベリー、アップル、チェリー、プラム、アプリコット、ピーチ、パイナップル、バナナ、メロン、マンゴー、パパイヤ、キウイ、ペアー、グレープ、マスカット、巨峰などの各種フルーツ風味；ミルク、ヨーグルト、バターなどの乳風味；バニラ風味；緑茶、紅茶、ウーロン茶、ハーブティーなどの各種茶風味；コーヒー風味；コーラ風味；カカオ風味；ココア風味；スペアミント、ペパーミントなどの各種ミント風味；シナモン、カモミール、カルダモン、キャラウェイ、クミン、クローブ、コショウ、コリアンダー、サンショウ、シソ、ショウガ、スターアニス、タイム、トウガラシ、ナツメグ、バジル、マジョラム、ローズマリー、ローレル、ガーリック、ワサビなどの各種スパイスまたはハーブ風味；アーモンド、カシューナッツ、クルミなどの各種ナッツ風味；ワイン、ブランデー、ウイスキー、ラム、ジン、リキュール、日本酒、焼酎、ビールなどの各種酒類風味；タマネギ、セロリ、ニンジン、トマト、キュウリなどの野菜風味；鶏肉、鴨肉、豚肉、牛肉、羊肉、馬肉などの各種畜肉風味；マグロなどの赤身魚、サバ、タイ、サケ、アジなどの白身魚、アユ、マス、コイなどの淡水魚、サザエ、ハマグリ、アサリ、シジミなどの貝類、エビ、カニなどの各種甲殻類、ワカメ、昆布などの各種海藻類、などの各種魚介や海藻風味；米、大麦、小麦、麦芽などの麦類などの各種穀物風味；牛脂、鶏油、ラードなどの畜肉の油脂や各種魚類の油などの各種油脂風味；などの風味の１以上を有する飲食品が挙げられる。特に柑橘風味、紅茶、マスカット風味の飲食品に好適に使用できる。なお、飲食品の風味は、上記風味の１種類のみを感じさせる飲食品でもよく、２種類以上の風味を感じさせる飲食品でもよく、その複数種類の風味が同類であっても異類であってもよく、例えば、前者の例としてフルーツ風味のうちバナナ、ピーチおよびアップル風味など複数のフルーツ風味を感じさせる（いわゆるミックスフルーツ風味）が挙げられ、後者の例として、レモンなどの柑橘風味および乳風味を感じさせるも

の（シトラス風味の乳酸菌飲料など）や、ミント風味や柑橘風味およびコーラ風味を感じさせるもの（ミントまたはレモンフレーバーのコーラ飲料など）が挙げられる。

[0086] より具体的な飲食品例としては、せんべい、あられ、おこし、餅類、饅頭、ういろう、あん類、羊かん、水羊かん、錦玉、ゼリー、カステラ、飴玉、ビスケット、クラッカー、ポテトチップス、クッキー、パイ、プリン、バタークリーム、カスタードクリーム、シュークリーム、ワッフル、スポンジケーキ、ドーナツ、チョコレート、チューインガム、キャラメル、キャンディー、ピーナッツペーストなどのペースト類、などの菓子類；パン、うどん、ラーメン、中華麺、すし、五目飯、チャーハン、ピラフ、餃子の皮、シューマイの皮、お好み焼き、たこ焼き、などのパン類、麺類、ご飯類；糠漬け、梅干、福神漬け、べったら漬け、千枚漬け、らっきょう、味噌漬け、たくあん漬け、および、それらの漬物の素、などの漬物類；サバ、イワシ、サンマ、サケ、マグロ、カツオ、クジラ、カレイ、イカナゴ、アユなどの魚類、スルメイカ、ヤリイカ、紋甲イカ、ホタルイカなどのイカ類、マダコ、イイダコなどのタコ類、クルマエビ、ボタンエビ、イセエビ、ブラックタイガーなどのエビ類、タラバガニ、ズワイガニ、ワタリガニ、ケガニなどのカニ類、アサリ、ハマグリ、ホタテ、カキ、ムール貝などの貝類、などの魚介類；缶詰、煮魚、佃煮、すり身、水産練り製品（ちくわ、蒲鉾、あげ蒲鉾、カニ足蒲鉾など）、フライ、天ぷら、などの魚介類の加工飲食物類；鶏肉、豚肉、牛肉、羊肉、馬肉などの畜肉類；カレー、シチュー、ビーフシチュー、ハヤシライスソース、ミートソース、マーボ豆腐、ハンバーグ、餃子、釜飯の素、スープ類（コーンスープ、トマトスープ、コンソメスープなど）、肉団子、角煮、畜肉缶詰などの畜肉を用いた加工飲食物類；卓上塩、調味塩、醤油、粉末醤油、味噌、粉末味噌、もろみ、ひしお、ふりかけ、お茶漬けの素、マーガリン、マヨネーズ、ドレッシング、食酢、三杯酢、粉末すし酢、中華の素、天つゆ、めんつゆ（昆布だしまたは鰹だしなど）、ソース（中濃ソース、トマトソースなど）、ケチャップ、焼肉のタレ、カレールー、シチュー

の素、スープの素、だしの素（昆布だしまたは鰹だしなど）、複合調味料、本みりん、新みりん（煮切りみりん）、唐揚げ粉・たこ焼き粉などのミックス粉、などの調味料類、これらの調味料類が添加された動物性または植物性だし風味飲食品；チーズ、ヨーグルト、バターなどの乳製品；ビール酵母、パン酵母などの各種酵母、乳酸菌など各種微生物発酵品；野菜の煮物、筑前煮、おでん、鍋物などの煮物類；持ち帰り弁当の具や惣菜類；リンゴ、ぶどう、柑橘類（グレープフルーツ、オレンジ、レモンなど）などの果物の果汁飲料や果汁入り清涼飲料、果物の果肉飲料や果粒入り果実飲料；トマト、ピーマン、セロリ、ウリ、ニガウリ、ニンジン、ジャガイモ、アスパラガス、ワラビ、ゼンマイなどの野菜や、これら野菜類を含む野菜系飲料、野菜スープなどの野菜含有飲食品；コーヒー、ココア、緑茶、紅茶、烏龍茶、清涼飲料、コーラ飲料、炭酸飲料（柑橘香味など各種香味のサイダーなど）、乳酸菌飲料などの嗜好飲料品；生薬やハーブを含む飲料；コーラ飲料、果汁飲料、乳飲料、ノンアルコールビールやいわゆる「第三のビール」などを含むビールテイスト飲料、スポーツドリンク、ハチミツ飲料、ビタミン補給飲料、ミネラル補給飲料、栄養ドリンク、滋養ドリンク、乳酸菌飲料などの機能性飲料；各種酒類（ビール風味、梅酒風味、チューハイ風味など）風味のアルコールテースト飲料などのノンアルコール嗜好飲料類；ワイン、焼酎、泡盛、清酒、ビール、チューハイ、カクテルドリンク、発泡酒、果実酒、薬味酒、いわゆる「第三のビール」などのその他醸造酒（発泡性）またはリキュール（発泡性）など、まあはこれらを含むアルコール飲料類；などを挙げることができる。

[0087] 本発明において、飲食品中の式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤の濃度は、飲食品の香味や所望の効果の程度などに応じて任意に決定できる。

[0088] 当該濃度の例として、飲食品の全体質量に対して、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤の濃度として例えば１０ｐｐｔ～１０ｐｐｍ、より好ましくは１００ｐｐｔ～１０ｐｐｍの範囲内が挙げられ

る。より具体的には、下限値を１ｐｐｔ、１０ｐｐｔ、１００ｐｐｔ、１ｐｐｂ、１０ｐｐｂ、１００ｐｐｂ、１ｐｐｍのいずれか、上限値を１０ｐｐｍ、１ｐｐｍ、１００ｐｐｂ、１０ｐｐｂ、１ｐｐｂ、１００ｐｐｔのいずれかとして、これら下限値および上限値の任意の組み合わせの範囲内が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい濃度の例として、飲食品の全体質量に対して、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤の濃度として例えば１００ｐｐｔ～１ｐｐｍまたは１ｐｐｂ～１００ｐｐｂが挙げられ、飲食品の風味特性に応じて選択することができるが、これらに限定されない。なお、飲食品の種類や香味にも依存するが、飲食品中の式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤の濃度が１０ｐｐｔ以上であると、高い配合効果が感じられ、１０ｐｐｍ以下であると、式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤そのものの香気が突出して配合対象の飲食品の香味に好ましくない変質を与えることを抑制することができる。しかしながら、飲食品の香味などによっては前記下限を下回る濃度または前記上限を上回る濃度で配合してもよい。

[0089] 上記のように飲食品に式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物からなる香味付与剤またはそれを含有する香料組成物を配合することで、例えば、飲食品の香味増強、果皮感などの苦み付与、果皮ワックスのような油脂感付与、ボリューム感付与、柑橘感付与などの少なくとも１つを含む賦香効果を得ることができる。

実施例

[0090] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。

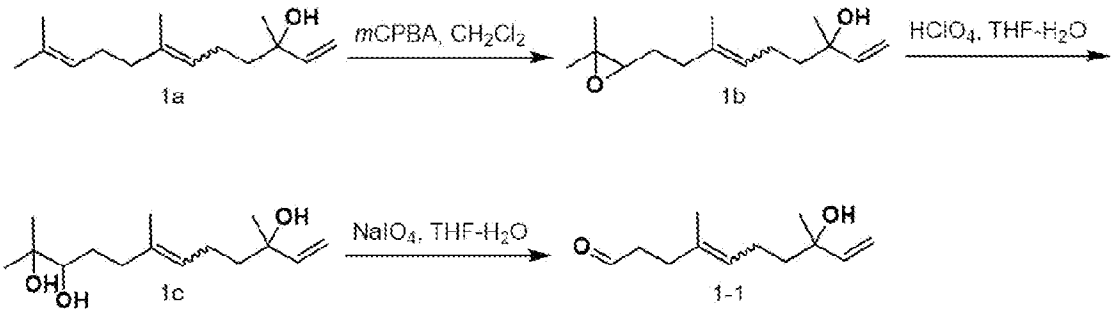
[0091] ［実施例１］式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の合成

式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の例として、式１－１～１－７で表されるヒドロキシアルデヒド化合物を以下（１）～（７）の手順に従って合成した。そのうち、（３）～（７）で合成した式１－３～１－７で表されるヒドロキシアルデヒド化合物は、式１’で表されるヒドロキシアルデ

ヒド化合物でもある。

[0092] （１）式１－１の化合物（８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４，９－デカジエナール）の合成

[0093] [化12]



[0094] （ｉ）化合物１ｂの合成

化合物１ａ（Ｅ体とＺ体との混合物）２．２２ｇ（９．９８ｍｍｏｌ）をジクロロメタン（７０ｍＬ）に溶かし、０℃に冷却し、冷却した溶液にメタクロロ過安息香酸（ｍＣＰＢＡ）（７０％）２．９６ｇ（１２．０ｍｍｏｌ）を２．５時間かけて少しずつ加え、さらに０℃で１時間撹拌した。次いで、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えて過剰の酸化剤を分解し、エーテル（１５０ｍＬ）を加えた後、有機層を分離した。有機層を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、無色の油状物質２．５１ｇを得た。これをシリカゲルカラム（３３ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　３６ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝５：１）で精製し、最初に無色油状の原料化合物１ａを０．４１ｇ（１．８ｍｍｏｌ）回収し、次いで無色油状の化合物１ｂを１．４３ｇ（６．００ｍｍｏｌ）得た。

[0095] （ｉｉ）化合物１ｃの合成

０．７０ｇの化合物１ｂ（２．９４ｍｍｏｌ）をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）と水との混合液（ＴＨＦ：水＝１：１）（１５．５ｍＬ）に懸濁し、３％過塩素酸水溶液１．７ｍＬ（ｃａ．０．５１ｍｍｏｌ）を加え、室温で３時間撹拌した。得られた反応液に飽和食塩水およびエーテルを加えた後、有機層を分離した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で

順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、無色の油状物質０．７３ｇを得た。これをシリカゲルカラム（３３ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　１０ｃｍ　Ｌ，　トルエン：アセトン＝５：１）で精製し、無色油状の化合物１ｃを０．４１ｇ（１．６ｍｍｏｌ）得た。

[0096] （ｉｉｉ）式１－１の化合物の合成

０．３６ｇの化合物１ｃ（１．４ｍｍｏｌ）をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）と水との混合液（ＴＨＦ：水＝１：１）（１５ｍＬ）に溶かし、得られた溶液に過ヨウ素酸ナトリウム０．３７ｇ（１．７ｍｍｏｌ）を２時間かけて少しずつ加え、さらに室温で４時間撹拌した。得られた反応液に塩化ナトリウム、水およびエーテルを加え、有機層を分離した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、無色の油状物質０．２７ｇを得た。これをシリカゲルカラム（３３ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　５．５ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝１０：１）で精製し、無色油状の式１－１の化合物を０．２５ｇ（１．３ｍｍｏｌ）得た。これはＥ体とＺ体との混合物であった（４Ｅ：４Ｚ＝約１：１）。異性体比はガスクロマトグラフィ（ＧＣ）によって分離を行って算出した。ＧＣ条件を以下に記載する；

ＧＣ装置：ＧＣ－２０２５（株式会社島津製作所製）

カラム：ＴＣ－１、０．５３ｍｍ　Ｉ．Ｄ．×３０ｍ　Ｌ，ｄｆ　１．５０μｍ（ＧＬ　Ｓｃｉｅｎｃｅｓ　Ｉｎｃ．製）

検出器：水素炎イオン化検出器（ＦＩＤ）

インジェクション温度：３００℃

ディテクター温度：３００℃

昇温条件：１００℃→３００℃（毎分２０℃昇温）

線速度：６０．０ｃｍ／Ｓ

ＧＣの保持時間を測定し、それぞれのピーク面積の比を求め、異性体比とした。以降の実施例でも、異性体混合物の異性体比の測定は上記ＧＣ条件によって行った。

[0097] 得られた式１－１の化合物の物性は以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ （４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）ｐｐｍ：１．２５（ｓ，３Ｈ，Ｃ８－ＣＨ$_3$），１．５～１．６（ｍ，２Ｈ，７－Ｈ$_2$），１．５８（ｂｒ．ｓ，Ｅ－Ｃ４－ＣＨ$_3$）／１．６５（ｂｒ．ｓ，Ｚ－Ｃ４－ＣＨ$_3$）（３Ｈ），１．９３～２．０８（ｍ，２Ｈ，６－Ｈ$_2$），２．２８（ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，Ｅ－３－Ｈ$_2$）／２．３２（ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，Ｚ－３－Ｈ$_2$）（２Ｈ），２．４５～２．５０（ｍ，２Ｈ，２－Ｈ$_2$），５．０３（ｂｒ．ｄ，Ｊ＝１０．４Ｈｚ，１Ｈ，１０－ｃｉｓ－Ｈ），５．１３（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，１Ｈ，５－Ｈ），５．１８（ｂｒ．ｄ，Ｊ＝１７．２Ｈｚ，１Ｈ，１０－ｔｒａｎｓ－Ｈ），５．８８（ｄｄ，Ｊ＝１０．４，１７．２Ｈｚ，１Ｈ，９－Ｈ），９．７２（ｔ，Ｊ＝１．８Ｈｚ）／９．７４（ｔ，Ｊ＝１．８Ｈｚ）（１Ｈ，Ｅ／Ｚ－ＣＨＯ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ （１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）ｐｐｍ：１６．０６（Ｅ－Ｃ４－ＣＨ$_3$），２２．４７／２２．６２（Ｅ／Ｚ－Ｃ６），２３．０３（Ｚ－Ｃ４－ＣＨ$_3$），２４．２１（Ｚ－Ｃ３），２７．８６／２７．９１（Ｅ／Ｚ－Ｃ８－ＣＨ$_3$），３１．７４（Ｅ－Ｃ３），４１．８６／４２．０４／４２．０８／４２．１５（Ｅ／Ｚ－Ｃ２，Ｅ／Ｚ－Ｃ７），７３．２５／７３．３１（Ｅ／Ｚ－Ｃ８），１１１．７４／１１１．８２（Ｅ／Ｚ－Ｃ１０），１２５．３３（Ｅ－Ｃ５），１２６．４６（Ｚ－Ｃ５），１３３．１８（Ｚ－Ｃ４），１３３．３２（Ｅ－Ｃ４），１４４．８６／１４４．８９（Ｅ／Ｚ－Ｃ９），２０２．３０（Ｚ－Ｃ１），２０２．６１（Ｅ－Ｃ１）

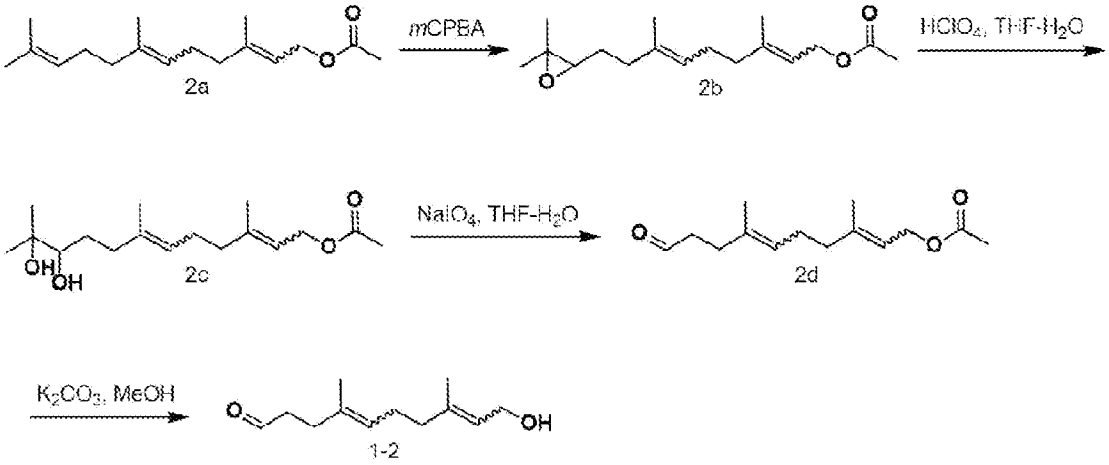
ＩＲ （ｎｅａｔ）ｃｍ$^{-1}$：３７００～３１１０（ｂｒ），２９７０，２９３０，２８７２，１７２０，１４５２，１４１２，１３７４，１１１０，９９６，９２０

得られた式１－１の化合物（異性体混合物）の香りは、軽やかで柔らかい印象のある、スズラン様、ローズ様、グリーン、フローラル、フルーティな香気であった。

[0098] （２）式１－２の化合物（１０－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４，８

－デカジエナール）の合成

[0099] [化13]



[0100] （ｉ）化合物２ｂの合成

化合物２ａ（Ｅ体とＺ体との混合物）２．６４ｇ（９．９８ｍｍｏｌ）をジクロロメタン（７０ｍＬ）に溶かし、０℃に冷却し、冷却した溶液にメタクロロ過安息香酸（ｍＣＰＢＡ）（７０％）２．９６ｇ（１２．０ｍｍｏｌ）を２時間かけて少しずつ加え、さらに０℃で１．５時間撹拌した。次いで、その溶液に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えて過剰の酸化剤を分解し、エーテル（１８０ｍＬ）を加えた後、有機層を分離した。有機層を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、無色の油状物質２．９２ｇを得た。これをシリカゲルカラム（３３ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　３５ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝１５：１～１：１）で精製し、ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝１５：１で無色油状の原料の酢酸ファルネシル（化合物２ａ）０．２０ｇ（０．７６ｍｍｏｌ）を回収し、ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝１０：１で無色油状の化合物２ｂ（１０，１１－エポキシ体）と化合物２ｂの位置異性体（６，７－エポキシ体）との混合物（約３：１）１．５８ｇ（５．６３ｍｍｏｌ）を溶出した。

[0101] （ｉｉ）化合物２ｃの合成

化合物２ｂ（１０，１１－エポキシ体）と化合物２ｂとの位置異性体（６

，７－エポキシ体）の混合物（約３：１）１．５７ｇ（５．６０ｍｍｏｌ）をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）と水との混合液（ＴＨＦ：水＝１：１）（２９．５ｍＬ）に懸濁し、３％過塩素酸水溶液３．２ｍＬ（ｃａ．０．９６ｍｍｏｌ）を加え、室温で３．５時間撹拌した。攪拌後の液のエーテル抽出を行い、エーテル抽出で得た有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、無色の油状物質１．６５ｇを得た。これをシリカゲルカラム（３３ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　２２ｃｍ　Ｌ，トルエン：アセトン＝１０：１～９：１）で精製し、トルエン：アセトン＝１０：１で無色油状物質である原料の混合物０．１７ｇ（０．６１ｍｍｏｌ）を回収し、続いて無色油状物質である６，７－ジヒドロキシ体０．３３ｇ（１．１ｍｍｏｌ）を溶出し、さらに１０：１～９：１で無色油状の化合物２ｃ（１０，１１－ジヒドロキシ体）１．０４ｇ（３．４９ｍｍｏｌ）を溶出した。

[0102] （ｉｉｉ）化合物２ｄの合成

１．００ｇの化合物２ｃ（３．３５ｍｍｏｌ）をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）と水との混合液（ＴＨＦ：水＝１：１）（３０ｍＬ）に溶かし、過ヨウ素酸ナトリウム０．８６ｇ（４．０ｍｍｏｌ）を２時間かけて少しずつ加え、さらに室温で４時間撹拌した。次いで、反応液に水およびエーテルを加えて沈殿物を溶解後、有機層を分離した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、無色油状物質０．８１ｇを得た。これをシリカゲルカラム（３３ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　１０ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン－酢酸エチル＝２０：１～５：１）で精製し、ｎ－ヘキサン－酢酸エチル＝２０：１で無色油状の化合物２ｄを０．６１ｇ（２．６ｍｍｏｌ）溶出した。

[0103] （ｉｖ）式１－２の化合物の合成

０．５８ｇの化合物２ｄ（２．４ｍｍｏｌ）をメタノール（５０ｍＬ）に溶かし、炭酸カリウム１．０１ｇ（７．３ｍｍｏｌ）を加え、室温で１時間撹拌した。次いで、反応液に水（３０ｍＬ）および食塩を加え、エバポレー

ターでメタノールを溜去し、酢酸エチルで２回抽出した。抽出で得た有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、無色シロップ様物質０．４９ｇを得た。これをシリカゲルカラム（３３ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　８．５ｃｍ　Ｌ，トルエン：アセトン＝１５：１～５：１）で精製し、トルエン：アセトン＝１０：１で無色シロップ様の式１－２の化合物を０．４５ｇ（２．３　ｍｍｏｌ）溶出した。これは４種の異性体の混合物であった（４Ｅ，８Ｅ：４Ｅ，８Ｚ：４Ｚ，８Ｅ：４Ｚ，８Ｚ＝約１０：５：５：２）。

[0104] 得られた式１－２の化合物の物性は以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ　（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）ｐｐｍ：１．５６～１．７１（６Ｈ，Ｃ４－ＣＨ$_{3}$，Ｃ８－ＣＨ$_{3}$），２．０～２．１（ｍ，４Ｈ，６－Ｈ$_{2}$，７－Ｈ$_{2}$），２．３０（ｍ，２Ｈ，３－Ｈ$_{2}$），２．４８（ｍ，２Ｈ，２－Ｈ$_{2}$），４．０７（ｂｒ．ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ）／４．１２（ｂｒ．ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ）（２Ｈ，１０－Ｈ$_{2}$），５．０７～５．１６（ｍ，１Ｈ，５－Ｈ），５．３０～５．４５（ｍ，１Ｈ，９－Ｈ），９．６９～９．７５（ｍ，１Ｈ，ＣＨＯ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）ｐｐｍ：１６．０６／１６．１０（Ｃ４－ＣＨ$_{3}$），２３．００／２３．２８（Ｃ８－ＣＨ$_{3}$），２５．９０／２６．１２／２６．３１（Ｃ６），２４．３０／３１．６９／３１．８８（Ｃ３），３９．２０／３９．４８（Ｃ７），４２．１１／４４．２９（Ｃ２），５９．０１／５９．３４（Ｃ１０），１２３．８５／１２４．６４／１２４．９８／１２６．０４（Ｃ５，Ｃ９），１３３．２４（Ｃ４），１３８．９７（Ｃ８），２００．２６／２０３．０３（Ｃ１）

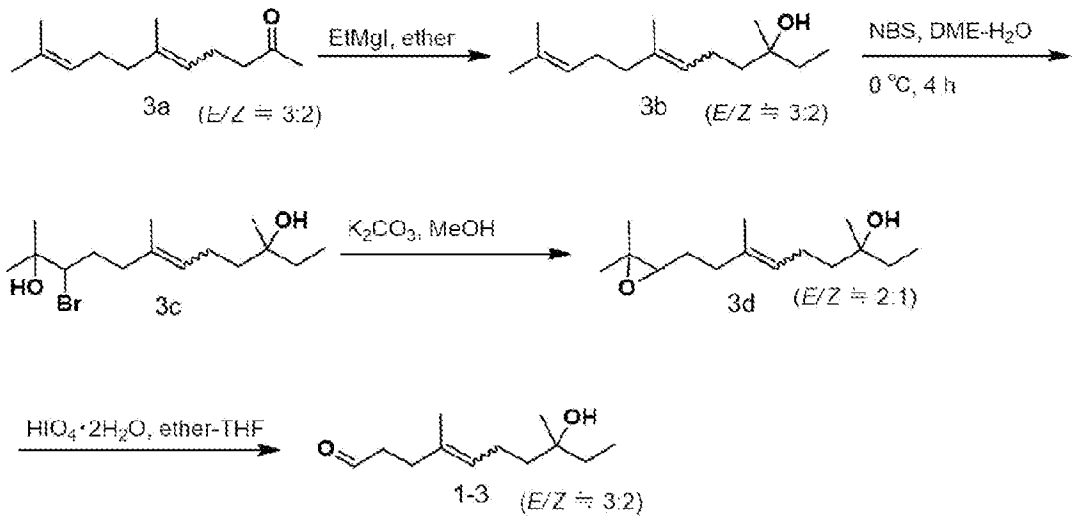
ＩＲ（ｎｅａｔ）ｃｍ$^{-1}$：３７００～３０８０（ｂｒ），２９６０，２９３０，２８５８，１７２０，１６６５，１４４５，１３８０，１１１２，１０１０

得られた式１－２の化合物（異性体混合物）の香りは、フルーティさ、甘さを感じさせつつもみずみずしい香気を含みつつ、フローラルでスズラン生

花を感じさせる香りであった。

[0105] （３）式１－３の化合物（８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４－デセナール）の合成

[0106] [化14]



[0107] （ｉ）化合物３ｂの合成

５００ｍＬ四つ口フラスコに、マグネシウム３．２５ｇ（１３４ｍｍｏｌ）、エーテル６０ｍＬおよび少量のヨウ素、ジブロモエタンを加え、窒素雰囲気下、ヨウ化エチル２０．８７ｇ（１３３．８ｍｍｏｌ）のエーテル溶液（９０ｍＬ）を少量加えドライヤーで加熱した。反応の進行を確認後、残りのエーテル溶液を、緩やかにエーテルが還流するくらいのスピードで７０分かけて滴下し、グリニャール試薬を調製した。３０分間室温で撹拌しながら冷却し、続いて化合物３ａ（Ｅ体とＺ体との混合物）２０．００ｇ（１０２．９ｍｍｏｌ）のエーテル溶液（１５～２０ｍＬ）をグリニャール試薬に４５分かけて滴下し、さらに室温で３０分撹拌した。続いて、得られた反応液を冷却した１～２ｍｏｌ／Ｌ塩酸水溶液中に注いで沈殿物を溶かし、次いでエーテル抽出を行った。エーテル層を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、５％チオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、オフホワイト油状の２２．５９ｇを得た。これをシリカゲルカラム（４６ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　４０ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝１５：１）で精製し、無色油状の化

合物３ｂを２０．０５ｇ（８９．３６ｍｍｏｌ）得た。

[0108] （ｉｉ）化合物３ｃの合成

化合物３ｂ（Ｅ／Ｚ≒３：２）（８９．０９ｍｍｏｌ）１９．９９ｇを１，２－ジメトキシエタン（９０ｍＬ）と水（６０ｍＬ）との混合溶媒に懸濁し、氷冷下、Ｎ－ブロモスクシンイミド（ＮＢＳ）１６．９７ｇ（９５．３５ｍｍｏｌ）の１，２－ジメトキシエタン（２４０ｍＬ）溶液を４０分かけて滴下し、０℃で４時間撹拌した。続いて、得られた反応液中に飽和食塩水（５００ｍＬ）を加え、エーテル（１Ｌ）抽出を行った。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、微黄色油状の化合物３ｃを３０．４２ｇ得て、これ以上精製せずに次の反応に使用した。

[0109] （ｉｉｉ）化合物３ｄの合成

３０．４２ｇの化合物３ｃをメタノール（４００ｍＬ）に溶かし、得られた溶液に炭酸カリウム３９．０３ｇ（２８２．４ｍｍｏｌ）を加え、室温で一晩（１３時間）撹拌した。続いてセライト濾過を行って固形物を除去し、メタノールでよく洗浄し、メタノールと濾液とを合わせてエバポレーターで１／２程度になるまで濃縮し、飽和食塩水（３００ｍＬ）を加えた後、エーテル（７００ｍＬ）抽出を行った。有機層を一度濾過して無色のゼラチン様のものを除去後、水、飽和炭酸水素ナトリウム溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、炭酸カリウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、無色油状物質２３．９７ｇを得た。これをシリカゲルカラム（４６ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　４２．５ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝１５：１～４：１）で精製し、ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝５：１～４：１で無色油状の化合物３ｄ（Ｅ／Ｚ≒２：１）３．７７ｇ（１５．７ｍｍｏｌ）を溶出した。

[0110] （ｉｖ）式１－３の化合物の合成

３．７７ｇの化合物３ｄ（Ｅ／Ｚ≒２：１）（１５．７ｍｍｏｌ）をエーテル（７０ｍＬ）に溶かし、その溶液を氷冷下、過ヨウ素酸二水和物（$HIO_4 \cdot 2H_2O$）４．０２ｇ（１７．６ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン（Ｔ

ＨＦ）（３６ｍＬ）溶液を４０分かけて滴下し、０℃で１時間撹拌した。続いて、反応液に水（７５ｍＬ）を加え、有機層を分離し、水層からはエーテル（３５０ｍＬ）抽出を行った。分離した有機層およびエーテル抽出で得た有機層を合わせて、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、黄色油状物質３．５０ｇを得た。これをシリカゲルカラム（４６ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　１８ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝９：１～４：１）で精製し、ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝４：１で微黄色油状物質２．１３ｇを溶出した。これを再度シリカゲルカラム（３３ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　３１ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝５：１～３：１）で精製し、オフホワイト油状の式１－３の化合物を１．９７ｇ（９．９３ｍｍｏｌ）得た。これはＥ体およびＺ体の混合物であった（４Ｅ：４Ｚ＝約３：２）。

[0111] 得られた式１－３の化合物の物性値は以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，C_6D_6）ｐｐｍ：０．８１（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，Ｅ－１０－H_3）／０．８２（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，Ｚ－１０－H_3）（３Ｈ），０．９９（ｓ，Ｅ－Ｃ８－CH_3）／０．９９（ｓ，Ｚ－Ｃ８－CH_3）（３Ｈ），１．３０～１．３７（ｍ，４Ｈ，７－H_2，９－H_2），１．４２（ｂｒ．ｓ，Ｅ－Ｃ４－CH_3）／１．４９（ｄ，Ｊ＝１．２ＨｚＺ－Ｃ４－CH_3）（３Ｈ），１．９３～２．０５（ｍ，４Ｈ，２－H_2，６－H_2），２．０４（ｔ，Ｊ＝７．４Ｈｚ，Ｅ－３－H_2）／２．１５（ｔ，Ｊ＝７．４Ｈｚ，Ｚ－３－H_2）（２Ｈ），５．０７（ｑｔ，Ｊ＝１．２，７．２Ｈｚ，Ｅ－５－Ｈ）／５．１３（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，Ｚ－５－Ｈ）（１Ｈ），９．３１（ｔ，Ｊ＝１．６Ｈｚ，Ｚ－ＣＨＯ）／９．３３（ｔ，Ｊ＝１．６Ｈｚ，Ｅ－ＣＨＯ）（１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，C_6D_6）ｐｐｍ：８．３７（Ｃ－１０），１５．８９（Ｅ－Ｃ４－CH_3），２２．６４（Ｚ－Ｃ６），２２．７９（Ｅ－Ｃ６），２３．０８（Ｚ－Ｃ４－CH_3），２４．３０（Ｚ－Ｃ３），２６．３２（Ｚ－Ｃ８－CH_3），２６．３６（Ｅ－Ｃ８－CH_3），３１．９４（

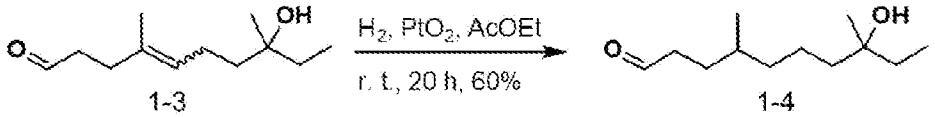
Ｅ－Ｃ３），３４．６９（Ｅ－Ｃ９），３４．７３（Ｚ－Ｃ９），４１．４４（Ｅ－Ｃ７），４１．７４（Ｚ－Ｃ７），４２．０８（Ｅ－Ｃ２），４２．１４（Ｚ－Ｃ２），７１．９７（Ｚ－Ｃ８），７１．９９（Ｅ－Ｃ８），１２５．９１（Ｅ－Ｃ５），１２７．１２（Ｚ－Ｃ５），１３３．０２（Ｚ－Ｃ４），１３３．１４（Ｅ－Ｃ４），２００．４３／２００．４８／２００．６１／２００．６４（Ｃ１）

ＩＲ（ｎｅａｔ）ｃｍ$^{-1}$：３７００～３１００（ｂｒ），２９６５，２９３５，２８８０，１７２２，１４５５，１３７２，１１３５，１０５８

得られた式１－３の化合物（異性体混合物）の香りは、フルーティさ、甘さ、グリーン、フローラル、スズラン様、パウダー様の香気を含み、上品でやわらかく、さわやかでみずみずしい香気であった。

[0112] （４）式１－４の化合物（８－ヒドロキシ－４，８－ジメチルデカナール）の合成

[0113] [化15]



1-3 1-4

[0114] 式１－３の化合物（８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４－デセナール）０．７４ｇ（３．７ｍｍｏｌ）を酢酸エチル（３０ｍＬ）に溶かし、酸化白金（ＩＶ）（PtO_2）０．１７ｇを加え、水素雰囲気下、室温で２０時間撹拌した。反応終了後、触媒を濾別し、酢酸エチルでよく洗浄した後、濾液を合わせて、エバポレーターで溶媒を溜去し、オフホワイトの油状物質０．７２ｇを得た。これをシリカゲルカラム（３３ｍｍ ｉ．ｄ． ｘ １０ｃｍ Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝５：１）で精製し、無色油状の化合物１－４を４５２ｍｇ（２．２６ｍｍｏｌ）得た。

[0115] 得られた式１－４の化合物の物性値は以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，C_6D_6）ｐｐｍ：０．６９（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，３Ｈ，Ｃ４－CH_3），０．８３（ｔ，Ｊ＝７．４Ｈｚ，３Ｈ，１０－H_3），０．９～１．０（ｍ）／１．０５～１．２（ｍ）（２Ｈ，５－H_2），

１．００（ｓ，３Ｈ，Ｃ８－CH_3），１．１～１．２（ｍ，１Ｈ，４－Ｈ），１．１～１．２（ｍ）／１．３５～１．４５（ｍ）（２Ｈ，３－H_2），１．１５～１．４（ｍ，４Ｈ，６－H_2，７－H_2），１．３４（ｑ，Ｊ＝７．４Ｈｚ，２Ｈ，９－H_2），１．８５（ｍ，２Ｈ，２－H_2），９．３４（ｔ，Ｊ＝１．８Ｈｚ，１Ｈ，ＣＨＯ）

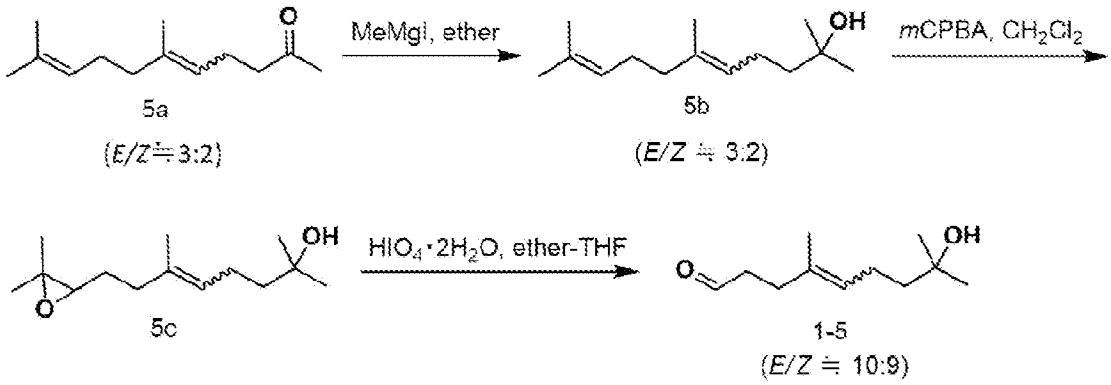
^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，C_6D_6）ｐｐｍ：８．３９（Ｃ１０），１９．３２（Ｃ４－CH_3），２１．３８（Ｃ６），２６．４３／２６．４９（Ｃ８－CH_3），２８．９６（Ｃ３），３２．４５（Ｃ４），３４．６４／３４．７２（Ｃ９），３７．５６（Ｃ５），４１．５８（Ｃ２），４１．８８（Ｃ７），７２．１１（Ｃ８），２００．９４（Ｃ１）

ＩＲ（ｎｅａｔ）ｃｍ$^{-1}$：３７００～３１３０（ｂｒ），２９６５，２９３８，２８７８，１７２２，１４６０，１３８０，１２７０，１１８５，１１５０

得られた式１－４の化合物の香りは、フローラル、樹脂様の甘い香り、軽いフルーティ、ローズ様、パウダー様、スズラン様の香りを含み、軽やかで甘い香りであった。

[0116] （５）式１－５の化合物（８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４－ノネナール）の合成

[0117] [化16]



[0118] （ｉ）化合物５ｂの合成

３００ｍＬ四つ口フラスコに、マグネシウム１．６３ｇ（６７．１ｍｍｏｌ）を加え、エーテル３０ｍＬおよび少量のヨウ素、ジブロモエタンを加え

た。窒素雰囲気下、ヨウ化メチル９．５０ｇ（６６．９ｍｍｏｌ）のエーテル溶液（４５ｍＬ）を少量加えドライヤーで加熱して反応の進行を確認後、残りの溶液を、緩やかにエーテルが還流するくらいのスピードで４５分かけて滴下し、グリニャール試薬を調製した。そのまま３０分撹拌しながら室温まで冷却し、続いて１０．０ｇの化合物５ａ（５１．５ｍｍｏｌ）のエーテル溶液（１０ｍＬ）を２０分かけてグリニャール試薬に滴下し、さらに室温で１時間撹拌した。続いて、得られた反応液を冷却した１ｍｏｌ／Ｌの塩酸水溶液中（８０ｍＬ）に注いで沈殿物を溶かした後、得られた液のエーテル抽出を行った。エーテル層を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、５％チオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、微黄色の油状物質１０．６４を得た。これをシリカゲルカラム（４８ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　３６ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝１５：１～１０：１）で精製し、無色油状の化合物５ｂを１０．２８ｇ（４８．９ｍｍｏｌ）得た。

[0119]　（ｉｉ）化合物５ｃの合成

８．４１ｇの化合物５ｂ（Ｅ／Ｚ≒３：２）（４０．０ｍｍｏｌ）をジクロロメタン（１６０ｍＬ）に溶かし、０℃に冷却し、メタクロロ過安息香酸（ｍＣＰＢＡ）（７０％）１１．８３ｇ（４８．０ｍｍｏｌ）を３時間かけて少しずつ加え、さらに０℃で１時間撹拌した。攪拌後の反応液に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液（３０ｍＬ）を加えて過剰の酸化剤を分解し、エーテル（２００ｍＬ）を加えた後、有機層を分離した。有機層を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、無色油状物質１３．２３ｇを得た。これをシリカゲルカラム（４８ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　３５ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝５：１～３：１）で精製し、無色油状の化合物５ｃを４．４７ｇ（１９．７ｍｍｏｌ）得た。

[0120]　（ｉｉｉ）式１－５の化合物の合成

２．０５ｇの化合物５ｃ（９．０６ｍｍｏｌ）をエーテル（３５ｍＬ）に

溶かし、氷冷下、過ヨウ素酸二水和物（$HIO_4 \cdot 2H_2O$）２．３１ｇ（１０．１ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（２０ｍＬ）溶液を４０分かけて滴下し（滴下に伴い無色の沈殿物が生成）、０℃で１時間撹拌した。撹拌後の反応液に水を加え、有機層を分離し、水層からはエーテル（１００～２００ｍＬ）抽出を行った。分離した有機層とエーテル抽出で得た有機層とを合わせて、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、微黄色油状物質１．６４ｇを得た。これをシリカゲルカラム（３３ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　２４ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝５：１～４：１）で精製し、無色油状の式１－５の化合物を０．７１ｇ（３．９ｍｍｏｌ）得た。これはＥ体とＺ体との混合物であった（４Ｅ／４Ｚ＝約１０：９）。

[0121] 得られた式１－５の化合物の物性値は以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，C_6D_6）ｐｐｍ：１．０６（ｓ）／１．０７（ｓ）（６Ｈ，Ｃ８－CH_3，９－H_3），１．３７（ｍ，２Ｈ，７－H_2），１．４１（ｂｒ．ｓ，Ｅ－Ｃ４－CH_3）／１．４９（ｄ，Ｊ＝０．８Ｈｚ，Ｚ－Ｃ４－CH_3）（３Ｈ），１．９３～１．９９（ｍ，２Ｈ，２－H_2），２．０～２．１（ｍ，２Ｈ，６－H_2），２．０３（ｔ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，Ｅ－３－H_2）／２．１５（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，Ｚ－３－H_2）（２Ｈ），５．０６（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝７．０Ｈｚ，Ｅ－５－Ｈ）／５．１２（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，Ｚ－５－Ｈ）（１Ｈ），９．３１（ｔ，Ｊ＝１．４Ｈｚ，Ｚ－ＣＨＯ）／９．３２（ｔ，Ｊ＝１．６Ｈｚ，Ｅ－ＣＨＯ）（１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，C_6D_6）ｐｐｍ：１５．８８（Ｅ－Ｃ４－CH_3），２３．０７（Ｚ－Ｃ６），２３．０９（Ｚ－Ｃ４－CH_3），２３．２１（Ｅ－Ｃ６），２４．２８（Ｚ－Ｃ３），２９．３７／２９．４０（Ｃ８－CH_3，Ｃ９），３１．９２（Ｅ－Ｃ３），４２．０６（Ｚ－Ｃ２），４２．１０（Ｅ－Ｃ２），４３．８１（Ｅ－Ｃ７），４４．０９（Ｚ－Ｃ７），７０．００（Ｚ－Ｃ８），７０．０５（Ｅ－Ｃ８），１２５．８６（Ｅ－Ｃ５），１２７．０８（Ｚ－Ｃ５），１３３．００（Ｚ－Ｃ４），１３３．

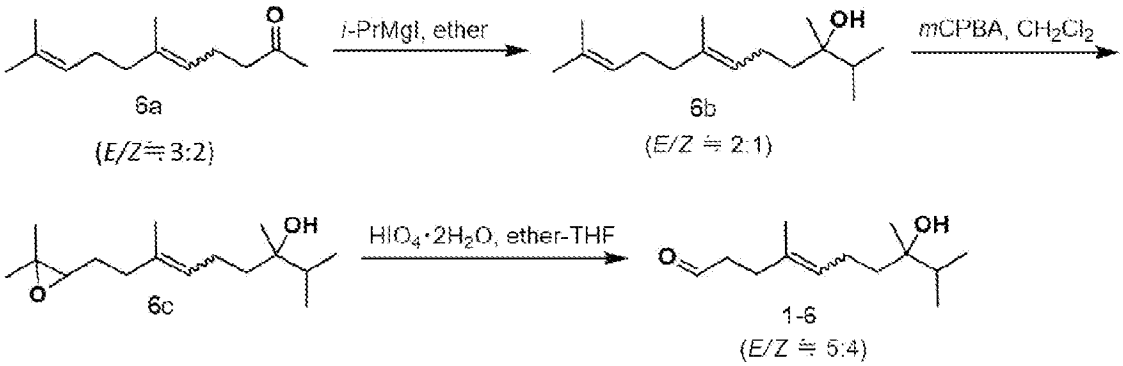
１２（Ｅ－Ｃ４），２００．７１（Ｚ－Ｃ１），２００．８２（Ｅ－Ｃ１）

ＩＲ（ｎｅａｔ）ｃｍ$^{-1}$：３７００～３１００（ｂｒ），２９７０，２９３０，２８６０，１７２０，１４４８，１３７８，１２００，１１５０，１１２２

得られた式１－５の化合物（異性体混合物）の香りは、スズラン様、酸臭、クリーミー、フローラル、ウォータリーな香りを感じさせ、また、冷感や若干の辛さのような刺激感を感じさせる香気であった。

[0122] （６）式１－６の化合物（８－ヒドロキシ－４，８，９－トリメチル－４－デセナール）の合成

[0123] [化17]



[0124] （ｉ）化合物６ｂの合成

３００ｍＬ四つ口フラスコに、マグネシウム１．６３ｇ（６７．１ｍｍｏｌ）を加え、エーテル３０ｍＬおよび少量のヨウ素、ジブロモエタンを加えた。窒素雰囲気下、ヨウ化イソプロピル（ｉ－ＰｒＩ）１１．７２ｇ（６８．９５ｍｍｏｌ）のエーテル溶液（４５ｍＬ）を少量加えドライヤーで加熱して反応の進行を確認後、残りのｉ－ＰｒＩのエーテル溶液を、緩やかにエーテルが還流するくらいのスピードで４５分かけて滴下し、グリニャール試薬を調製した。そのまま３０分撹拌しながら室温まで冷却し、続いて１０．１ｇの化合物６ａ（５２．０ｍｍｏｌ）のエーテル溶液（１０ｍＬ）を４０分かけてグリニャール試薬に滴下し、さらに室温まで冷却しながら１時間撹拌した。得られた反応液を冷却した１ｍｏｌ／Ｌ塩酸水溶液中（７０ｍＬ）に注いで沈殿物を溶かした後、得られた液のエーテル抽出（２００ｍＬ）を

行った。エーテル層を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、５％チオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、微黄色の油状物質１０．８１ｇを得た。これをシリカゲルカラム（４８ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　２８ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝１５：１）で精製し、微黄色油状の化合物６ｂを５．５４ｇ（２３．２ｍｍｏｌ）得た。

[0125] （ｉｉ）化合物６ｃの合成

５．４３ｇの化合物６ｂ（Ｅ／Ｚ≒２：１）（２２．８ｍｍｏｌ）をジクロロメタン（１００ｍＬ）に溶かし、０℃に冷却し、冷却した溶液にメタクロロ過安息香酸（ｍＣＰＢＡ）（７０％）６．７４ｇ（２７．３ｍｍｏｌ）を２時間かけて少しずつ加え、さらに０℃で１時間撹拌した。続いて、攪拌後の反応液に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えて過剰の酸化剤を分解し、エーテル（１００ｍＬ）を加えた後、有機層を分離した。有機層を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、無色の油状物質６．０７ｇを得た。これをシリカゲルカラム（４８ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　２７ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝５：１）で精製し、無色油状の化合物６ｃを２．４６ｇ（９．６７ｍｍｏｌ）得た。

[0126] （ｉｉｉ）式１－６の化合物の合成

２．４２ｇの化合物６ｃ（９．５１ｍｍｏｌ）をエーテル（４０ｍＬ）に溶かし、氷冷下、過ヨウ素酸二水和物（$HIO_4 \cdot 2H_2O$）２．８０ｇ（１０．１ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（２４ｍＬ）溶液を１時間かけて滴下し（滴下に伴い無色の沈殿物が生成）、０℃で１時間撹拌した。次いで、得られた反応液に氷水を加え、有機層を分離し、水層からはエーテル（１００ｍＬ）抽出を行った。分離した有機層とエーテル抽出で得た有機層とを合わせて、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、微黄色油状物質２．２４ｇを得た。これをシリカゲルカラム（３３ｍｍ　ｉ

．ｄ．　ｘ　３２．５ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝５：１）で精製し、微黄色油状の式１－６の化合物０．６７ｇ（３．２ｍｍｏｌ）を得た。これはＥ体とＺ体との混合物であった（４Ｅ／４Ｚ＝約５：４）。

[0127] 得られた式１－６の化合物の物性値は以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，C_6D_6）ｐｐｍ：０．８０（ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ）／０．８０（ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ）／０．８７（ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ）／０．８７（ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ）（６Ｈ，Ｃ９－CH_3，１０－H_3），０．９３（ｓ，Ｅ－Ｃ８－CH_3）／０．９４（ｓ，Ｚ－Ｃ８－CH_3）（３Ｈ），１．３～１．４（ｍ，２Ｈ，７－H_2），１．４３（ｂｒ．ｓ，Ｅ－Ｃ４－CH_3）／１．５０（ｄ，Ｊ＝１．２ＨｚＺ－Ｃ４－CH_3）（３Ｈ），１．５～１．７（ｍ，１Ｈ，９－Ｈ），１．９～２．０５（ｍ，２Ｈ，２－H_2），１．９５～２．１（ｍ，２Ｈ，６－H_2），２．０４（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝７．０Ｈｚ，Ｅ－３－H_2）／２．１６（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝７．０Ｈｚ，Ｚ－３－H_2）（２Ｈ），５．０７（ｑｔ，Ｊ＝１．２，７．２Ｈｚ，Ｅ－５－Ｈ）／５．１３（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，Ｚ－５－Ｈ）（１Ｈ），９．３１（ｔ，Ｊ＝１．６Ｈｚ，Ｚ－ＣＨＯ）／９．３２（ｔ，Ｊ＝１．６Ｈｚ，Ｅ－ＣＨＯ）（１Ｈ）

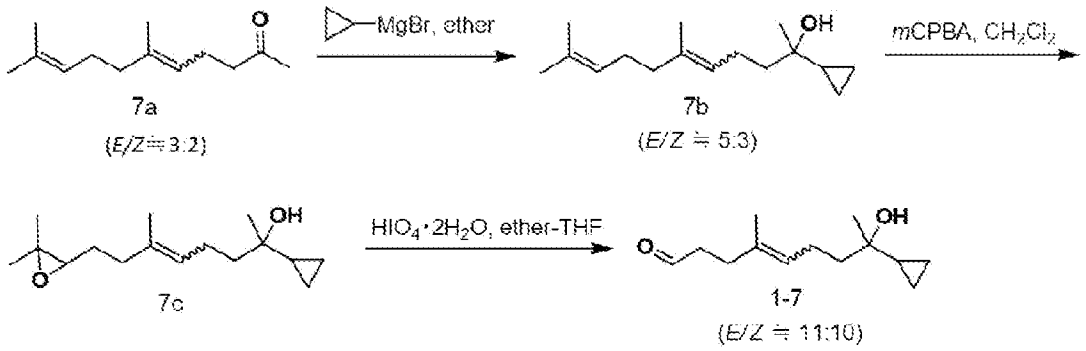
^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，C_6D_6）ｐｐｍ：１５．９２（Ｅ－Ｃ４－CH_3），１７．１１／１７．６７（Ｃ９－CH_3，Ｃ１０），２２．２４（Ｚ－Ｃ６），２２．３８（Ｅ－Ｃ６），２３．０２（Ｚ－Ｃ４－CH_3），２３．１０（Ｃ８－CH_3），２４．３０（Ｚ－Ｃ３），３１．９４（Ｅ－Ｃ３），３７．１８（Ｅ－Ｃ９），３７．２６（Ｚ－Ｃ９），３９．７４（Ｅ－Ｃ７），４０．００（Ｚ－Ｃ７），４２．０８（Ｅ－Ｃ２），４２．１４（Ｚ－Ｃ２），７３．９５（Ｃ８），１２６．００（Ｅ－Ｃ５），１２７．２３（Ｚ－Ｃ５），１３３．０１（Ｚ－Ｃ４），１３３．１６（Ｅ－Ｃ４），２００．５３／２００．６６（Ｃ１）

ＩＲ（ｎｅａｔ）ｃｍ$^{-1}$：＝３７００～３１３０（ｂｒ），２９６５，２９３９，２８７８，１７２２，１４５０，１３８２，１０９０

得られた式１－６の化合物（異性体混合物）の香気は、スズラン様、パウダー様、若干の酸臭、フローラル、リリアール（３－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－２－メチルプロパナール）様、キュウリ様、アルコール様、ウッディ、グリーン、オゾン様の香りを含み、みずみずしさ、冷感、刺激感（辛さを想起させる）を感じさせる香気であった。

[0128] （７）式１－７の化合物（８－シクロプロピル－８－ヒドロキシ－４－メチル－４－ノネナール）の合成

[0129] [化18]



[0130] （ｉ）化合物７ｂの合成

３００ｍＬ四つ口フラスコに、マグネシウム１．６３ｇ（６７．１ｍｍｏｌ）を加え、エーテル３０ｍＬおよび少量のヨウ素、ジブロモエタンを加えた。そこに、窒素雰囲気下、ブロモシクロプロパン８．０９ｇ（６６．９ｍｍｏｌ）のエーテル溶液（４５ｍＬ）を少量加えドライヤーで加熱して反応の進行を確認後、残りのブロモシクロプロパンのエーテル溶液を、緩やかにエーテルが還流するくらいのスピードで４５分かけて滴下し、グリニャール試薬を調製した。そのまま３０分撹拌しながら室温まで冷却し、続いて１０．００ｇの化合物７ａ（５１．５ｍｍｏｌ）のエーテル溶液（１０ｍＬ）を４０分かけてグリニャール試薬に滴下し、さらに室温まで冷却しながら３０分撹拌した。得られた反応液を冷却した２ｍｏｌ／Ｌ塩酸水溶液中に注いで沈殿物を溶かした後、得られた液のエーテル抽出（１５０ｍＬ）を行った。エーテル層を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、黄色の

油状物質１１．６６ｇを得た。これをシリカゲルカラム（４８ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　３２ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝１５：１）で精製し、微黄色油状の化合物７ｂを８．３１ｇ（３５．２ｍｍｏｌ）得た。

[0131] （ｉｉ）化合物７ｃの合成

８．２９ｇの化合物７ｂ（Ｅ／Ｚ≒５：３）（３５．１ｍｍｏｌ）をジクロロメタン（１５０ｍＬ）に溶かし、０℃に冷却し、メタクロロ過安息香酸（ｍＣＰＢＡ）（６５％）１１．１７ｇ（４２．１ｍｍｏｌ）を２．５時間かけて少しずつ加え、さらに０℃で１時間撹拌した。攪拌後の反応液に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えて過剰の酸化剤を分解し、エーテル（１５０ｍＬ）を加えた後、有機層を分離した。有機層を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、無色油状物質９．９０ｇを得た。これをシリカゲルカラム（４８ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　４１ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝５：１）で精製し、無色油状の化合物７ｃを４．３９ｇ（１７．４ｍｍｏｌ）得た。

[0132] （ｉｉｉ）式１－７の化合物の合成

４．３２ｇの化合物７ｃ（１７．１ｍｍｏｌ）をエーテル（７４ｍＬ）に溶かし、氷冷下、過ヨウ素酸二水和物（$HIO_4 \cdot 2H_2O$）４．５２ｇ（１９．８ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（４０ｍＬ）溶液を１時間かけて滴下し、０℃で１時間撹拌した。攪拌後の反応液に氷水を加え、有機層を分離し、水層からはエーテル（２００ｍＬ）抽出を行った。分離した有機層とエーテル抽出で得た有機層とを合わせて、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を溜去し、オフホワイトの油状物質４．０２ｇを得た。これをシリカゲルカラム（４８ｍｍ　ｉ．ｄ．　ｘ　２３ｃｍ　Ｌ，ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝５：１）で精製し、微黄色油状の式１－７の化合物１．２４　ｇ　（５．９０　ｍｍｏｌ）を得た。これはＥ体とＺ体との混合物であった（４Ｅ／４Ｚ＝約１１：１０）。

[0133] 得られた式１－７の化合物の物性値は以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，C_6D_6）ｐｐｍ：０．２１～０．２５（ｍ，２Ｈ）／０．２９～０．３５（ｍ，１Ｈ）／０．３９～０．４７（ｍ，１Ｈ）（２ｘｃｙｃｌｏｐｒｏｐｙｌ－CH_2），０．６２～０．７０（ｍ，１Ｈ，ｃｙｃｌｏｐｒｏｐｙｌ－ＣＨ），１．０２（ｓ，Ｅ－９－H_3）／１．０３（ｓ，Ｚ－９－H_3）（３Ｈ），１．４４（ｂｒ．ｓ，Ｅ－Ｃ４－CH_3）／１．５０（ｂｒ．ｓ，Ｚ－Ｃ４－CH_3）（３Ｈ），１．４～１．５５（ｍ，２Ｈ，７－H_2），１．９～２．０（ｍ，２Ｈ，２－H_2），２．０４（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝７．０Ｈｚ，Ｅ－３－H_2）／２．１５（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，Ｚ－３－H_2）（２Ｈ），２．０５～２．２（ｍ，２Ｈ，６－H_2），５．０９（ｑｔ，Ｊ＝１．２，７．２Ｈｚ，Ｅ－５－Ｈ）／５．１６（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，Ｚ－５－Ｈ）（１Ｈ），９．３１（ｔ，Ｊ＝１．６Ｈｚ，Ｚ－ＣＨＯ）／９．３２（ｔ，Ｊ＝１．６Ｈｚ，Ｅ－ＣＨＯ）（１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，C_6D_6）ｐｐｍ：０．３８／０．７５（２ｘｃｙｃｌｏｐｒｏｐｙｌ－CH_2），１５．９２（Ｅ－Ｃ４－CH_3），２１．２４／２１．３１ｃｙｃｌｏｐｒｏｐｙｌ－ＣＨ），２２．８２（Ｚ－Ｃ６），２２．９７（Ｅ－Ｃ６），２３．１１（Ｚ－Ｃ４－CH_3），２４．２９（Ｚ－Ｃ３），２６．７５（Ｚ－Ｃ９），２６．７９（Ｅ－Ｃ９），３１．９３（Ｅ－Ｃ３），４２．０７（Ｅ－Ｃ２），４２．１４（Ｚ－Ｃ２），４３．３７（Ｅ－Ｃ７），４３．６３（Ｚ－Ｃ７），７０．０３／７０．０６（Ｃ８），１２６．０２（Ｅ－Ｃ５），１２７．２１（Ｚ－Ｃ５），１３３．０２（Ｚ－Ｃ４），１３３．１５（Ｅ－Ｃ４），２００．７４／２００．８８（Ｃ１）

ＩＲ（ｎｅａｔ）cm^{-1}：３７００～３１４０（ｂｒ），３０００，２９７０，２９２５，２８５５，１７２０，１４５０，１３８５，１３７４，１１１０，１０５０，１０２０

得られた式１－７の化合物（異性体混合物）の香気は、フローラル、若干の酸臭、ナルシンス（Ｎａｒｃｉｎｔｈ，ジメチルベンジルカルビノール）

様のグリーンなリナロール様、ロザリーナ（ラベンダーティーツリーとも呼ばれる）様、スズラン様、グリーン、ウッディ、アルデヒド様の香りを含み、爽やかな残香を感じさせるものであった。

[0134] ［実施例２］Ｅ体とＺ体との分離および各香気

実施例１（１）～（３）、（５）～（７）で得られた化合物はＥ体とＺ体との混合物であったので、これらの混合物について、下記の高速液体クロマトグラフィ（ＨＰＬＣ）条件でＥ体およびＺ体の分離を行った；

カラム：Ｉｎｅｒｔｓｉｌ　ｄｉｏｌ（２５０ｍｍＬ．×４．６ｍｍｌ．Ｄ．，５μｍ）

移動相：ヘキサン／エタノール＝９５／５

流量：１ｍＬ／ｍｉｎ

検出：ＵＶ２０５ｎｍ

その結果と得られた各異性体の香気は以下の通りであった。

[0135] （式１－１の化合物）

実施例１（１）で得た式１－１の８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４，９－デカジエナールの異性体混合物から、上記ＨＰＬＣ条件にて（４Ｅ）－８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４，９－デカジエナール（４Ｅ体ともいう）と（４Ｚ）－８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４，９－デカジエナール（４Ｚ体ともいう）とを分離した。

[0136] ４Ｅ体および４Ｚ体は、実施例１（１）で得た４Ｅ体と４Ｚ体との混合物と同様、スズラン様、ローズ様、グリーン、フルーティなどを含む香りを感じさせるものであった。したがって当該４Ｅ体および４Ｚ体はそれぞれ単独でも香味付与剤として使用し得る。４Ｅ体はそれのみでもスズランの生花を感じさせる香りであり、かつ４Ｚ体よりも香りが強く、香味付与剤として特に有用と考えられた。

[0137] （式１－２の化合物）

実施例１（２）で得た式１－２の１０－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４，８－デカジエナールの異性体混合物から、上記ＨＰＬＣ条件にて、（４

Ｅ，８Ｅ）－１０－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４，８－デカジエナール（４Ｅ，８Ｅ体ともいう）、（４Ｅ，８Ｚ）－１０－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４，８－デカジエナール（４Ｅ，８Ｚ体ともいう）、（４Ｚ，８Ｅ）－１０－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４，８－デカジエナール（４Ｚ，８Ｅ体ともいう）、（４Ｚ，８Ｚ）－１０－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４，８－デカジエナール（４Ｚ，８Ｚ体ともいう）の各異性体を分離した。

[0138] これら４種の異性体はすべて、実施例１（２）で得た異性体混合物と同様、スズラン様、フローラル、みずみずしさ、フルーティ、甘さなどを含む香りを感じさせるものであった。したがってこれら４種の異性体はそれぞれ単独でも香味付与剤として使用し得る。４種の異性体のうち、「４Ｅ，８Ｅ体」は、この化合物だけでスズラン生花を感じさせる香りを呈していた。一方で、その他３種の異性体（すなわち「４Ｅ，８Ｚ体」、「４Ｚ，８Ｅ体」、および「４Ｚ，８Ｚ体」）はスズラン生花の香りを呈しつつもウリ様の香りも含み、「４Ｅ，８Ｅ体」と同様の香味またはさらに別の香りを含む香味を各種物品に付与できると考えられた。また、「４Ｅ，８Ｅ体」は上記その他３種の異性体より香りが強く、香味付与剤として特に有用であると考えられた。

[0139] （式１－３の化合物）

実施例１（３）で得た式１－３の８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４－デセナールの異性体混合物から、上記ＨＰＬＣ条件にて、（４Ｅ）－８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４－デセナール（４Ｅ体ともいう）と（４Ｚ）－８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４－デセナール（４Ｚ体ともいう）とを分離した。

[0140] ４Ｅ体および４Ｚ体は、実施例１（３）で得た４Ｅ体と４Ｚ体との混合物と同様、スズラン様、フローラル、グリーン、フルーティ、甘さ、パウダー様などを含む香りを感じさせるものであった。したがって当該４Ｅ体および４Ｚ体はそれぞれ単独でも香味付与剤として使用し得る。４Ｅ体は４Ｚ体に

比べて香りが強く、よりスズラン生花に近い香りを感じさせるものであり、４Ｅ体は香味付与剤として特に有用と考えられた。

[0141] （式１－５の化合物）

実施例１（５）で得た式１－５の８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４－ノネナールの異性体混合物から、上記ＨＰＬＣ条件にて、（４Ｅ）－８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４－ノネナール（４Ｅ体ともいう）と（４Ｚ）－８－ヒドロキシ－４，８－ジメチル－４－ノネナール（４Ｚ体ともいう）とを分離した。

[0142] ４Ｅ体および４Ｚ体は、実施例１（５）で得た４Ｅ体と４Ｚ体との混合物と同様、スズラン様、フローラル、酸臭、クリーミー、ウォータリーなどを含む香りを感じさせるものであった。したがって当該４Ｅ体および４Ｚ体はそれぞれ単独でも香味付与剤として使用し得る。４Ｅ体は４Ｚ体に比べて、よりスズラン生花に近い香気であり、かつ香りも強かった。４Ｅ体は香味付与剤として特に有用であると考えられた。

[0143] （式１－６の化合物）

実施例１（６）で得た式１－６の８－ヒドロキシ－４，８，９－トリメチル－４－デセナールの異性体混合物から、上記ＨＰＬＣ条件にて、（４Ｅ）－８－ヒドロキシ－４，８，９－トリメチル－４－デセナール（４Ｅ体ともいう）と（４Ｚ）－８－ヒドロキシ－４，８，９－トリメチル－４－デセナール（４Ｚ体ともいう）とを分離した。

[0144] ４Ｅ体および４Ｚ体は、実施例１（６）で得た４Ｅ体と４Ｚ体との混合物と同様、スズラン様、パウダー様、酸臭、フローラル、キュウリ様、アルコール様、ウッディ、グリーン、オゾン様などを含む香りを感じさせるものであった。したがって当該４Ｅ体および４Ｚ体はそれぞれ単独でも香味付与剤として使用し得る。４Ｅ体は４Ｚ体に比べて、よりスズラン生花に近い香気であり、かつ香りも強かった。４Ｅ体は香味付与剤として特に有用であると考えられた。

[0145] （式１－７の化合物）

実施例１（７）で得た式１－７の８－シクロプロピル－８－ヒドロキシ－４－メチル－４－ノネナールの異性体混合物から、上記ＨＰＬＣ条件にて、（４Ｅ）－８－シクロプロピル－８－ヒドロキシ－４－メチル－４－ノネナール（４Ｅ体ともいう）と（４Ｚ）－８－シクロプロピル－８－ヒドロキシ－４－メチル－４－ノネナール（４Ｚ体ともいう）とを分離した。

[0146] ４Ｅ体および４Ｚ体は、実施例１（７）で得た４Ｅ体と４Ｚ体との混合物と同様、スズラン様、フローラル、酸臭、グリーン、ロザリーナ様、ウッディ、アルデヒド様などを含む香りを感じさせるものであった。したがって当該４Ｅ体および４Ｚ体はそれぞれ単独でも香味付与剤として使用し得る。４Ｅ体は４Ｚ体に比べて、よりスズラン生花に近い香気であり、かつ香りも強かった。４Ｅ体は香味付与剤として特に有用であると考えられた。

[0147] ［実施例３］式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の香気評価

下記表１の通り、スズラン様基本調合香料組成物を調製した。

[0148] [表1]

［表１］

配合成分	配合量（質量部）
リナロール	30
シトロネロール	150
フェニルエチルアルコール	150
ヒドロキシシトロネラール	300
インドール	1
ヘキシルシンナミックアルデヒド	200
ジャスミンアブソリュート	10
ジプロピレングリコール	159
合計	1000

[0149] そして、実施例１（１）～（７）で得られた式１－１～１－７のヒドロキシアルデヒド化合物を、本発明の香味付与剤として上記スズラン様基本調合香料組成物に下記表２の通りに配合して本発明の香料組成物を調製し、その効果を官能評価で確認した。官能評価では、本発明の香料組成物を匂い紙に含浸させて、１４名の経験年数１０年以上のよく訓練された調香師に香りを評価させた。下記の評価基準に基づいて点数付けさせるとともに、香気の質についてコメントさせた。

（評価基準）

４点：スズラン生花様のさわやかな香りが大きく増強された

３点：スズラン生花様のさわやかな香りが増強された

２点：スズラン生花様のさわやかな香りがやや増強された

１点：スズラン様の何かしらの香りがやや増強された

０点：スズランとは異質な香りがする

[0150] [表2]

[表２]

配合量	評価点数						
	1－1	1－2	1－3	1－4	1－5	1－6	1－7
0.01%	1.5	1.6	1.5	1.8	1.7	1.4	1.8
1%	3.5	2.6	2.5	2.0	2.4	2.0	2.2
10%	3.4	3.7	3.2	3.0	3.2	2.8	3.0
50%	2.6	2.9	2.5	2.4	2.7	2.1	2.6
付与香気	フレッシュ感、グリーン感、みずみずしさ、ボリューム、花の蜜感、天然感	フレッシュ感、みずみずしさ、花の蜜感、パウダリー、甘さ、透明感、天然感	甘さ、グリーン感、フローラル感、パウダー感、みずみずしさ、天然感	フローラル、甘さ、パウダー感、軽やか、天然感	フローラル、みずみずしさ、グリーン感、シトラス感、上品さ、天然感	パウダー感、フローラル、グリーン感、ウッディ、みずみずしさ、シャープさ、天然感	フローラル、グリーン感、ウッディ、アルデヒド、フローラル感、爽やかさ、天然感

[0151] このように、式１－１～１－７のヒドロキシアルデヒド化合物はいずれも、香味付与剤としてスズラン様香気に優れた特徴ある香りを付与でき、生花を思わせる質の高い香気を創造できる優れた効果を奏するものであることが確認された。

[0152] ［実施例４］幾何異性体の香気評価

下記表３に記載の本発明のヒドロキシアルデヒド化合物のそれぞれを、実施例３で調製したスズラン様基本調合香料組成物に１％の濃度（対スズラン基本調合香料組成物全量）となるように配合して本発明のスズラン様香料組成物を調製し、官能評価を行った。官能評価では、本発明の香料組成物を匂い紙に含浸させて、７名の経験年数１０年以上のよく訓練された調香師に、スズラン様香気の質について実施例３と同様に点数付けさせた。官能評価の平均的な結果を下記表３に示す。

[0153]

[表3]

[表３]

配合物	スズラン様香気 評価点数
式1－1のEZ混合物	3.4
式1－1の4E体	3.7
式1－2のEZ混合物	2.7
式1－2の4E，8E体	3.7

[0154] 表３に示すように、式１－１の化合物および式１－２の化合物はＥ体とＺ体との混合物でも優れた香気を付与する効果を奏する（実施例３も参照）が、式１－１の４Ｅ体、式１－２の４Ｅ，８Ｅ体が特に優れた効果を奏することが確認された。

[0155] ［実施例５］香粧品への配合例１

実施例１（１）～（７）で得られた式１－１～１－７の各ヒドロキシアルデヒド化合物を、本発明の香味付与剤として、スズラン調香気の市販のハンドソープに５０ｐｐｍ、０．１％、１％の濃度（対ハンドソープ全量）となるように配合して本発明のハンドソープを調製して、市販の空のプッシュ式ハンドソープボトルに詰めた。そして、経験年数１０年以上のよく訓練された調香師５名に、密閉した実験室内にて、ハンドソープボトルの１プッシュ分（約１ｍＬ）を用いて、ぬるま湯（約３５℃）で手洗いをさせ、実験室内に漂う香りと手洗い後の手の香りについて官能評価を行わせた。官能評価では、本発明の香味付与剤を配合していない上記市販のハンドソープと比べたスズラン香の天然感、実験室空間への香り拡散性、および肌への残香性の各観点について、非常に高まった＝４点、高まった＝３点、やや高まった＝２点、変化なし＝１点、劣化した＝０点という基準で点数付けさせた。なお、スズラン香の天然感とは、スズラン生花を思わせるようなややグリーンを帯びたさわやかな香りが感じられることを意味するものとした。調香師５名の平均点数を表４に記載する。

[0156]

[表4]

[表４]

化合物	配合濃度	天然感	拡散性	残香性
1－1	50ppm	2.4	2.2	2.4
	0.1%	3.4	3.2	3.4
	1%	3.0	3.2	3.4
1－2	50ppm	3.0	2.6	2.4
	0.1%	3.4	3.4	3.4
	1%	3.2	3.4	3.4
1－3	50ppm	2.6	2.4	2.4
	0.1%	3.2	3.0	3.2
	1%	3.0	3.2	3.2
1－4	50ppm	2.6	2.4	2.4
	0.1%	3.2	3.4	3.4
	1%	3.0	3.4	3.2
1－5	50ppm	2.4	2.6	2.4
	0.1%	3.4	3.2	3.0
	1%	3.0	3.2	3.4
1－6	50ppm	2.0	2.2	2.2
	0.1%	2.8	3.0	3.0
	1%	2.8	2.8	3.2
1－7	50ppm	2.4	2.2	2.2
	0.1%	3.4	3.2	3.4
	1%	3.0	3.2	3.4

[0157] このように式１－１～１－７の各ヒドロキシアルデヒド化合物は、香味付与剤として使用することで、天然感という香りの質に限らず、拡散性や残香性も向上可能な優れた効果を奏するものであることが確認された。

[0158] ［実施例６］香粧品への配合例２

実施例１（１）～（７）で得られた式１－１～１－７の各ヒドロキシアルデヒド化合物を、本発明の香味付与剤として、市販のレモン調の香水、マンゴー調の香水、オゾン系男性用香水に、香水全量に対して３００ｐｐｍの濃度となるように配合して本発明の香粧品を得た。そして、本発明の香粧品について、経験年数１０年以上のよく訓練された調香師７名による官能評価を行った。官能評価では、本発明の香味付与剤を配合していない上記市販の各香水を対照品として、本発明の香味付与剤を配合したことによる香気の変化について、レモン調香水については果皮感および果汁感、マンゴー調香水については果肉感とボリューム感、オゾン系香水についてはオゾン感とボリューム感について、対照品と比べて非常に高まった＝４点、高まった＝３点、やや高まった＝２点、変化なし＝１点、劣化した＝０点という基準で点数付けさせた。ここで、ボリューム感とはまとまりがあり強く感じられる香りで

あり香りが長く感じられることを意味するものとする。７名のパネラーの平均的結果を下記表５に示す。

[0159] [表5]

［表５］

化合物	レモン調香水		マンゴー調香水		オゾン系男性用香水	
	果皮感	果汁感	果肉感	ボリューム感	オゾン感	ボリューム感
１－１	3.4	3.3	3.4	3.6	3.4	3.6
１－２	3.6	3.4	3.4	3.7	3.6	3.6
１－３	3.3	3.1	3.1	3.4	3.1	3.4
１－４	3.3	3.3	3.3	3.4	3.0	3.4
１－５	3.3	3.3	3.4	3.0	3.1	3.4
１－６	3.0	3.1	2.9	3.0	2.7	3.1
１－７	3.1	3.4	3.3	3.1	3.0	3.1

[0160] このように、式１－１～１－７のヒドロキシアルデヒド化合物は、香味付与剤として多様な香気を顕著に改善できることが確認された。

[0161] ［実施例７］飲食品への配合例

実施例１（１）～（７）で得られた式１－１～１－７の各ヒドロキシアルデヒド化合物を、本発明の香味付与剤として、それぞれ市販の果汁５０％のレモネードに１ｐｐｂの濃度（対レモネード全量）となるように配合して、本発明の飲料を調製した。そして、本発明の香味付与剤を添加していない上記市販のレモネードと比べた本発明の飲料の風味について、経験年数１０年以上のパネラー５名にコメントさせた。その結果、パネラー５名全員が、式１－１～１－７の各ヒドロキシアルデヒド化合物はいずれも、対照品である市販のレモネードに対してレモン様の果皮感、果汁感を増強し、果実搾りたてのようなジューシーでボリュームのある香味になったとコメントした。

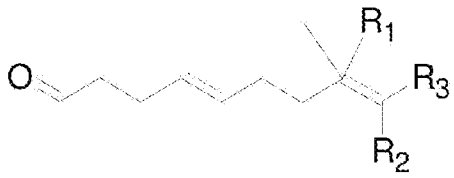
[0162] このように本発明の香味付与剤は飲食品に対して特徴ある風味を付与することができ、飲食品用香料化合物としても有用であることが確認された。

[0163] 本出願は、２０２０年２月２１日に出願された日本特許出願番号２０２０－０２８０２９号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

請求の範囲

[請求項1] 下記式１で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の少なくとも１種からなる、香味付与剤。

[化1]



1

［式中、Ｃ４位およびＣ８位の破線はそれぞれ独立して単結合または二重結合であることを表し、かつ、二重結合の場合はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表し、

Ｃ８位が単結合である場合は、R_1はＯＨ基であり、R_2およびR_3は、それぞれ独立して水素、または炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基であるか；R_2およびR_3が結合するＣ９位の炭素原子とともに三員環を形成するか；R_2およびR_3が一緒になってＣ９位の炭素原子との二重結合を有するメチリデン基を形成している；のいずれかであり、

Ｃ８位が二重結合である場合は、R_1は存在せず、R_2は水素または炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、R_3はＯＨ基またはCH_2OH基である。］

[請求項2] 下記式１－１～１－７で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の少なくとも１種からなる、請求項１に記載の香味付与剤。

[化2]



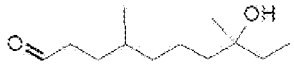
1-1



1-2



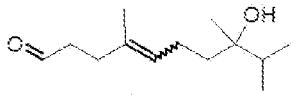
1-3



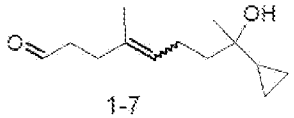
1-4



1-5



1-6



1-7

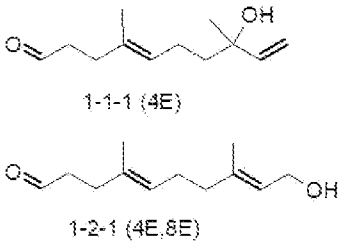
［式中、波線はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表す。］

［請求項3］ 前記ヒドロキシアルデヒド化合物のＣ４位とＣ５位との間が二重結合である、請求項１または２に記載の香味付与剤。

［請求項4］ 前記ヒドロキシアルデヒド化合物のＣ４位とＣ５位との間の二重結合においてＥ体をとる、請求項３に記載の香味付与剤。

［請求項5］ 下記式１－１－１（４Ｅ）で表されるヒドロキシアルデヒド化合物および式１－２－１（４Ｅ，８Ｅ）で表されるヒドロキシアルデヒド化合物の少なくとも１種からなる、請求項１～４のいずれか１項に記載の香味付与剤。

[化3]



[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の香味付与剤を含有する香料組成物。

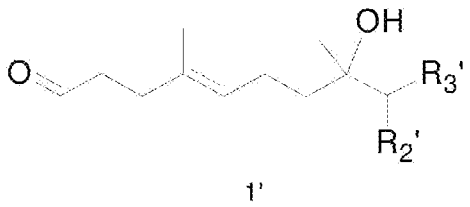
[請求項7] 請求項１～５のいずれか１項に記載の香味付与剤、または請求項６に記載の香料組成物を配合してなる、消費財。

[請求項8] 請求項１～５のいずれか１項に記載の香味付与剤を香料組成物に配合することを含む、香料組成物の香味改善方法。

[請求項9] 請求項１～５のいずれか１項に記載の香味付与剤、または請求項６に記載の香料組成物を消費財に配合することを含む、消費財の香味付与方法。

[請求項10] 下記式１’で表されるヒドロキシアルデヒド化合物。

[化4]



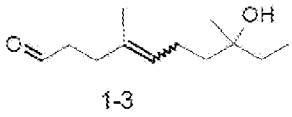
1’

［式中、破線は単結合または二重結合であることを表し、かつ、二重結合の場合はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表し、R_2’およびR_3’は、それぞれ独立して水素、または炭素数１～３の直鎖もしくは分岐のアルキル基であるか；R_2’およびR_3’が結合するＣ９位の炭素原子とともに三員環を形成する。（ただし、破線が単結合であり、かつR_2’およびR_3’が水素である場合を除く。）］

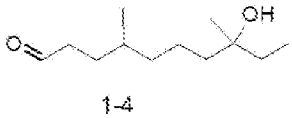
[請求項11] 下記式１－３～１－７で表される、請求項１０に記載のヒドロキシ

アルデヒド化合物。

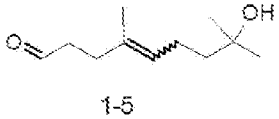
[化5]



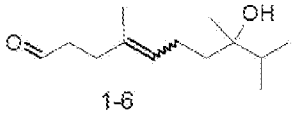
1-3



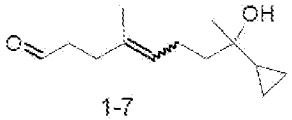
1-4



1-5



1-6



1-7

［式中、波線はシス型もしくはトランス型、またはシス型とトランス型との任意の割合の混合物であることを表す。］

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/006289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C 47/19(2006.01)i; C07C 47/263(2006.01)i; C07C 47/267(2006.01)i; A61Q 13/00(2006.01)i; C11D 3/50(2006.01)i; A61K 8/34(2006.01)i; A23L 2/00(2006.01)i; A23L 2/52(2006.01)i; C11B 9/00(2006.01)i
FI: C11B9/00 J; C07C47/267; C07C47/19; C11B9/00 K; C11D3/50; A61K8/34; A61Q13/00 101; A23L2/00 B; A23L2/52; C07C47/263 CSP
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)
C07C47/19; C07C47/263; C07C47/267; A61Q13/00; C11D3/50; A61K8/34; A23L2/00; A23L2/52; C11B9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII);
CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS/WPIDS (STN); FSTA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 50-036651 A (FIRMENICH S.A) 05 April 1975 (1975-04-05) claims, page 2, lower left column, etc.	1-11
A	CN 108250055 A (CHONGQING PHARMACEUTICAL RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 06 July 2018 (2018-07-06) claims, examples, etc.	1-11
A	JP 2016-516727 A (DEUTERIA AGROCHEMICALS, LLC) 09 June 2016 (2016-06-09) claims, examples, etc.	1-11
A	TUCKER, S. P. et al., "Identification of oxidation products of solanesol produced during air sampling for tobacco smoke by electrospray mass spectrometry and HPLC", Analyst, (2005), 130(10), pp. 1414-1424, DOI 10.1039/b505328e, whole document	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 April 2021 (14.04.2021)	11 May 2021 (11.05.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/006289

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TAKAYANAGI, H. et al., "Highly stereoselective synthesis of trisubstituted, γ, δ-unsaturated acid and aldehyde via ketal Claisen rearrangement", Chemistry Letters, (1995), (7), pp. 565-566, DOI 10.1246/cl.1995.565, whole document	1-11
A	ODINOKOV, V. N. et al., "Ozonolysis of alkenes and reactions of polyfunctional compounds. LV. Synthesis of the acyclic precursor of ferrulactone I from 1, 5, 9-trimethyl-1E, 5E, 9E-cyclododecatriene", Zhurnal Organicheskoi Khimii, (1993), 29(2), pp. 346-349, whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2021/006289

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 50-036651 A	05 Apr. 1975	US 3915901 A claims, column 3, etc. DE 2431039 A1 FR 2234889 A1 CH 576410 A5	
CN 108250055 A	06 Jul. 2018	(Family: none)	
JP 2016-516727 A	09 Jun. 2016	US 2014/0271537 A1 claims, examples WO 2014/145325 A1 CN 105101792 A KR 10-2015-0133758 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/006289

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 47/19(2006.01)i; C07C 47/263(2006.01)i; C07C 47/267(2006.01)i; A61Q 13/00(2006.01)i; C11D 3/50(2006.01)i; A61K 8/34(2006.01)i; A23L 2/00(2006.01)i; A23L 2/52(2006.01)i; C11B 9/00(2006.01)i

FI: C11B9/00 J; C07C47/267; C07C47/19; C11B9/00 K; C11D3/50; A61K8/34; A61Q13/00 101; A23L2/00 B; A23L2/52; C07C47/263 CSP

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C47/19; C07C47/263; C07C47/267; A61Q13/00; C11D3/50; A61K8/34; A23L2/00; A23L2/52; C11B9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS/WPIDS (STN); FSTA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 50-036651 A (フイルメニツヒ・ソシエテ・アノニム) 05.04.1975 (1975-04-05) 特許請求の範囲，第２頁左下欄等	1-11
A	CN 108250055 A (CHONGQING PHARMACEUTICAL RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 06.07.2018 (2018-07-06) 特許請求の範囲，実施例等	1-11
A	JP 2016-516727 A (デューテリア アグロケミカルズ，リミテッド ライアビリティー カンパニー) 09.06.2016 (2016-06-09) 特許請求の範囲，実施例等	1-11
A	TUCKER, S. P. et al., Identification of oxidation products of solanesol produced during air sampling for tobacco smoke by electrospray mass spectrometry and HPLC, Analyst, (2005), 130(10), p.1414-1424, DOI 10.1039/b505328e whole document	1-11

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
14.04.2021	11.05.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
井上　恵理 4V 4767

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	TAKAYANAGI, H. et al., Highly stereoselective synthesis of trisubstituted γ,δ-unsaturated acid and aldehyde via ketal Claisen rearrangement, Chemistry Letters, (1995), (7), p.565-566, DOI 10.1246/cl.1995.565 whole document	1-11
A	ODINOKOV, V. N. et al., Ozonolysis of alkenes and reactions of polyfunctional compounds. LV. Synthesis of the acyclic precursor of ferrulactone I from 1,5,9-trimethyl-1E,5E,9E-cyclododecatriene, Zhurnal Organicheskoi Khimii, (1993), 29(2), p.346-349 whole document	1-11

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/006289

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 50-036651 A	05.04.1975	US 3915901 A CLAIMS, 第３欄等 DE 2431039 A1 FR 2234889 A1 CH 576410 A5	
CN 108250055 A	06.07.2018	（ファミリーなし）	
JP 2016-516727 A	09.06.2016	US 2014/0271537 A1 CLAIMS, EXAMPLES WO 2014/145325 A1 CN 105101792 A KR 10-2015-0133758 A	