

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4358082号
(P4358082)

(45) 発行日 平成21年11月4日 (2009. 11. 4)

(24) 登録日 平成21年8月14日 (2009. 8. 14)

(51) Int. Cl.

F 1

C 0 7 C 49/21 (2006. 01)

C 0 7 C 49/21 C S P

C 0 7 C 49/11 (2006. 01)

C 0 7 C 49/11

C 0 7 C 45/67 (2006. 01)

C 0 7 C 45/67

A 2 3 L 1/22 (2006. 01)

A 2 3 L 1/22 C

A 2 3 L 1/226 (2006. 01)

A 2 3 L 1/226 E

請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-315174 (P2004-315174)
 (22) 出願日 平成16年10月29日 (2004. 10. 29)
 (65) 公開番号 特開2006-124329 (P2006-124329A)
 (43) 公開日 平成18年5月18日 (2006. 5. 18)
 審査請求日 平成18年4月21日 (2006. 4. 21)

(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
 (72) 発明者 伊藤 雅通
 神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川
 香料株式会社技術研究所内
 (72) 発明者 小黒 大地
 神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川
 香料株式会社技術研究所内
 (72) 発明者 酒井 宏之
 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号
 長谷川香料株式会社フレグランス研究所
 内

審査官 福島 芳隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロパノン誘導体、その製法およびそれを含有する香料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

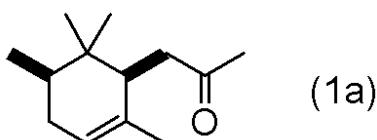
【請求項1】

1- (2, 5, 6, 6-テトラメチル-1-シクロヘキセン-1-イル) プロパン-2-
 オンまたは1- (2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル) プロ
 パン-2-オン。

【請求項2】

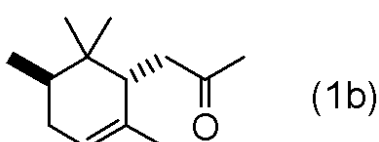
下記式 (1a)

【化1】



で表されるシス-1- (2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)
) プロパン-2-オン又は下記式 (1b)

【化2】



で表されるトランス-1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン。

【請求項3】

1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン、1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オンおよび1-(6-メチレン-2, 2, 3-トリメチルシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オンから選択されるプロパノン誘導体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。

【請求項4】

請求項2記載のシス-1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン(1a)及び/又はトランス-1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン(1b)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】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なプロパノン誘導体とその製法ならびにそれを含有する香料組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明の化合物である、1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン(以下、β体と記載する。)、1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン(以下、α体と記載する。)は、これまで単離または合成されたという報告はなく、ましてやその香気香味特性については全く知られていなかった。また、1-(6-メチレン-2, 2, 3-トリメチルシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オン(以下、γ体と記載する。)は非特許文献1において、既に合成されている公知の化合物であるが、これまでこの化合物の香気香味特性に関する報告は無く、従って香料として利用価値があることは全く知られていなかった。

【0003】

一方、本発明化合物と同様の骨格を有する化合物としては、1-(2, 6, 6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オンが特許文献1に記載されており、フローラル様、フルーティー様、ウッディー様、イリス様、バイオレット様の香気香味特性を有し有用であると記載されている。また、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-オンが、特許文献2に記載されており、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、バイオレット様の香気香味特性を有し有用であると記載されている。

【0004】

【特許文献1】特開平10-195014号公報

【特許文献2】特開平10-226664号公報

【非特許文献1】Julia, S., Julia, M., Linares, H., and Blondel, J. C., Bull. Soc. Chim. France, 1952-1959 (1962).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、消費者の嗜好性は多様化し、それに伴って各種各様の香気を有する食品及び香粧品が製造されている。これらの多様化に対して、従来公知の香料化合物だけでは各種各様

10

20

30

40

50

の香気を有する食品用香料及び香粧品用香料の需要には対応しきれず、従来にない新しいタイプのユニークな香料素材の開発が強く求められている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで本発明者らは、上述の課題を解決するため、鋭意研究を行った。その結果、本発明の新規な請求項1の化合物及び請求項3の化合物は、上述の要求課題を解決できる従来にないユニークな香気香味特性を有し、香料化合物として極めて有用であることを見だし本発明を完成するに至った。

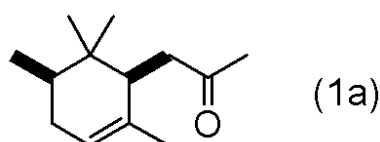
かくして本発明は、1－（2，5，6，6－テトラメチル－1－シクロヘキセン－1－イル）プロパン－2－オンまたは1－（2，5，6，6－テトラメチル－2－シクロヘキセン－1－イル）プロパン－2－オンを提供するものである。

10

また本発明は、下記式（1a）

【0007】

【化1】



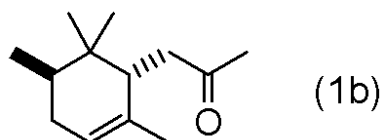
【0008】

で表されるシス－1－（2，5，6，6－テトラメチル－2－シクロヘキセン－1－イル）プロパン－2－オン又は下記式（1b）

20

【0009】

【化2】



【0010】

で表されるトランス－1－（2，5，6，6－テトラメチル－2－シクロヘキセン－1－イル）プロパン－2－オンを提供することができる。

30

さらに本発明は、1－（2，5，6，6－テトラメチル－1－シクロヘキセン－1－イル）プロパン－2－オン、1－（2，5，6，6－テトラメチル－2－シクロヘキセン－1－イル）プロパン－2－オンおよび1－（6－メチレン－2，2，3－トリメチルシクロヘキサン－1－イル）プロパン－2－オンから選択されるプロパノン誘導体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を提供することができる。

また本発明は、前記したシス－1－（2，5，6，6－テトラメチル－2－シクロヘキセン－1－イル）プロパン－2－オン（1a）及び／又はトランス－1－（2，5，6，6－テトラメチル－2－シクロヘキセン－1－イル）プロパン－2－オン（1b）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を提供することができる。

【発明の効果】

40

【0011】

本発明により提供されるプロパノン誘導体は、それぞれ特徴的な香気香味特性を有しており、これらの1種または2種以上を好適に食品用香料ないしは香粧品香料に使用することにより、従来にない好ましい天然感が付与された特徴的な香料組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のγ体は、3，3，4－トリメチル－1－シクロヘキセンメタノールとイソプロペニルメチルエーテルより合成されるアリルビニルエーテル型化合物をクライゼン転位反応させることにより、シス／トランスが約1／9の幾何異性体混合物として合成すること

50

ができる。ここで用いる 3, 3, 4-トリメチル-1-シクロヘキセンメタノールは、市場において入手可能な 2, 3-ジメチルフェノールを原料として、文献 (Kawanobe, T., Kogami, K., Hayashi, K., Matsui, M., Agric. Biol. Chem., 51, 791 (1987)) 記載の手法により調製することができる。

【0013】

また、前記 γ 体を酸の存在下で異性化すると、請求項 1 のプロパノン誘導体を得ることができる。ここで、用いる酸としては、特に限定されないが、例えば、りん酸、硫酸、塩酸のような無機酸類；p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸類；塩化アルミニウム、トリフルオロボランエーテル錯体、塩化亜鉛などのルイス酸；酸性イオン交換樹脂などが挙げられる。酸の使用量としては、原料である γ 体に対し 0.001～20 モル% が良く、0.1～10 モル% がより好ましい。また、この反応は、溶媒を用いても用いなくても良いが、溶媒を用いる場合には、水、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、炭化水素類、ハロゲン化合物などを溶媒として用いることができ、その使用量としては、原料に対し 0.5～10 重量倍が好ましく、1～5 重量倍が特に好ましい。また、前述の酸を溶媒として用いることもでき、この際の使用量としては、原料に対し 0.5～10 重量倍が好ましく、1～5 重量倍が特に好ましい。また、この反応を行う際の温度は、特に限定されないが、低温下では進行が遅く、高温下では重合等の副反応が進行することを考慮すると、 $-20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $0 \sim 20^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。このようにして得られるプロパノン誘導体は、シクロヘキサン環内 1 位に二重結合を有する β 体とシクロヘキサン環内 2 位に二重結合を有する α 体の混合物である。また、使用した原料 γ 体が幾何異性体混合物の場合には、得られてくる α 体も幾何異性体の混合物として得られる。得られる異性体混合物を所望によりカラムクロマトグラフィー、分取ガスクロマトグラフィー等の方法で処理することにより、異性体をそれぞれ単離することができる。また、上述の α 体、 β 体、 γ 体の 1 種または 2 種以上を原料として用い、接触水素化反応を行うことで、水素化体を得ることができる。

【0014】

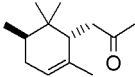
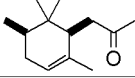
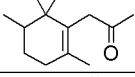
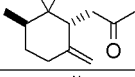
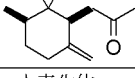
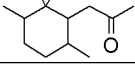
このようにして調製できる α 体、 β 体、 γ 体、水素化体は、反応後そのままの状態で使用することもできるが、所望により蒸留、カラムクロマトグラフィー等の方法で精製後使用することもできる。また、これらの化合物は単独で用いることもできるが、混合物として使用することもできる。

【0015】

本発明品の α 体、 β 体、 γ 体、水素化体の香気特性を示せば下記表の様である。

【0016】

【表 1】

化合物名／構造式	香気特性
・ trans- α 体 トランス-1-(2,5,6,6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパノ-2-オン 	ダマスコン様のフルーティ、フローラルでフレッシュ感のある香り。
・ cis- α 体 シス-1-(2,5,6,6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパノ-2-オン 	わずかにオゾンノートを有するメチルイオノン様香気。
・ β 体 1-(2,5,6,6-テトラメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)プロパノ-2-オン 	カンファー、ボルネオール様でハーバル感のある香り。
・ trans- γ 体 1-(6-メチレン-2,2,3-トリメチルシクロヘキセン-1-イル)プロパノ-2-オン 	ウッディー、カンファー様でフレッシュ感のある香り。
・ cis- γ 体 1-(6-メチレン-2,2,3-トリメチルシクロヘキセン-1-イル)プロパノ-2-オン 	弱いカンファー様香気。
・ 水素化体 1-(2,5,6,6-テトラメチルシクロヘキサン-1-イル)プロパノ-2-オン 	ウッディー、カンファー様でアンバー、アニマリックなアンダートーンを持つ香り。

10

20

【0017】

本発明化合物はそれ自体で特有の香気を有するものであるが、公知の芳香成分よりなる香料組成物に本発明化合物を添加することにより、該香料組成物との調和を保ちながらも、香気の改善および増強に極めて優れた効果を発揮する。

【0018】

本発明の香料組成物に使用される請求項1及び請求項3の α 体、 β 体、 γ 体及び水素化体の1種または2種以上の混合物の配合量としては、目的とする香気、調合香料の用途などにより異なるが、一般的には香料組成物中に0.01～50重量%、好ましくは0.01～30重量%配合する。

30

【0019】

また、本発明の香料組成物に使用される α 体及び γ 体それぞれについての幾何異性体の比率としては、目的とする香気、調合香料の用途などにより異なるが、シス／トランス＝0／100～50／50が好ましく、シス／トランス＝0／100～20／80が特に好ましい。

【0020】

本発明化合物を用いて香料組成物を調製する際に、他に使用される香料化合物としては、例えば、香料化学総覧，1，2，3〔奥田治著 廣川書店出版〕、Perfume and flavor Chemicals，1，2〔Steffen Arctander著〕、合成香料〔印藤元一著 化学工業日報社出版〕などに記載の香料化合物を挙げることができる。

40

【0021】

本発明の香料組成物は、飲食品類に用いることで、その特徴的な香気特性を商品に付与し、多様化する消費者のニーズを満足できる、ユニークな商品を提供できる。飲食品類としては、例えば、飲料類、冷菓類、デザート類、菓子類、調味料類等が挙げられる。本発明の香料組成物は、香粧品類に用いることで、その特徴的な香気特性を商品に付与し、多

50

様化する消費者のニーズを満足できる、ユニークな商品を提供できる。香粧品類としては、例えば、香水、オーデコロン、化粧水、染毛剤、石鹸、ボディソープ、シャンプー、リンス、トリートメント、シェービングクリーム、洗剤、漂白剤、芳香剤、香油、線香等が挙げられる。

【実施例】

【0022】

以下に、実施例、参考例及び比較例を挙げて本発明を詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものでない。

【0023】

参考例1：1-（6-メチレン-2, 2, 3-トリメチルシクロヘキサン-1-イル）プロパン-2-オンの合成

1 Lの耐圧容器中で、3, 3, 4-トリメチル-1-シクロヘキセンメタノール（46.2 g, 0.30 mol）、イソプロペニルメチルエーテル（216.0 g, 3.0 mol）、ピバリン酸（6.1 g, 0.06 mol）を窒素雰囲気下に180℃で5時間反応する。反応液をエバポレーターで濃縮し、得られた粗製物（88.0 g）を減圧下に蒸留することにより、1-（6-メチレン-2, 2, 3-トリメチルシクロヘキサン-1-イル）プロパン-2-オン（38.5 g）を得た。収率66%。

得られた化合物は、分析の結果シス／トランス＝10／90の幾何異性体混合物であった。

（物性データ）

1-（6-メチレン-2, 2, 3-トリメチルシクロヘキサン-1-イル）プロパン-2-オン

香気：ウッディー、カンファー様でフレッシュ感のある香り

NMR (^1H , 400 MHz, CDCl_3) : 0.81 (s, 3H) ; 0.82 (d, 3H, $J=6.8\text{ Hz}$) ; 0.88 (s, 3H) ; 1.20-1.27 (m, 1H) ; 1.50-1.58 (m, 2H) ; 2.10 (s, 3H) ; 2.10-2.21 (m, 2H) ; 2.42-2.60 (m, 3H) ; 4.58 (s, 1H) ; 4.69 (s, 1H) δ ppm

NMR (^{13}C , 100 MHz, CDCl_3) : 15.59 ; 21.46 ; 26.40 ; 30.23 ; 30.84 ; 31.61 ; 35.29 ; 36.64 ; 43.01 ; 51.12 ; 109.96 ; 148.42 ; 208.89 δ ppm

MS : 194 (M^+ , 1), 179 (17), 161 (6), 151 (13), 136 (66), 121 (89), 109 (39), 95 (57), 83 (54), 77 (13), 67 (24), 55 (44), 43 (100), 27 (6).

*スペクトルデータは主要な異性体のものについて記載した。

【0024】

実施例1：1-（2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル）プロパン-2-オンと1-（2, 5, 6, 6-テトラメチル-1-シクロヘキセン-1-イル）プロパン-2-オン混合物の合成

30 mL反応フラスコに、85%りん酸（9.7 g）を仕込み、氷水冷下撹拌する。ここに、参考例1で得られた1-（6-メチレン-2, 2, 3-トリメチルシクロヘキサン-1-イル）プロパン-2-オン（9.7 g, 50.0 mmol）を10±5℃／0.5 hrで滴下し6 hr撹拌する。加水後エーテル抽出、重曹水洗、ブライン洗を行い、乾燥後、濃縮し残渣（9.7 g）を得る。これを、蒸留し得られた留分（6.8 g）をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、目的とする異性体混合物（4.7 g）を得た。収率48%。

【0025】

得られた混合物は分析の結果、1-（2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル）プロパン-2-オンが39%、1-（2, 5, 6, 6-テトラメチル-1-シクロヘキセン-1-イル）プロパン-2-オンが56%の混合物であり、1-（2

10

20

30

40

50

、5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オンについては、シス/トランス=12/88の幾何異性体混合物であった。

【0026】

得られた混合物を更に、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分画することにより、位置異性体である1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オンと1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オンを単離した。更に、1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オンを分取ガスクロマトグラフィーにて分画することにより、幾何異性体であるシス体とトランス体を単離した。

【0027】

(物性データ)

トランス-1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン

香気：ダマスコン様のフルーティ、フローラルでフレッシュ感のある香り

NMR (^1H , 400 MHz, CDCl_3) : 0.76 (s, 3H) ; 0.79 (s, 3H) ; 0.82 (d, 3H, $J=6.8\text{ Hz}$) ; 1.42-1.56 (m, 1H) ; 1.59 (d, 3H, $J=1.5\text{ Hz}$) ; 1.56-1.66 (m, 1H) ; 1.92-2.02 (m, 1H) ; 2.17 (s, 3H) ; 2.23 (dd, $J=17.7, 4.0\text{ Hz}$, 1H) ; 2.32-2.34 (m, 1H) ; 2.62 (dd, $J=17.7, 6.5\text{ Hz}$, 1H) ; 5.27 (brs, 1H) $\delta\text{ ppm}$

NMR (^{13}C , 100 MHz, CDCl_3) : 15.31 ; 20.94 ; 22.87 ; 25.23 ; 30.30 ; 31.90 ; 32.48 ; 34.91 ; 45.63 ; 45.82 ; 121.20 ; 136.34 ; 208.82 $\delta\text{ ppm}$

MS : 194 (M^+ , 2), 136 (63), 121 (100), 109 (10), 95 (9), 81 (23), 70 (10), 55 (13), 43 (54).

シス-1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン

香気：わずかにオゾンノートを有するメチルイオノン様香気

NMR (^1H , 400 MHz, CDCl_3) : 0.62 (s, 3H) ; 0.85 (d, 3H, $J=6.6\text{ Hz}$) ; 0.88 (s, 3H) ; 1.47-1.48 (m, 3H) ; 1.49-1.58 (m, 1H) ; 1.58-1.65 (m, 1H) ; 1.84-1.93 (m, 1H) ; 2.21 (s, 3H) ; 2.45 (d, $J=6.0\text{ Hz}$, 2H) ; 2.59-2.65 (m, 1H) ; 5.36 (brs, 1H) $\delta\text{ ppm}$

NMR (^{13}C , 100 MHz, CDCl_3) : 14.62 ; 15.92 ; 22.19 ; 26.11 ; 30.14 ; 31.84 ; 35.12 ; 38.17 ; 43.27 ; 44.68 ; 122.26 ; 134.73 ; 208.93 $\delta\text{ ppm}$

MS : 194 (M^+ , 2), 136 (70), 121 (72), 109 (21), 95 (16), 81 (39), 70 (18), 55 (25), 43 (100).

1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン

香気：カンファー、ボルネオール様でハーバル感のある香り

NMR (^1H , 400 MHz, CDCl_3) : 0.79 (s, 3H) ; 0.90 (d, 3H, $J=6.8\text{ Hz}$) ; 0.92 (s, 3H) ; 1.35-1.45 (m, 1H) ; 1.45-1.60 (m, 2H) ; 1.52 (s, 3H) ; 1.90-2.00 (m, 1H) ; 2.05-2.25 (m, 1H) ; 2.15 (s, 3H) ; 3.12 (s, 2H) $\delta\text{ ppm}$

NMR (^{13}C , 100 MHz, CDCl_3) : 16.65 ; 20.67 ; 21.53 ; 26.54 ; 27.15 ; 29.23 ; 31.61 ; 37.86 ; 39.00 ; 44.37 ; 130.74 ; 131.40 ; 207.87 $\delta\text{ ppm}$

MS : 194 (M^+ , 14), 179 (18), 161 (5), 151 (15), 137

10

20

30

40

50

(29), 121(100), 109(49), 95(47), 81(18), 67(17), 55(14), 43(50)。

【0028】

実施例2：1-(2, 5, 6, 6-テトラメチルシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オンの合成

50 mL 耐圧容器中に参考例1で得られた1-(6-メチレン-2, 2, 3-トリメチルシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オン(2.9 g, 15.0 mmol)、95%エタノール(15 mL)及び5% Pd-C(0.3 g)を仕込み、窒素置換後、0.5 MPaの水素圧下、100℃で反応を行い、触媒ろ過後濃縮し減圧蒸留することで、水素化物が約85%含有される留分(2.6 g)を得た。収率87%。

10

(物性データ)

1-(2, 5, 6, 6-テトラメチルシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オン

香気：ウッディー、カンファー様でアンバー、アニマリックなアンダートーンを持つ香り

NMR (^1H , 400 MHz, CDCl_3) : 0.52~1.00 (m, 12H) ; 1.20~1.65 (m, 6H) ; 1.55~2.02 (m, 1H) ; 2.02~2.50 (m, 2H) ; 2.16 (s, 3H) δ ppm

NMR (^{13}C , 100 MHz, CDCl_3) : 14.86 ; 20.90 ; 23.33 ; 27.90 ; 28.77 ; 29.85 ; 30.04 ; 34.60 ; 35.78 ; 39.97 ; 40.80 ; 44.72 ; 121.03 δ ppm

MS : 196 (M^+ , 5), 138 (59), 123 (92), 111 (30), 95 (23), 83 (22), 69 (27), 55 (47), 43 (100), 29 (6).

20

*スペクトルデータは主要な異性体のものについて記載した。

【0029】

実施例3：フレッシュシトラスタイプ香料の調製

実施例1で製造した1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オンを用いて、下記に記載の処方フレッシュシトラスタイプの香料組成物を調製した。同様に比較例1として1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オンの代わりに α -ダマスコンを使用した香料組成物を調製した。

【0030】

30

【表 2】
(処方内容)

成分名	実施例3	比較例1
d-リモネン	60	60
リッツエアキューバ オイル	30	30
シトロネラル	10	10
リナロール	250	250
アルデヒド C-10	40	40
アルデヒド C-11	15	15
ユーカリ オイル	20	20
ヘキサン酸アリル	5	5
γ-デカラクトン	2	2
酢酸 o-tert-ブチルシクロヘキシル	10	10
5-メチル-3-ヘプタノンオキシム	5	5
酢酸スチラリル	50	50
ゲラニオール	30	30
酢酸ゲラニル	110	110
α-テルピネオール	60	60
酢酸ベンジル	10	10
α-ヘキシルシンナミックアルデヒド	20	20
酢酸トリシクロデセニル	30	30
イソカンフィルシクロヘキサノール	20	20
DPG	218	218
1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン		
シス/トランス=12/88の混合物	5	—
α-ダマスコン	—	5
合計(重量部)	1000	1000

【0031】

実施例3と比較例1について10名の専門パネラーによる香気評価を行った。なお、評価方法は次のとおりである。

(評価方法)

強さを、(5) 強い、(4) やや強い、(3) どちらでもない、(2) やや弱い、(1) 弱い の5段階、拡散性を、(5) 良い、(4) やや良い、(3) 一般的、(2) やや悪い、(1) 悪い の5段階にて評価し、各パネラーの評点の相加平均を総合評点とし、評価結果を表3に示す。

【0032】

【表 3】

パネラー	実施例3		比較例1	
	強さ	拡散性	強さ	拡散性
1	4	4	4	3
2	5	4	3	3
3	5	5	5	4
4	3	3	3	2
5	5	4	4	3
6	4	4	3	3
7	4	5	4	4
8	3	4	4	3
9	5	4	3	3
10	4	3	3	4
総合評点	4.2	4	3.6	3.2

【0033】

以上のように本発明品を使用した実施例3の方が拡散性に富んだ、フレッシュなシトラス様香気が増強され好ましいという評価結果が得られた。

【0034】

実施例 4, 5, 6 : ハーバル・フローラルタイプ香料の調製

参考例 1 で製造した 1-(6-メチレン-2, 2, 3-トリメチルシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オン、実施例 1 で製造した 1-(2, 5, 6, 6-テトラメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン及び実施例 2 で製造した 1-(2, 5, 6, 6-テトラメチルシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オンをそれぞれ用いて、下記に記載の処方でハーバル・フローラルタイプの香料組成物を調製した。同様に比較例 2 として実施例 4, 5, 6 で使用した本発明品の代わりにカンファーを使用した香料組成物を調製した。

【0035】

【表 4】

(処方内容)

成分名	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2
d-リモネン	30	30	30	30
p-サイメン	10	10	10	10
α -ピネン	50	50	50	50
β -ピネン	5	5	5	5
カンフェン	15	15	15	15
リナロール	200	200	200	200
酢酸リナリル	200	200	200	200
ユーカリ オイル	70	70	70	70
ラベンダー オイル	150	150	150	150
2-ヘプタノン	3	3	3	3
ゲラニオール	10	10	10	10
酢酸トリメチルヘキシル	65	65	65	65
α -テルピネオール	50	50	50	50
酢酸テルピニル	25	25	25	25
クマリン	7	7	7	7
1-(2,5,6,6-テトラメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン	110	—	—	—
1-(6-メチレン-2,2,3-トリメチルシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オン シス/トランス=10/90の混合物	—	110	—	—
1-(2,5,6,6-テトラメチルシクロヘキサン-1-イル)プロパン-2-オン	—	—	110	—
カンファー	—	—	—	110
合計(重量部)	1000	1000	1000	1000

【0036】

実施例 4, 5, 6 と比較例 2 について 10 名の専門パネラーによって前期と同様な方法で香気評価を行い、評価結果を表 5 に示す。

【0037】

【表 5】

パネラー	実施例 4		実施例 5		実施例 6		比較例 2	
	強さ	拡散性	強さ	拡散性	強さ	拡散性	強さ	拡散性
1	4	3	4	4	5	4	3	2
2	5	4	4	5	5	4	3	3
3	4	4	5	4	4	4	4	3
4	4	5	4	4	5	4	3	3
5	5	4	5	5	4	3	4	2
6	4	4	5	5	5	3	3	2
7	5	5	4	4	5	5	3	3
8	5	4	4	4	4	4	4	4
9	4	4	3	3	4	4	2	3
10	3	3	4	4	4	4	3	3
総合評点	4.3	4.0	4.2	4.2	4.5	3.9	3.2	2.8

【0038】

以上のように本発明品を使用した実施例 4, 5, 6 のいずれも比較例 2 よりも拡散性に富んだ、フレッシュなハーバル・フローラル様香気が増強され好ましいという評価結果が得られた。

【0039】

実施例 7：シャンプーへの賦香例

実施例 3，4，5，6 及び比較例 1，2 の各香料組成物を下記処方のシャンプーベースにそれぞれ 0.3 % ずつ賦香し、シャンプー組成物を調製した。

【0040】

【表 6】

(処方内容)

成分名	重量%
POEラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン	16.0
ラウリルジメチルアミンオキサイド	5.0
ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	5.0
エチレングリコールジステアレート	3.0
プロピレングリコール	3.0
安息香酸ナトリウム	0.5
香料(実施例3, 4, 5, 6及び比較例1, 2に記載の各香料組成物)	0.3
色素	適量
精製水	残量
合計	100.0

10

【0041】

得られたそれぞれのシャンプー組成物について 10 名の専門パネラーによる香気評価を行い、実施例 3 および比較例 1 の香料組成物を使用したシャンプーの香気評価を表 7 に示し、実施例 4，5，6 および比較例 2 の香料組成物を使用したシャンプーの香気評価を表 8 に示す。なお、評価方法は次のとおりである。

20

(評価方法)

強さを、(5) 強い、(4) やや強い、(3) どちらでもない、(2) やや弱い、(1) 弱い の 5 段階、嗜好性を、(5) 良い、(4) やや良い、(3) 一般的、(2) やや悪い、(1) 悪い の 5 段階にて評価し、各パネラーの評点の相加平均を総合評点とした。

【0042】

【表 7】

パネラー	実施例 3		比較例 1	
	強さ	嗜好性	強さ	嗜好性
1	4	4	3	3
2	4	4	2	3
3	5	4	4	4
4	3	3	3	2
5	4	4	4	3
6	4	4	3	3
7	4	5	5	4
8	3	4	4	3
9	3	3	2	3
10	4	4	3	4
総合評点	3.8	3.9	3.3	3.2

30

40

【0043】

以上のように本発明品を使用した実施例 3 の方がより嗜好性の高い、フレッシュなシトラス様香気が増強され好ましいという評価結果が得られた。

【0044】

【表 8】

パネラー	実施例 4		実施例 5		実施例 6		比較例 2	
	強さ	嗜好性	強さ	嗜好性	強さ	嗜好性	強さ	嗜好性
1	4	3	3	3	4	4	3	2
2	5	4	4	5	4	3	3	3
3	4	4	5	4	4	4	4	3
4	4	5	4	4	5	4	3	3
5	5	4	5	3	4	3	4	2
6	3	3	4	3	5	3	3	2
7	4	4	3	4	4	4	3	3
8	4	4	4	4	4	4	4	4
9	4	4	3	3	3	4	2	3
10	3	3	4	4	4	4	3	3
総合評点	4.0	3.8	3.9	3.7	4.1	3.7	3.2	2.8

【0045】

以上のように本発明品を使用した実施例 4, 5, 6 のいずれも比較例 2 よりも嗜好性の高い、フレッシュなハーバル・フローラル様香気が増強され好ましいという評価結果が得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 1 B 9/00 (2006.01) C 1 1 B 9/00 N
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(56)参考文献 特開平 1 0－1 9 5 0 1 4 (J P, A)
特開平 1 0－2 2 6 6 6 4 (J P, A)
欧州特許出願公開第 0 0 6 7 6 3 9 3 (E P, A 1)
英国特許第 0 0 7 6 8 6 8 5 (G B, B)
Helvetica Chimica Acta, 1 9 4 7 年, 30, p.2168-2198

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 4 9 / 2 1
C 0 7 C 4 9 / 1 1
C 0 7 C 4 5 / 6 7
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)