

【請求項 5】

式(1)中、 R^1 が炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素基である、請求項1に記載の香料組成物。

【請求項 6】

式(1)中、 R^1 が1つ以上の炭素-炭素二重結合を有する炭化水素基である、請求項5に記載の香料組成物。

【請求項 7】

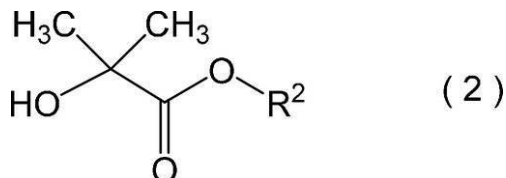
式(1)中、 R^1 が分岐状の炭化水素基である、請求項5又は6に記載の香料組成物。

【請求項 8】

式(2)で表される化合物。

10

【化 2】



(式(2)中、 R^2 は無置換の炭素数7~20の飽和した分岐状の鎖状炭化水素基である。ただし、2-エチルヘキシル基、*t*-オクチル基を除く。)

【請求項 9】

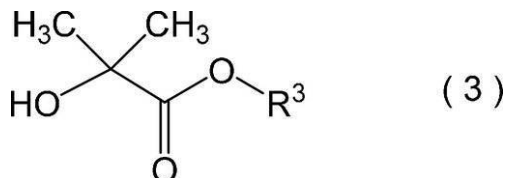
20

式(2)中、 R^2 が少なくとも1つ以上の四級炭素原子を有する、請求項8に記載の化合物。

【請求項 10】

式(3)で表される化合物。

【化 3】



30

(式(3)中、 R^3 は炭素数7~20の不飽和の鎖状炭化水素基を示す。)

【請求項 11】

式(3)中、 R^3 が少なくとも1つ以上の炭素-炭素二重結合を有する炭化水素基である、請求項10に記載の化合物。

【請求項 12】

式(3)中、 R^3 が分岐状の炭化水素基である、請求項10又は11に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、 - ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物及び香料組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

イソ酪酸エステルには香料として有用な化合物があることが知られている。例えば、非特許文献1には各種のイソ酪酸エステルが主としてフレーバーとして用いられており、具体的にはイソ酪酸メチルが甘いアプリコット様、イソ酪酸プロピルが重いパイナップル様、イソ酪酸ブチルが新鮮なリンゴ及びバナナ様、イソ酪酸イソアミルが甘いアプリコット及びパイナップル様といった、いずれもフルーツ香のフレーバー素材であることの記載がある。

また、特許文献1には 位に酸素との結合を持つイソ酪酸エステルとして、 - アルコ

50

キシイソ酪酸の直鎖又は分岐した炭素数4～12のアルキルエステルが香料として有用であることが開示されており、 α -エトキシイソ酪酸ノルマルヘキシルがラベンダー様の香気を持つと記載がある。

【0003】

炭素数7以上の鎖状高級アルコールの α -ヒドロキシイソ酪酸エステルには多くの公知物質があり、例えば特許文献2では α -ヒドロキシイソ酪酸の炭素数8～20のアルキルエステルが潤滑油、樹脂添加剤として有用であり、塩酸の存在下にアセトンシアンヒドリンと対応するアルコールから合成できることが開示されている。具体的には α -ヒドロキシイソ酪酸の2-エチルヘキシルエステル、デシルエステルとドデシルエステルの混合物、ヘキサデシルエステルとオクタデシルエステルとエイコサエステルの混合物が開示されている。

10

【0004】

また、非特許文献2では α -ヒドロキシイソ酪酸オクチルが特殊な触媒種の存在下に α -ヒドロキシイソ酪酸とオクチルアルコールを反応させることにより選択的に合成できることが開示されている。非特許文献3では α -ヒドロキシイソ酪酸ノニルが酸触媒種の存在下に α -ヒドロキシイソ酪酸とノニルアルコールから合成できることが開示されている。特許文献3では α -ヒドロキシイソ酪酸デシルが表面活性剤の原料として有用であることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【文献】米国特許第3,368,943号明細書

【文献】チェコスロバキア特許第240,718号明細書

【文献】米国特許第5,260,051号明細書

【非特許文献】

【0006】

【文献】「合成香料 化学と商品知識 増補新版」、化学工業日報社、2016年、580～582ページ

【文献】Organic Letters (2005), 7(22), 5047-5050.

【文献】Zhurnal Organicheskoi Khimii (1971), 7(9), 1875-8.

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、香料及び調合香料素材として有用な α -ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物を提供することである。更に本発明が解決しようとする別の課題は、 α -ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物を有効成分として含有する香料組成物、及び該化合物の香料としての使用を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

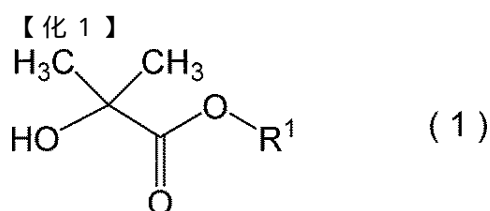
本発明者らは、種々の化合物を合成し、その香気について鋭意検討したところ、 α -ヒドロキシイソ酪酸の特定のエステル化合物が香料及び調合香料素材として有用であることを見出した。

40

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

【0009】

<1> 式(1)で表される化合物を有効成分として含有する香料組成物。



(式(1)中、R¹は炭素数7～20の鎖状炭化水素基を示し、直鎖状又は分岐状であってよく、飽和基でも不飽和基でもよい。不飽和基である場合には1つ以上の炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を持っていてもよい。)

< 2 > 式(1)中、R¹が直鎖状の炭化水素基である、上記< 1 >に記載の香料組成物。 10

< 3 > 式(1)中、R¹が分岐状の炭化水素基である、上記< 1 >に記載の香料組成物。

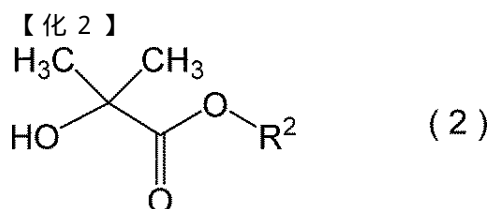
< 4 > 式(1)中、R¹が少なくとも1つ以上の四級炭素原子を有する、上記< 3 >に記載の香料組成物。

< 5 > 式(1)中、R¹が炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素基である、上記< 1 >に記載の香料組成物。

< 6 > 式(1)中、R¹が1つ以上の炭素-炭素二重結合を有する炭化水素基である、上記< 5 >に記載の香料組成物。

< 7 > 式(1)中、R¹が分岐状の炭化水素基である、上記< 5 >又は< 6 >に記載の香料組成物。

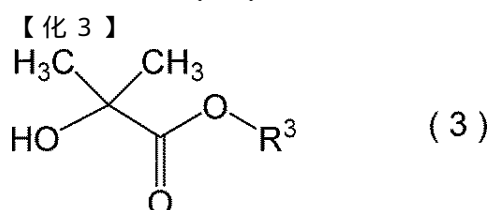
< 8 > 式(2)で表される化合物。 20



(式(2)中、R²は炭素数7～20の飽和した分岐状の鎖状炭化水素基である。ただし、2-エチルヘキシル基を除く。)

< 9 > 式(2)中、R²が少なくとも1つ以上の四級炭素原子を有する、上記< 8 >に記載の化合物。 30

< 10 > 式(3)で表される化合物。



(式(3)中、R³は炭素数7～20の不飽和の鎖状炭化水素基を示す。)

< 11 > 式(3)中、R³が少なくとも1つ以上の炭素-炭素二重結合を有する炭化水素基である、上記< 10 >に記載の化合物。 40

< 12 > 式(3)中、R³が分岐状の炭化水素基である、上記< 10 >又は< 11 >に記載の化合物。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、香料及び調合香料素材として有用な - ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物を提供することができる。更に本発明によれば、 - ヒドロキシイソ酪酸エステル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ができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

[香料組成物及び使用]

本発明の香料組成物は、下記式(1)で表される化合物を有効成分として含む。従来、
-ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物については、報告があるが、-ヒドロキシイソ酪酸エステル固有の香りについて、先行文献に記載はなかった。

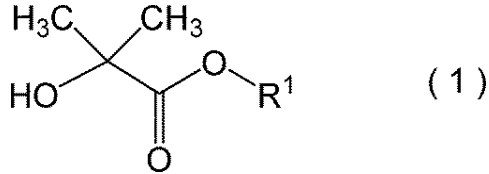
【0012】

以下、本発明について、詳細に説明する。

<式(1)で表される化合物>

本発明の香料組成物に用いられる化合物は、下記式(1)で表される。

【化4】



10

(式(1)中、R¹は炭素数7~20の鎖状炭化水素基を示し、直鎖状又は分岐状であってよく、飽和基でも不飽和基でもよい。不飽和基である場合には1つ以上の炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を持っていてもよい。)

【0013】

式(1)中、R¹は炭素数7~20の鎖状炭化水素基であり、好ましくは炭素数7~15の鎖状炭化水素基である。

R¹が飽和した鎖状炭化水素基である場合、好ましくは炭素数7~20の飽和した分岐状の鎖状炭化水素基であり、より好ましくは炭素数7~10の飽和した分岐状の鎖状炭化水素基である。

20

R¹が不飽和の鎖状炭化水素基である場合、好ましくは炭素数7~20の不飽和の鎖状炭化水素基であり、より好ましくは炭素数8~15の不飽和の鎖状炭化水素基である。

式(1)中、R¹としては、具体的には、ノルマルヘプチル基、ヘプタン-2-イル基、ヘプタン-3-イル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、2,4-ジメチルペンチル基、2,2-ジメチルペンチル基、2,4-ジメチルペンタン-3-イル基、5-メチルヘキサ-2-イル基、ノルマルオクチル基、オクタン-2-イル基、オクタン-3-イル基、2-エチルヘキシル基、2-エチル-4-メチルペンチル基、2,2-ジメチルヘキシル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、4,4-ジメチルヘキサ-2-イル基、3,4-ジメチルヘキサ-2-イル基、6-メチルヘプタン-2-イル基、5-メチルヘプタン-4-イル基、5-メチルヘプタン-3-イル基、ノルマルノニル基、ノナン-2-イル基、ノナン-3-イル基、7-メチルオクチル基、6-メチルオクタン-2-イル基、2,6-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチルヘプタン-4-イル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、ノルマルデシル基、8-メチルノニル基、3-プロピルヘプチル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチル-5-メチルヘプチル基、4,7-ジメチルオクタン-3-イル基、2,3,5-トリメチルヘプチル基、2,5,6-トリメチルヘプチル基、3,5,5-トリメチルヘプチル基、ノルマルウンデシル基、ウンデカン-2-イル基、ノルマルドデシル基、4,8-ジメチルデシル基、5,9-ジメチルデシル基、3,4,5,6,6-ペンタメチルヘプタン-2-イル基、11-メチルドデシル基、6,10-ジメチルウンデカン-2-イル基、3,7,9-トリメチルデシル基、ノルマルテトラデシル基、2,6,10-トリメチルウンデカニル基、3,7,11-トリメチルドデカデシル基、ノルマルヘキサデシル基、ノルマルオクタデシル基、6,10,14-トリメチルペンタデカン-2-イル基、ノルマルエイコシル基、3,7,11,15-テトラメチルヘキサデシル基、1-オクテン-3-イル基、1-ノナン-3-イル基、6-メチル-5-ヘプテン-2-イル基、5-メチル-2-ヘプテン-4-イル基、4,4-ジメチル-5-ヘキセン-2-イル基、6-ノネニル基、2,6-ノナジエニル基、3,6-ノナジエニル基、2,6-ジメチル-5-ヘプテニル基、9-デセニル基、3,7-ジメチル-6-オクテニル基、3,7-ジメチル-2,6-オクタジエニル基、2-イソプロベニル-5-メチル-4-ヘキセニル基、2-イソプロピル-

30

40

50

5 - メチル - 2 - ヘキセニル基、4, 7 - ジメチル - 6 - オクテン - 3 - イル基、2, 5, 6 - トリメチル - 4 - ヘプテニル基、3, 5, 5 - トリメチル - 2, 6 - ヘプタジエニル基、9 - ウンデセニル基、10 - ウンデセニル基、4 - メチル - 3 - デセン - 5 - イル基、4, 8 - ジメチル - 4, 9 - デカジエニル基、5, 9 - ジメチル - 4, 8 - デカジエニル基、3, 5, 6, 6 - テトラメチル - 4 - メチレンヘプタン - 2 - イル基、6, 10 - ジメチル - 5, 9 - ウンデカジエン - 2 - イル基、3, 7, 9 - トリメチル - 2, 6 - デカジエニル基、2, 6, 10 - トリメチル - 9 - ウンデセニル基、2, 6, 10 - トリメチル - 5, 9 - ウンデカジエニル基、(E) - 3, 7, 11 - トリメチル - 6, 10 - ドデカジエニル基、(Z) - 3, 7, 11 - トリメチル - 6, 10 - ドデカジエニル基、(2E, 6E) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエニル基、(2E, 6Z) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエニル基、(2Z, 6Z) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエニル基、(2Z, 6E) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエニル基、6, 10, 14 - トリメチル - 5, 9, 13 - ペンタデカトリエン - 2 - イル基、(E) - 3, 7, 11, 15 - テトラメチル - 2 - ヘキサデセニル基、(Z) - 3, 7, 11, 15 - テトラメチル - 2 - ヘキサデセニル基等が挙げられる。

10

【0014】

R¹基が1つ以上の炭素 - 炭素二重結合を持つ場合には、式(1)で表される化合物は、それによって生じる立体異性体のいずれか1つ又は任意の割合での混合物を含む。R¹基が1つ以上の不斉炭素を持つ場合には、式(1)で表される化合物は、それによって生じる光学異性体のいずれか1つ又は任意の割合での混合物を含む。

20

【0015】

上記式(1)で表される化合物は、香料及び調合香料素材として有用であり、フローラルな香気を持ち、それに加えてエステル部位のアルキル基(R)の違いによってウッディー調、フルーティ調、スパイシー調、グリーン調などの香気も同時に示す。

好ましくは、R¹基が飽和した直鎖状炭化水素基である。

好ましくは、R¹基が飽和した分岐状炭化水素基である。

好ましくは、R¹基が飽和した分岐状炭化水素基であって、少なくとも1つ以上の四級炭素原子を有するものである。

好ましくは、R¹基が炭素 - 炭素不飽和結合を有する炭化水素基である。

30

好ましくは、R¹基が炭素 - 炭素不飽和結合を有する分岐状の炭化水素基である。

好ましくは、R¹基が1つ以上の炭素 - 炭素二重結合を有する炭化水素基である。

好ましくは、R¹基が1つ以上の炭素 - 炭素二重結合を有する分岐状の炭化水素基である。

。

特に好ましくは、R¹基が5 - メチルヘキサン - 2 - イル基である。

特に好ましくは、R¹基がノルマルオクチル基である。

特に好ましくは、R¹基がオクタン - 3 - イル基である。

特に好ましくは、R¹基が6 - メチルヘプタン - 2 - イル基である。

特に好ましくは、R¹基が2 - エチルヘキシル基である。

特に好ましくは、R¹基が3, 5, 5 - トリメチルヘキシル基である。

40

特に好ましくは、R¹基が3, 7 - ジメチルオクチル基である。

特に好ましくは、R¹基が1 - オクテン - 3 - イル基である。

特に好ましくは、R¹基が3, 7 - ジメチル - 6 - オクテニル基である。

特に好ましくは、R¹基が(2E, 6E) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエニル基である。

特に好ましくは、R¹基が(2E, 6Z) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエニル基である。

特に好ましくは、R¹基が(2Z, 6Z) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエニル基である。

特に好ましくは、R¹基が(2Z, 6E) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 -

50

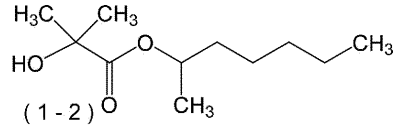
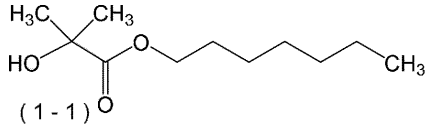
ドデカトリエニル基である。

【 0 0 1 6 】

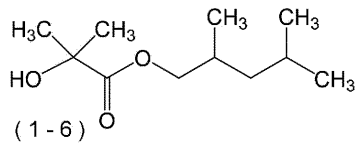
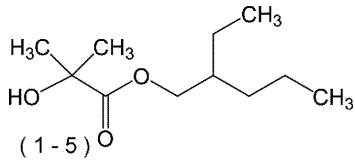
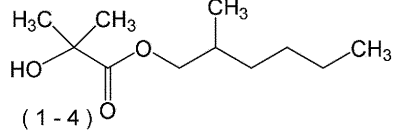
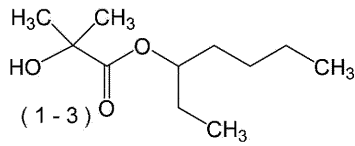
本発明において、式(1)で表される化合物として、以下の式(1-1)~(1-86)のいずれかで表される化合物が例示される。式(1)で表される化合物は、好ましくは下式(1-9)、(1-13)、(1-14)、(1-18)、(1-33)、(1-56)、(1-57)、(1-84)のいずれかで表される化合物である。

【 0 0 1 7 】

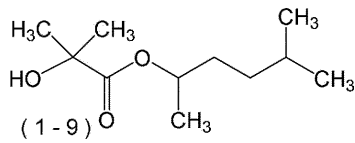
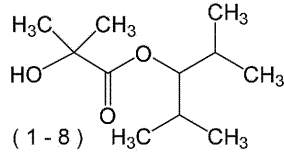
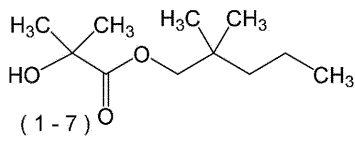
【化5】



10



20



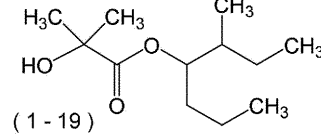
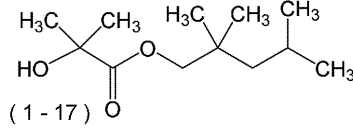
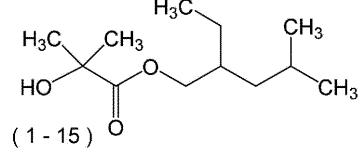
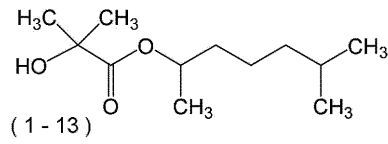
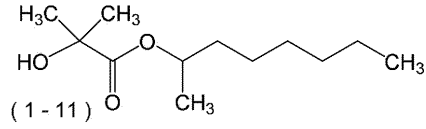
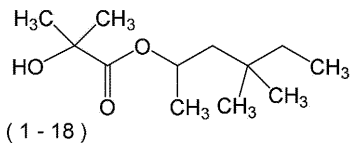
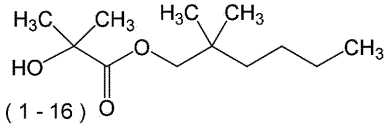
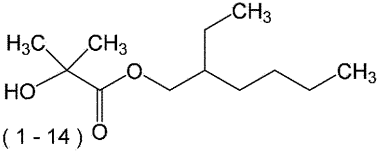
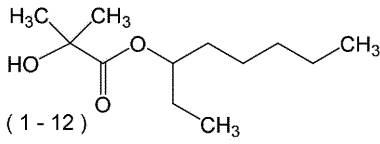
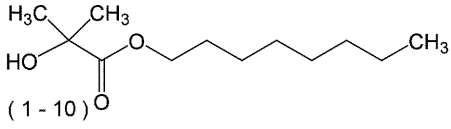
30

【 0 0 1 8 】

40

50

【化6】

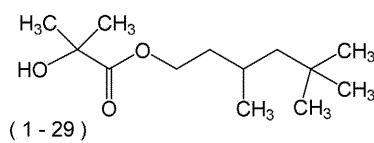
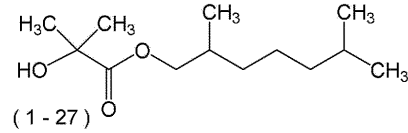
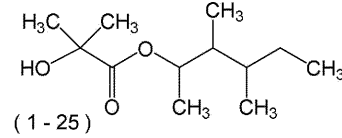
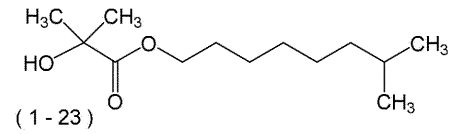
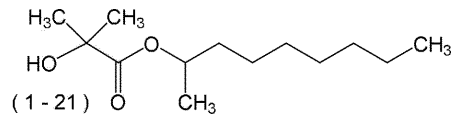
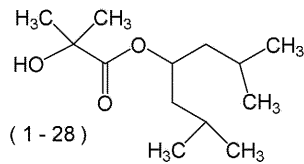
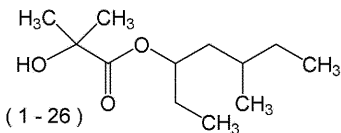
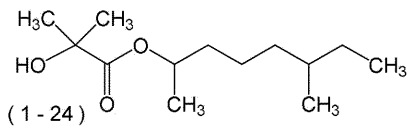
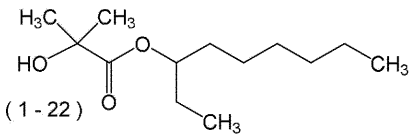
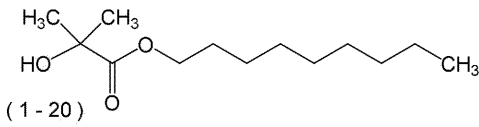


10

20

【0019】

【化7】



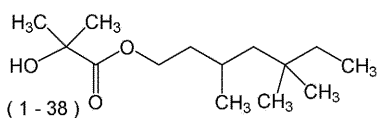
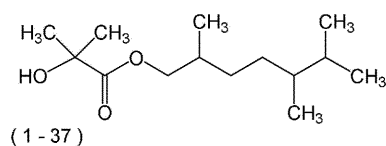
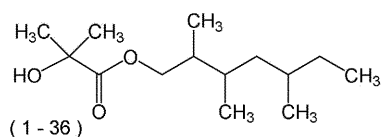
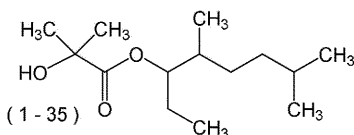
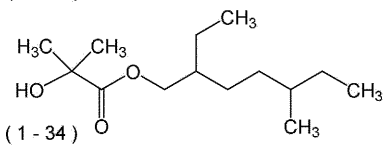
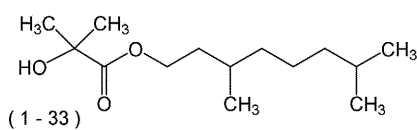
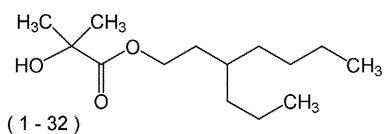
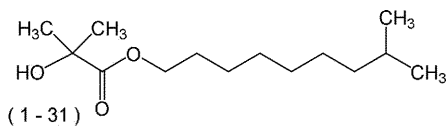
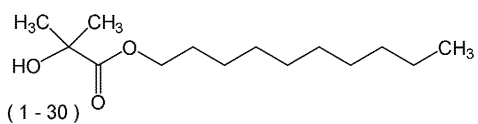
30

40

【0020】

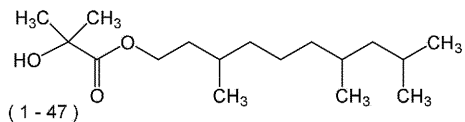
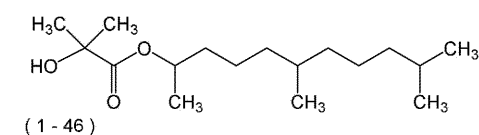
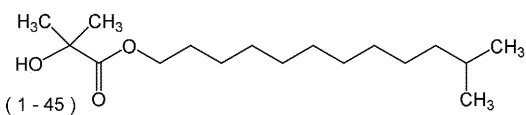
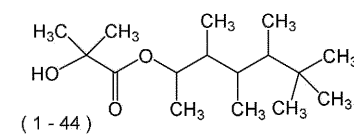
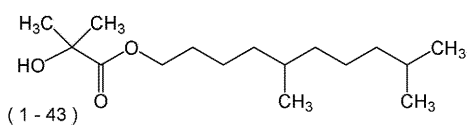
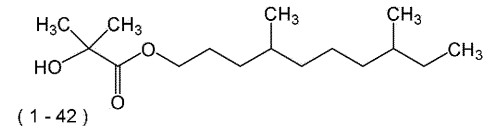
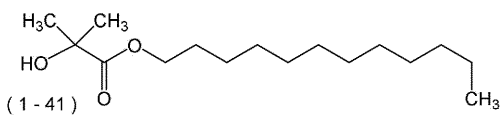
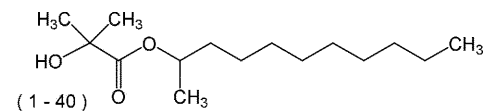
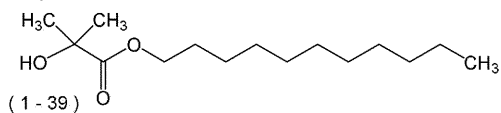
50

【化 8】



【 0 0 2 1 】

【化 9】



【 0 0 2 2 】

10

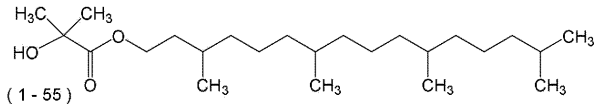
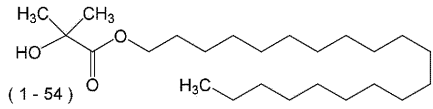
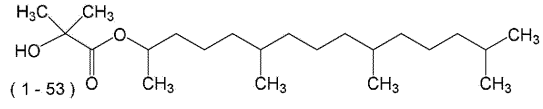
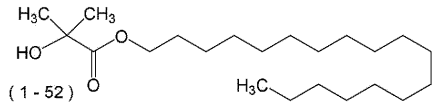
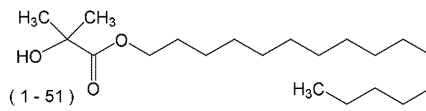
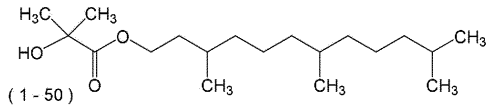
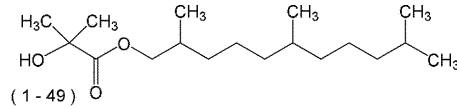
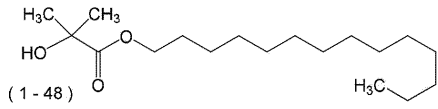
20

30

40

50

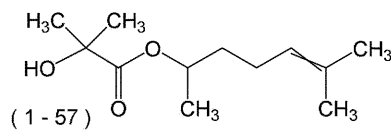
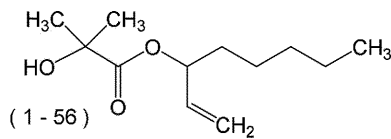
【化 1 0】



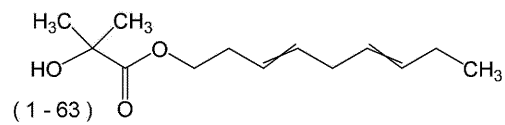
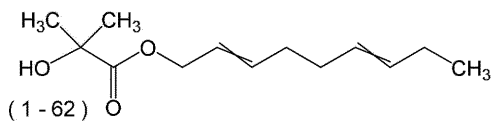
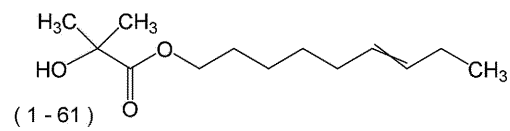
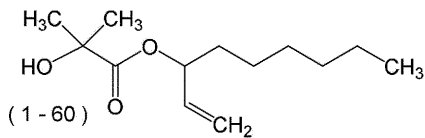
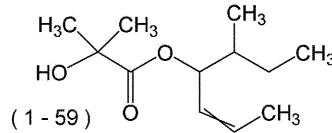
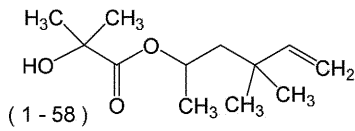
10

【 0 0 2 3】

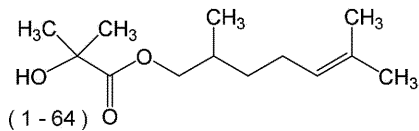
【化 1 1】



20



30

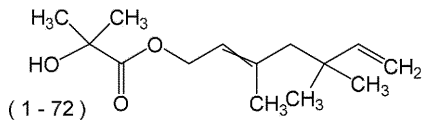
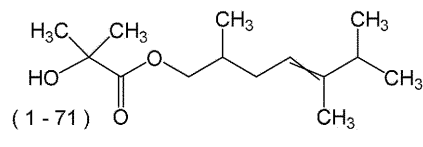
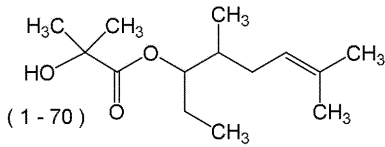
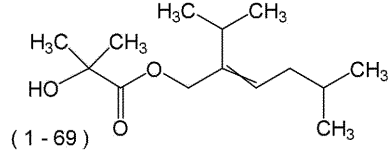
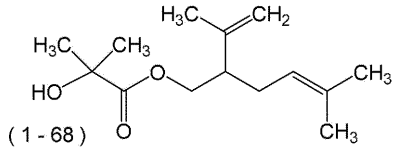
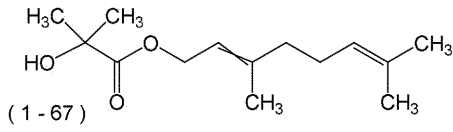
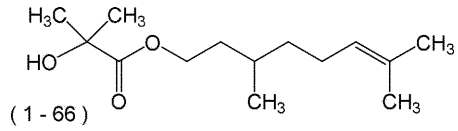
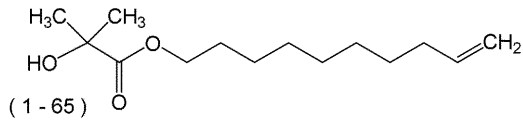


【 0 0 2 4】

40

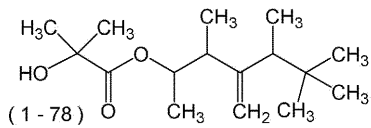
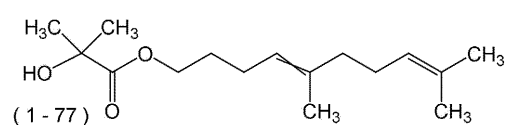
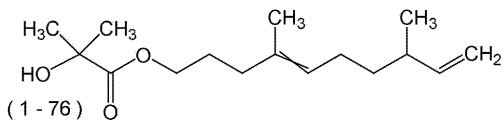
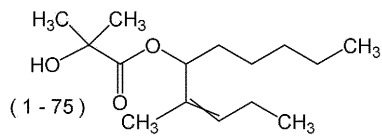
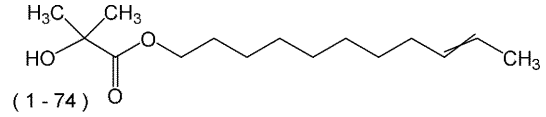
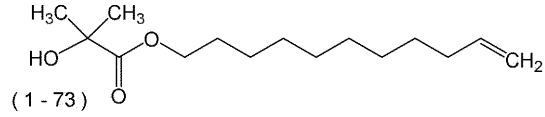
50

【化 1 2】



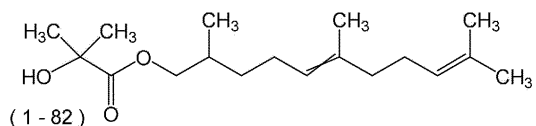
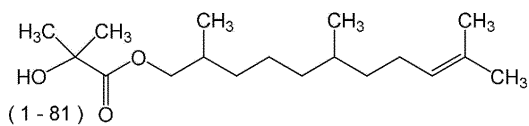
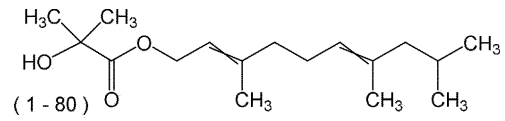
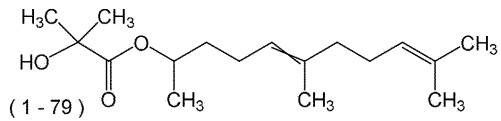
【0 0 2 5】

【化 1 3】



【0 0 2 6】

【化 1 4】



【0 0 2 7】

10

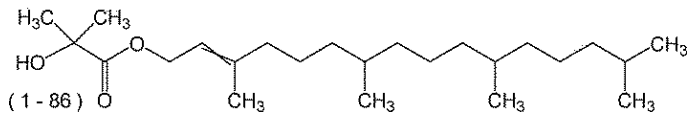
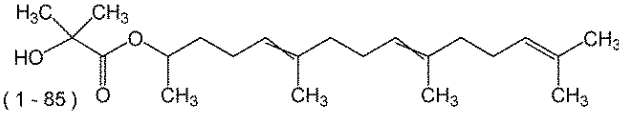
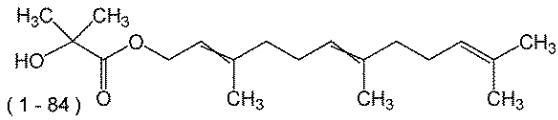
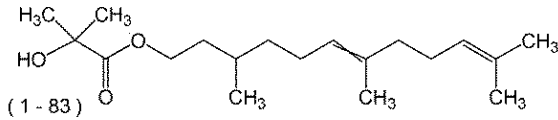
20

30

40

50

【化 1 5】



10

【0028】

例示される化合物において交差した二重線で表される二重結合を含むものは、その二重結合によって生じる立体異性体のトランス体（E体）、シス体（Z体）両方を示す。

【0029】

式（1）で表される化合物は、それ自体が後述するように優れた香気を有することから、香料として有用である。また、香料は、一般に単品で使用されることは少なく、複数の香料を目的に合わせて配合した調合香料（香料組成物）として使用することが多い。式（1）で表される化合物は、調合香料（香料組成物）に配合される香料（「調合香料素材」ともいう。）として有用であり、本発明の香料組成物は、式（1）で表される化合物を有効成分として含有するものである。香料として、上記式（1）で表される化合物を1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

20

また、式（1）で表される化合物が、本発明の効果を損なわない範囲で、少量の不純物、副生成物、夾雑物などを含むことを排除するものではない。

【0030】

式（1）で表される化合物は、フローラルな香気を持つと共にウッディー調、フルーティ調、スパイシー調、グリーン調などの香気を有し、かつ拡散性にも優れる。式（1）で表される化合物を単独で香料として各種化粧品類、保健衛生材料をはじめとして医薬品、日用雑貨品、食品などに添加使用することにより香気を賦与してもよく、また、式（1）で表される化合物を他の調合香料素材等と混合して、後述する香料組成物（調合香料）を調製し、これを各種の製品に配合して香気を付与してもよい。これらの中でも、目的とする香気を得る観点から、式（1）で表される化合物を調合香料素材として香料組成物に配合して、式（1）で表される化合物を有効成分として含有する香料組成物を調製し、該香料組成物を製品に配合することで賦香することが好ましい。

30

【0031】

<香料組成物>

本発明の香料組成物（調合香料）は、式（1）で表される化合物を有効成分として含有する。なお、式（1）で表される化合物を少なくとも1種以上含有すれば特に限定されず、2種以上の式（1）で表される化合物を含有してもよい。

40

本発明の香料組成物は、式（1）で表される化合物を有効成分として含有していればよく、その他の成分については特に限定されないが、他の調合香料素材（以下、「従来香料」ともいう。）を更に含有することが好ましい。

なお、「香料組成物（調合香料）」とは、該香料組成物を各種化粧品類、医薬品、食品、飲料等に添加することで、香気を付与する組成物、又はそれ自体として香水等に使用される組成物であり、従来香料に加え、必要に応じて、溶媒等の添加剤を含有してもよい。

50

式(1)で表される化合物の配合量は、化合物の種類、目的とする香気の種類及び香気の強さ等により異なるが、式(1)で表される化合物の量として香料組成物中に、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、好ましくは90質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。

【0032】

従来香料は、従来公知な香料成分であれば特に制限はなく、広い範囲の香料が使用でき、例えば下記のようなものから単独で又は2種以上を任意の混合比率で選択し、使用することができる。

例えば、リモネン、 α -ピネン、 β -ピネン、テルピネン、セドレン、ロンギフォレン、バレンセン等の炭化水素類；リナロール、シトロネロール、ゲラニオール、ネロール、テルピネオール、ジヒドロミルセノール、エチルリナロール、ファルネソール、ネロリドール、シス-3-ヘキセノール、セドロール、メントール、ボルネオール、 α -フェニルエチルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルヘキサノール、2,2,6-トリメチルシクロヘキシル-3-ヘキサノール、1-(2-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)-2-ブタノール、4-イソプロピルシクロヘキサノール、4-t-ブチルシクロヘキサノール、4-メチル-2-(2-メチルプロピル)テトラヒドロ-2H-ピラン-4-オール、2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール、2-エチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール、イソカンフィルシクロヘキサノール、3,7-ジメチル-7-メトキシオクタン-2-オール等のアルコール類；オイゲノール、チモール、バニリン等のフェノール類；リナリルホルメート、シトロネリルホルメート、ゲラニルホルメート、n-ヘキシルアセテート、シス-3-ヘキセニルアセテート、リナリルアセテート、シトロネリルアセテート、ゲラニルアセテート、ネリルアセテート、テルピニルアセテート、ノピルアセテート、ボルニルアセテート、イソボルニルアセテート、o-t-ブチルシクロヘキシルアセテート、p-t-ブチルシクロヘキシルアセテート、トリシクロデセニルアセテート、ベンジルアセテート、スチラリルアセテート、シンナミルアセテート、ジメチルベンジルカルビニルアセテート、3-ペンチルテトラヒドロピラン-4-イルアセテート、シトロネリルプロピオネート、トリシクロデセニルプロピオネート、アリルシクロヘキシルプロピオネート、エチル2-シクロヘキシルプロピオネート、ベンジルプロピオネート、シトロネリルブチレート、ジメチルベンジルカルビニルn-ブチレート、トリシクロデセニルイソブチレート、メチル2-ノネノエート、メチルベンゾエート、ベンジルベンゾエート、メチルシンナメート、メチルサリシレート、n-ヘキシルサリシレート、シス-3-ヘキセニルサリシレート、ゲラニルチグレート、シス-3-ヘキセニルチグレート、メチルジャスモネート、メチルジヒドロジャスモネート、メチル-2,4-ジヒドロキシ-3,6-ジメチルベンゾエート、エチルメチルフェニルグリシデート、メチルアントラニレート、フルテート等のエステル類；n-オクタナール、n-デカナール、n-ドデカナール、2-メチルウンデカナール、10-ウンデセナール、シトロネラール、シトラール、ヒドロキシシトロネラール、ジメチルテトラヒドロペンズアルデヒド、4(3)-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセン-1-カルボアルデヒド、2-シクロヘキシルプロパナール、p-t-ブチル- α -メチルヒドロシンナミックアルデヒド、p-イソプロピル- α -メチルヒドロシンナミックアルデヒド、p-エチル- α - β -ジメチルヒドロシンナミックアルデヒド、 α -アミルシンナミックアルデヒド、 α -ヘキシルシンナミックアルデヒド、ピペロナール、 α -メチル-3,4-メチレンジオキシヒドロシンナミックアルデヒド等のアルデヒド類；メチルヘプテノン、4-メチレン-3,5,6,6-テトラメチル-2-ヘプタノン、アミルシクロペンタノン、3-メチル-2-(シス-2-ペンテン-1-イル)-2-シクロペンテン-1-オン、メチルシクロペンテノロン、ローズケトン、 α -メチルヨノン、 β -ヨノン、カルボン、メントン、ショウ腦、ヌートカトン、ベンジルアセトン、アニシルアセトン、メチル- α -ナフチルケトン、2,5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3(2H)-

10

20

30

40

50

フラノン、マルトール、7 - アセチル - 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - オクタヒドロ - 1 , 1 , 6 , 7 - テトラメチルナフタレン、ムスコン、シベトン、シクロペンタデカノン、シクロヘキサデセノン等のケトン類；アセトアルデヒドエチルフェニルプロピルアセタール、シトラールジエチルアセタール、フェニルアセトアルデヒドグリセリンアセタール、エチルアセトアセテートエチレングリコールケタール類のアセタール類及びケタール類；アネトール、 α -ナフチルメチルエーテル、 β -ナフチルエチルエーテル、リモネンオキシド、ローズオキシド、1,8 - シネオール、ラセミ体又は光学活性のドデカヒドロ - 3 a , 6 , 6 , 9 a - テトラメチルナフト [2 , 1 - b] フラン等のエーテル類；シトロネリルニトリル等のニトリル類； α -ノナラクトン、 β -ウンデカラクトン、 γ -デカラクトン、 δ -ジャスモラクトン、クマリン、シクロペンタデカノリド、シクロヘキサデカノリド、アンブレットリド、エチレンブラシレート、11 - オキサヘキサデカノリド等のラクトン類；オレンジ、レモン、ベルガモット、マンダリン、ペパーミント、スペアミント、ラベンダー、カモミル、ローズマリー、ユーカリ、セージ、バジル、ローズ、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、セダー、ヒノキ、サンダルウッド、ベチバー、パチョリ、ラブダナム等の天然精油や天然抽出物；合成香料等の他の香料物質等である。

10

【 0 0 3 3 】

また、香料組成物は、調合香料素材以外の構成成分として、ポリオキシエチレンラウリル硫酸エーテル等の界面活性剤；ジプロピレングリコール、ジエチルフタレート、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルミリステート、トリエチルシトレート等の溶媒；酸化防止剤；着色剤等も含んでいてもよい。

20

【 0 0 3 4 】

式 (1) で表される化合物は、フローラルな香気を有すると共に、ウッディー調、フルーティ調、スパイシー調、グリーン調などの香気を有することから、従来香料と組み合わせることによりフローラル調と共に自然なウッディー調、フルーティ調、スパイシー調、グリーン調を賦与できるため、各種香粧品類、保健衛生材料をはじめとして医薬品、日用雑貨品、食品などへの添加し、香気を賦与するのに有用である。

【 0 0 3 5 】

式 (1) で表される化合物を含有する香料組成物を、香気付与のため、及び配合対象物の香気の改良を行うために添加できるものとしては香粧品類、健康衛生材料、雑貨、飲料、食品、医薬部外品、医薬品等の各種製品を挙げることができ、例えば、香水、コロソネ類等のフレグランス製品；シャンプー、リンス類、ヘアートニック、ヘアークリーム類、ムース、ジェル、ポマード、スプレーその他毛髪用化粧品類；化粧水、美容液、クリーム、乳液、パック、ファンデーション、おしろい、口紅、各種メイクアップ類等の肌用化粧品類；皿洗い洗剤、洗濯用洗剤、ソフトナー類、消毒用洗剤類、消臭洗剤類、室内芳香剤、ファニチャーケア、ガラスクリーナー、家具クリーナー、床クリーナー、消毒剤、殺虫剤、漂白剤、殺菌剤、忌避剤、その他の各種健康衛生用洗剤類；歯磨、マウスウォッシュ、入浴剤、制汗製品、パーマ液等の医薬部外品；トイレットペーパー、ティッシュペーパー等の雑貨；医薬品等；食品等の香気成分として使用することができる。

30

【 0 0 3 6 】

上記製品中の香料組成物の配合量は特に限定されず、賦香すべき製品の種類、性質及び官能的効果などに応じて、香料組成物の配合量は広い範囲に渡って選択することができる。例えば、0.00001質量%以上、好ましくは0.0001質量%以上、更に好ましくは0.001質量%以上であり、例えば香水等のフレグランスの場合には100質量%であってもよく、好ましくは80質量%以下、更に好ましくは60質量%以下、より更に好ましくは40質量%以下である。

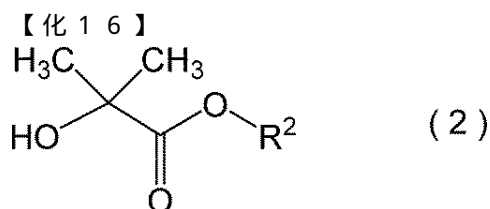
40

【 0 0 3 7 】

[式 (2) で表される化合物]

本発明の化合物は、式 (2) で表される。以下、式 (2) で表される化合物を、「本発明の分岐イソ酪酸エステル」ともいう。

50



(式(2)中、 R^2 は炭素数7～20の飽和した分岐状の鎖状炭化水素基を示す。ただし、2-エチルヘキシル基を除く。)

【0038】

従来、 α -ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物については報告があるが、炭素数7～20の飽和した分岐状炭化水素基の α -ヒドロキシイソ酪酸エステルについては、2-エチルヘキシル基を除いて先行文献に記載はなかった。

10

【0039】

式(2)中、 R^2 は炭素数7～20の飽和した分岐状の鎖状炭化水素基であり、好ましくは炭素数7～10の飽和した分岐状の鎖状炭化水素基である。

式(2)中、 R^2 としては、具体的には2-メチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、2,4-ジメチルペンチル基、2,2-ジメチルペンチル基、2,4-ジメチルペンタン-3-イル基、5-メチルヘキサン-2-イル基、2-エチル-4-メチルペンチル基、2,2-ジメチルヘキシル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、4,4-ジメチルヘキサン-2-イル基、3,4-ジメチルヘキサン-2-イル基、6-メチルヘプタン-2-イル基、5-メチルヘプタン-4-イル基、5-メチルヘプタン-3-イル基、7-メチルオクチル基、6-メチルオクタン-2-イル基、2,6-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチルヘプタン-4-イル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、8-メチルノニル基、3-プロピルヘプチル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチル-5-メチルヘプチル基、4,7-ジメチルオクタン-3-イル基、2,3,5-トリメチルヘプチル基、2,5,6-トリメチルヘプチル基、3,5,5-トリメチルヘプチル基、4,8-ジメチルデシル基、5,9-ジメチルデシル基、3,4,5,6,6-ペンタメチルヘプタン-2-イル基、11-メチルドデシル基、6,10-ジメチルウンデカン-2-イル基、3,7,9-トリメチルデシル基等が挙げられる。

20

【0040】

R^2 基が不斉炭素を持つ場合には、式(2)で表される化合物は、それによって生じる光学異性体のいずれか1つ又は任意の割合での混合物を含む。

30

【0041】

好ましくは、 R^2 基が飽和した分岐状炭化水素基である。

好ましくは、 R^2 基が飽和した分岐状炭化水素基であって、少なくとも1つ以上の四級炭素原子を有するものである。

特に好ましくは、 R^2 基が5-メチルヘキサン-2-イル基である。

特に好ましくは、 R^2 基が6-メチルヘプタン-2-イル基である。

特に好ましくは、 R^2 基が3,5,5-トリメチルヘキシル基である。

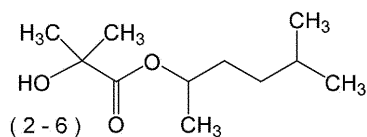
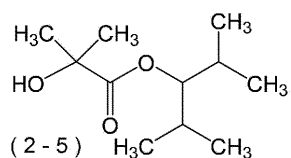
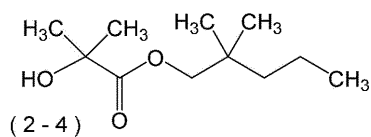
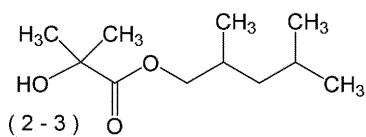
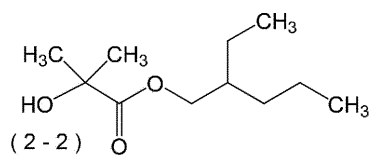
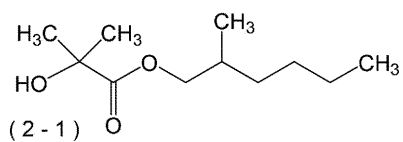
特に好ましくは、 R^2 基が3,7-ジメチルオクチル基である。

40

本発明の分岐イソ酪酸エステルとしては、下記式(2-1)～(2-33)のいずれかで表される化合物が例示される。

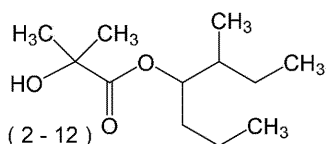
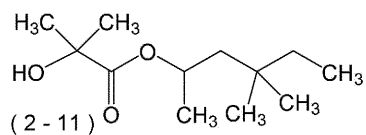
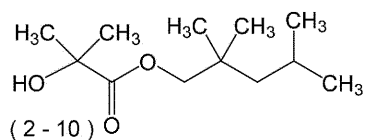
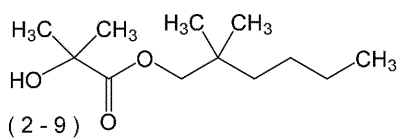
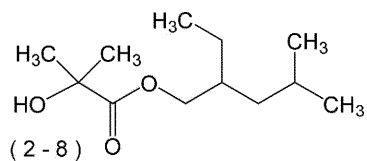
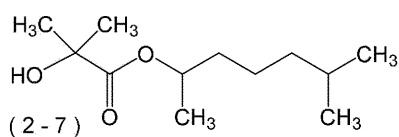
【0042】

【化 1 7】



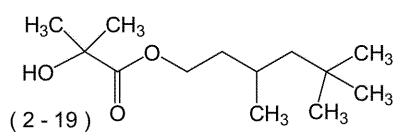
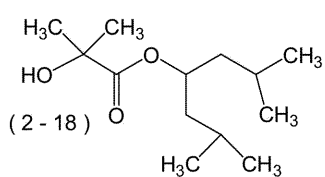
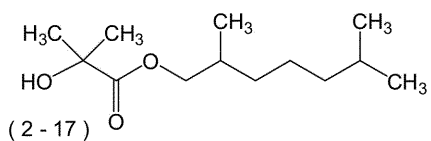
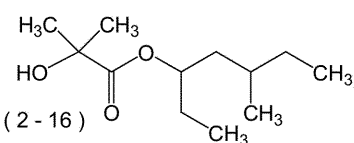
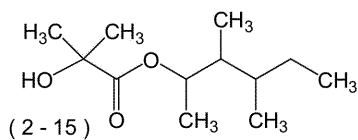
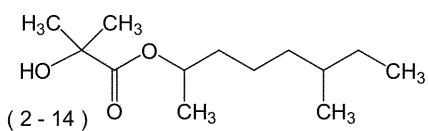
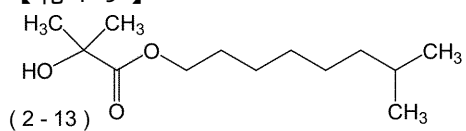
【 0 0 4 3】

【化 1 8】



【 0 0 4 4】

【化 1 9】



【 0 0 4 5】

10

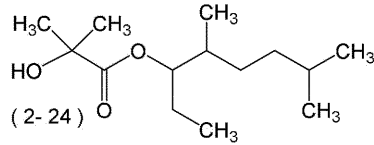
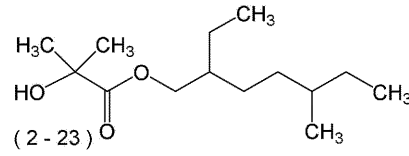
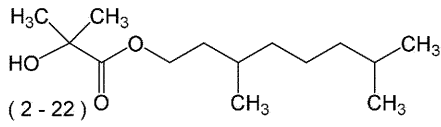
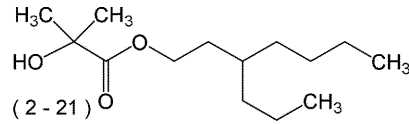
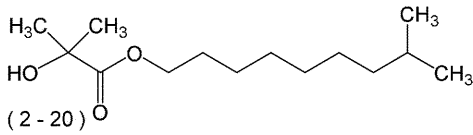
20

30

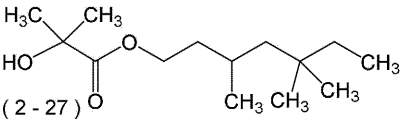
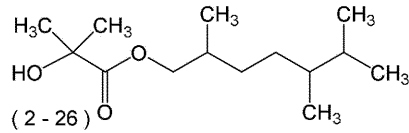
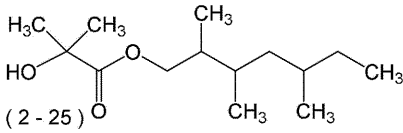
40

50

【化 2 0】



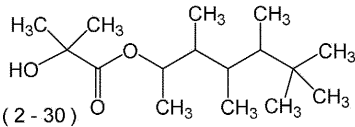
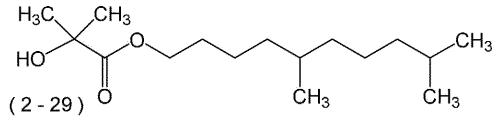
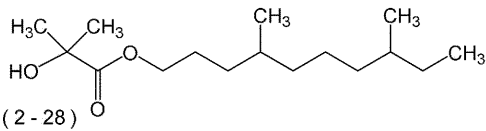
10



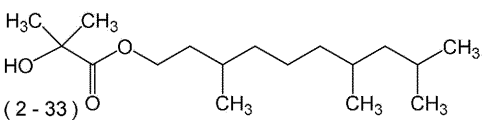
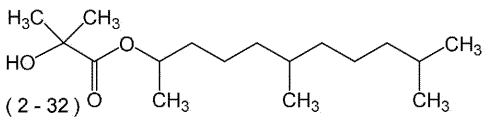
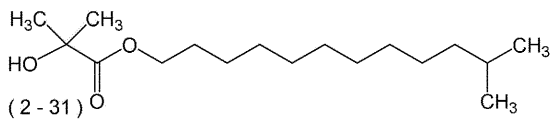
20

【 0 0 4 6】

【化 2 1】



30



40

【 0 0 4 7】

例示されているように本発明の分岐イソ酪酸エステルは、炭素数7～20の飽和した分岐状炭化水素基の - ヒドロキシイソ酪酸エステル（ただし、2 - エチルヘキシル基を除く）である。また、本発明の分岐イソ酪酸エステルは、好ましくは少なくとも1つ以上の四級炭素原子を有するものを含む。

【 0 0 4 8】

なお、本発明の分岐イソ酪酸エステルは、式（1）で表される化合物の R¹ の飽和直鎖状

50

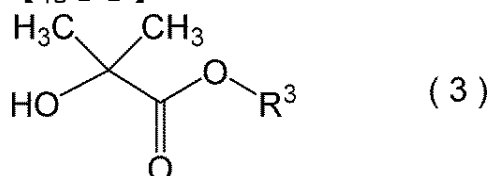
の炭化水素基、及び不飽和の炭化水素基を除いたものである。従って、本発明の分岐イソ酪酸エステルは、単独で香料として有用であり、また、香料組成物の有効成分として有用である。

【0049】

[式(3)で表される化合物]

本発明の化合物は、式(3)で表される。以下、式(3)で表される化合物を、「本発明の不飽和イソ酪酸エステル」ともいう。

【化22】



10

(式(3)中、R³は炭素数7~20の不飽和の鎖状炭化水素基を示す。)

【0050】

従来、 α -ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物については報告があるが、炭素数7~20の不飽和の炭化水素基の α -ヒドロキシイソ酪酸エステルについては先行文献に記載はなかった。

【0051】

式(3)中、R³は炭素数7~20の不飽和の鎖状炭化水素基であり、好ましくは炭素数8~15の不飽和の鎖状炭化水素基である。

20

式(3)中、R³としては、具体的には1-オクテン-3-イル基、1-ノネン-3-イル基、6-メチル-5-ヘプテン-2-イル基、5-メチル-2-ヘプテン-4-イル基、4,4-ジメチル-5-ヘキセン-2-イル基、6-ノネニル基、2,6-ノナジエニル基、3,6-ノナジエニル基、2,6-ジメチル-5-ヘプテニル基、9-デセニル基、3,7-ジメチル-6-オクテニル基、3,7-ジメチル-2,6-オクタジエニル基、2-イソプロペニル-5-メチル-4-ヘキセニル基、2-イソプロピル-5-メチル-2-ヘキセニル基、4,7-ジメチル-6-オクテン-3-イル基、2,5,6-トリメチル-4-ヘプテニル基、3,5,5-トリメチル-2,6-ヘプタジエニル基、9-ウンデセニル基、10-ウンデセニル基、4-メチル-3-デセン-5-イル基、4,8-ジメチル-4,9-デカジエニル基、5,9-ジメチル-4,8-デカジエニル基、3,5,6,6-テトラメチル-4-メチレンヘプタン-2-イル基、6,10-ジメチル-5,9-ウンデカジエン-2-イル基、3,7,9-トリメチル-2,6-デカジエニル基、2,6,10-トリメチル-9-ウンデセニル基、2,6,10-トリメチル-5,9-ウンデカジエニル基、(E)-3,7,11-トリメチル-6,10-ドデカジエニル基、(Z)-3,7,11-トリメチル-6,10-ドデカジエニル基、(2E,6E)-3,7,11-トリメチル-2,6,10-ドデカトリエニル基、(2E,6Z)-3,7,11-トリメチル-2,6,10-ドデカトリエニル基、(2Z,6Z)-3,7,11-トリメチル-2,6,10-ドデカトリエニル基、(2Z,6E)-3,7,11-トリメチル-2,6,10-ドデカトリエニル基、6,10,14-トリメチル-5,9,13-ペンタデカトリエン-2-イル基、(E)-3,7,11,15-テトラメチル-2-ヘキサデセニル基、(Z)-3,7,11,15-テトラメチル-2-ヘキサデセニル基、等が挙げられる。

30

40

【0052】

R³基が1つ以上の炭素-炭素二重結合を持つ場合には、式(3)で表される化合物は、それによって生じる立体異性体のいずれか1つ又は任意の割合での混合物を含む。R³基が不斉炭素を持つ場合には、式(3)で表される化合物は、それによって生じる光学異性体のいずれか1つ又は任意の割合での混合物を含む。

【0053】

好ましくは、R³基が炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素基である。

50

好ましくは、 R^3 基が炭素 - 炭素不飽和結合を有する分岐状の炭化水素基である。

好ましくは、 R^3 基が1つ以上の炭素 - 炭素二重結合を有する炭化水素基である。

好ましくは、 R^3 基が1つ以上の炭素 - 炭素二重結合を有する分岐状の炭化水素基である。

特に好ましくは、 R^3 基が3,7-ジメチル-6-オクテニル基である。

特に好ましくは、 R^3 基が(2E,6E)-3,7,11-トリメチル-2,6,10-ドデカトリエニル基である。

特に好ましくは、 R^3 基が(2E,6Z)-3,7,11-トリメチル-2,6,10-ドデカトリエニル基である。

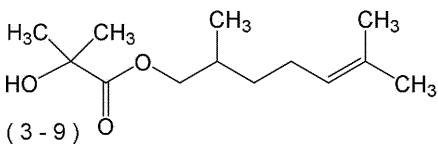
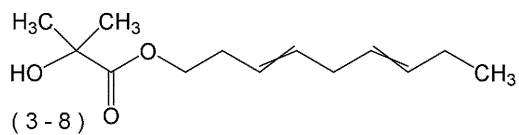
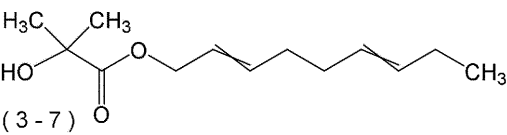
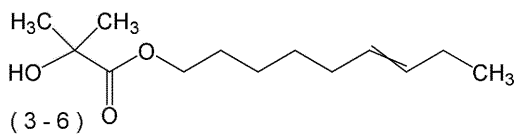
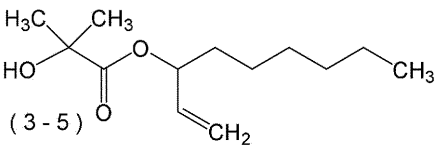
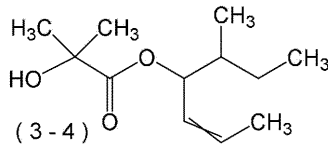
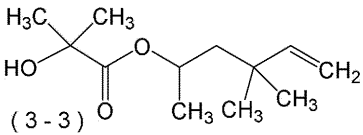
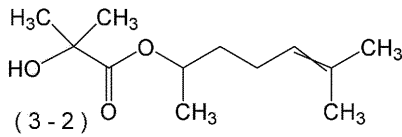
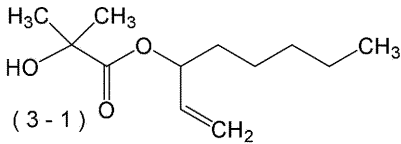
特に好ましくは、 R^3 基が(2Z,6Z)-3,7,11-トリメチル-2,6,10-ドデカトリエニル基である。

特に好ましくは、 R^3 基が(2Z,6E)-3,7,11-トリメチル-2,6,10-ドデカトリエニル基である。

本発明の不飽和イソ酪酸エステルとしては、下記式(3-1)~(3-27)のいずれかで表される化合物が例示される。

【0054】

【化23】



【0055】

10

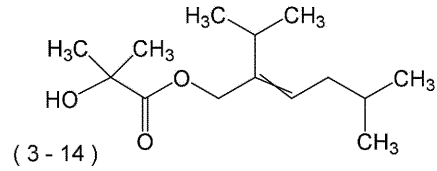
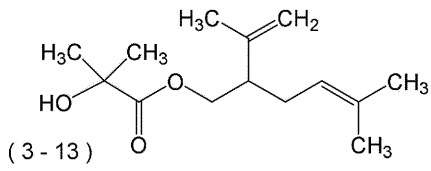
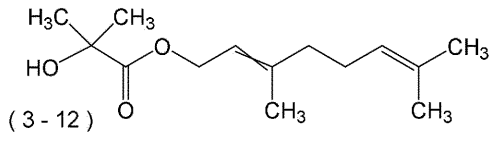
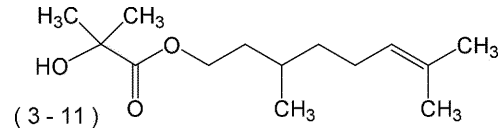
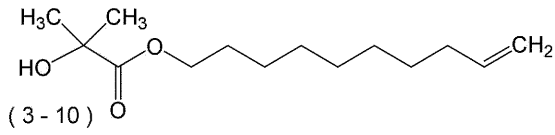
20

30

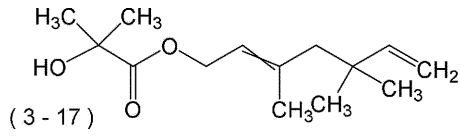
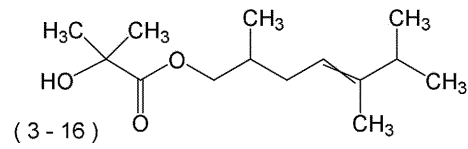
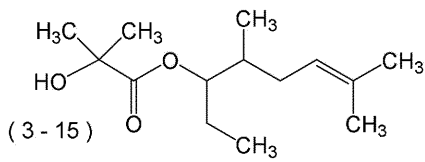
40

50

【化 2 4】



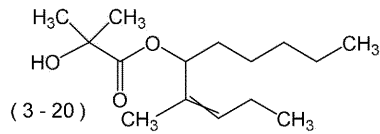
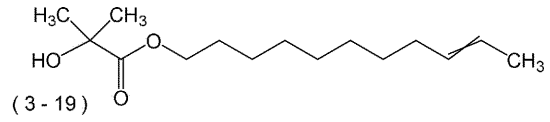
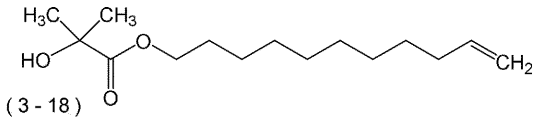
10



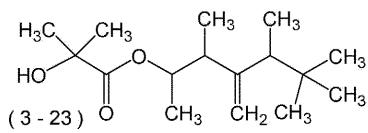
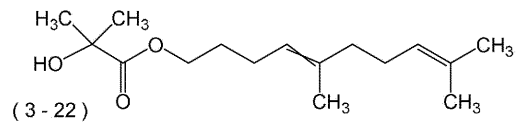
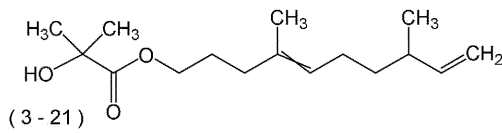
20

【 0 0 5 6 】

【化 2 5】



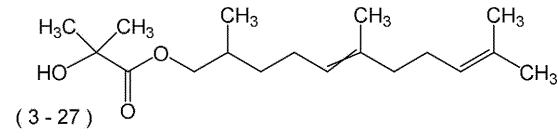
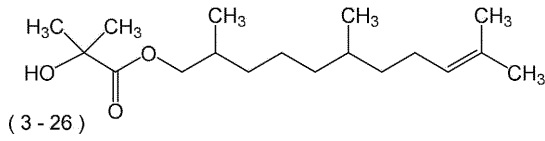
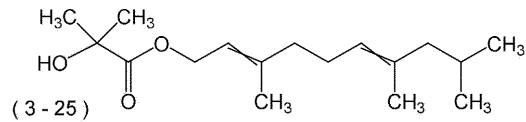
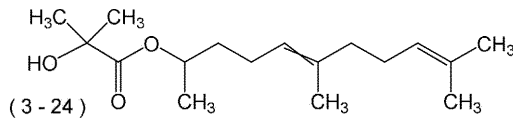
30



40

【 0 0 5 7 】

【化 2 6】



【 0 0 5 8】

10

例示されているように本発明の不飽和イソ酪酸エステルは、炭素数 7 ~ 20 の不飽和の炭化水素基の α -ヒドロキシイソ酪酸エステルである。また、本発明の不飽和イソ酪酸エステルは、好ましくは少なくとも 1 つ以上の炭素 - 炭素二重結合を有するものを含む。例示される化合物において交差した二重線で表される二重結合を含むものは、その二重結合によって生じる立体異性体のトランス体 (E 体)、シス体 (Z 体) 両方を示す。また、本発明の不飽和イソ酪酸エステルは、好ましくは分岐状炭化水素基を有するものを含む。

【 0 0 5 9】

なお、本発明の不飽和イソ酪酸エステルは、式 (1) で表される化合物の R^1 の飽和の炭化水素基を除いたものである。従って、本発明の不飽和イソ酪酸エステルは、単独で香料として有用であり、また、香料組成物の有効成分として有用である。

20

【 0 0 6 0】

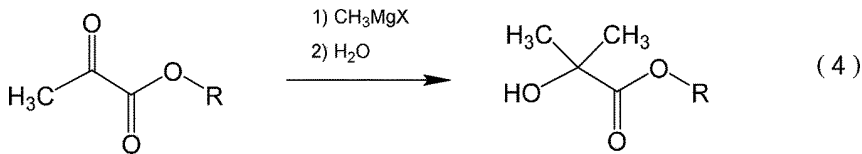
[式 (1) で表される化合物の製造方法]

式 (1) で表される化合物の製造方法に特に制限はなく、従来公知の方法から適宜選択して用いればよい。

【 0 0 6 1】

例えば、ピルピン酸エステルとメチルハロゲン化マグネシウムをグリニャール反応させることによって α -ヒドロキシイソ酪酸エステルを製造することができる。この反応の反応式を下記式 (4) に示した。

【化 2 7】



30

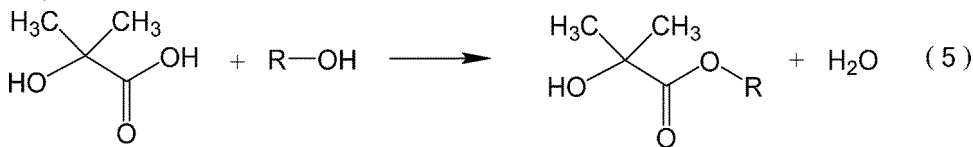
式 (4) 中、R は式 (1) の R^1 と同じ鎖状の炭化水素基を示す。X は塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン元素を表す。

【 0 0 6 2】

また、 α -ヒドロキシイソ酪酸とアルコールを触媒の存在下にエステル化反応させることによって、 α -ヒドロキシイソ酪酸エステルを製造することができる。この反応の反応式を下記式 (5) に示した。

40

【化 2 8】



式 (5) 中、R は式 (1) の R^1 と同じ鎖状の炭化水素基を示す。

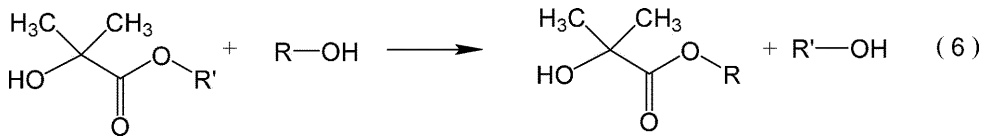
【 0 0 6 3】

また、別種の α -ヒドロキシイソ酪酸エステルとアルコールを触媒の存在下にエステル交換反応させることによって、目的の α -ヒドロキシイソ酪酸エステルを製造することが

50

できる。この反応の反応式を下記式(6)に示した。

【化29】



式(6)中、Rは式(1)のR¹と同じ鎖状の炭化水素基を示す。R'はRと異なる基であれば特に制限はない。

【0064】

これらの反応に用いられる触媒や反応方式、反応条件、及び反応装置などについても、従来公知な触媒、反応方法、反応条件、及び反応装置を用いることができ、特に制限はない。また、得られた式(1)の化合物を精製する方法についても、従来公知な精製方法を採用することができ、何ら制限はない。

10

【実施例】

【0065】

以下に、実施例を以って本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0066】

反応成績の評価は下記の式によって評価した。

反応収率(%) = [(反応液中の生成エステルのモル数) / (仕込液中の原料エステルのモル数)] × 100%

20

【0067】

<ガスクロマトグラフィー分析(GC分析)>

装置：「GC-2010」(株)島津製作所製、製品名)

検出器：FID

カラム：「DB-1」(J&W製キャピラリーカラム、製品名)(0.25mm × 60m × 0.25µm)

【0068】

<NMRスペクトル分析>

エステルの同定は¹H-NMR測定及び¹³C-NMR測定によって行った。測定条件を下記に示す。

30

装置：「ECA500」(日本電子(株)製、製品名)

[¹H-NMR]

核種：¹H

測定周波数：500MHz

測定試料：5%CDCl₃溶液

[¹³C-NMR]

核種：¹³C

測定周波数：125MHz

測定試料：5%CDCl₃溶液

40

【0069】

<ガスクロマトグラフ-質量分析(GC-MS分析)>

化合物の同定は、GC-MS測定(化学イオン化法[CI+]、高分解能質量分析[ミリマス])により分子量を特定することによっても行った。測定条件を下記に示す。

GC装置：「Agilent 7890A」(アジレント社製、商品名)

GC測定条件

カラム：「DB-1」(J&W製キャピラリーカラム、製品名)(0.25mm × 30m × 0.25µm)

MS装置：「JMS-T100GCV」(日本電子(株)製、製品名)

MS測定条件、化学イオン化法

50

検出器条件：200 eV, 300 μ A

検出器電圧：2300 V

GCインターフェイス温度：210

イオン化室温度：250

試薬ガス：イソブタン

化学イオン化法によりプロトン化された状態で検出されたフラグメントのExact.Mass値と、それによって帰属された化学組成式を記載した。化学イオン化法によるものには[CI]と表記した。

【0070】

さらに、一部の試料については電解イオン化法[F I]と高分解能質量分析[ミリマス]を組み合わせる方法で分子量の測定を行った。下記の条件を除いて、分析機器、分析条件は化学イオン化法と同様であるが試薬ガスのイソブタンは使用しなかった。

イオン化室温度：50

対向電極電圧：-10000 V

電解イオン化法によって得られたExact.Mass値はプロトン化されておらず、それによって帰属された化学組成式を記載した。電解イオン化法によるものには[F I]と表記した。

【0071】

<クロマトグラフ法による生成物単離>

クロマトグラフ法による生成物単離には下記の材料を使用した。

充填剤：「ワコーゲルC-200」（富士フイルム和光純薬（株）製、商品名）

展開溶媒：酢酸エチル-ヘキサン

【0072】

<実施例1： -ヒドロキシイソ酪酸3,5,5-トリメチルヘキシルの合成>

蒸留管を備えた300 mlガラス製フラスコに -ヒドロキシイソ酪酸メチル（三菱ガス化学（株）製）40.0 g、3,5,5-トリメチルヘキサノール（東京化成工業（株）製）58.6 g、ナトリウムメトキシド（富士フイルム和光純薬（株）製）0.55 gを充填した。常圧下で加熱還流しながらエステル交換反応を行い、生成するメタノールを系外に抜き出しながら8時間反応を行った。その結果、下記式(7)の反応により反応収率95%で -ヒドロキシイソ酪酸3,5,5-トリメチルヘキシルが得られた。反応系に加水して触媒を失活させた後に減圧蒸留を行い、3 hPa、94 の留分として -ヒドロキシイソ酪酸3,5,5-トリメチルヘキシル50.8 g（GC分析による純度（以下、GC純度ともいう。）：98.9%）を得た。得られたイソ酪酸エステルのNMRスペクトル分析及びGC-MS分析の結果を下に示した。

【0073】

〔 -ヒドロキシイソ酪酸3,5,5-トリメチルヘキシル〕

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.90 (9H, s), 0.96 (3H, d, $J = 6.5$ Hz), 1.10 (1H, dd, $J = 14.0, 6.0$ Hz), 1.23 (1H, dd, $J = 14.0, 4.0$), 1.43 (3H, s), 1.43 (3H, s), 1.50 (1H, m), 1.61 (1H, dtd, $J = 13.0, 6.5, 4.0$ Hz), 1.68 (1H, dq, $J = 13.0, 6.5$ Hz), 3.18 (1H, s), 4.20 (2H, t, $J = 6.5$ Hz)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 22.60, 26.20, 27.33, 30.03, 31.20, 37.86, 51.04, 64.49, 72.06, 177.74

Exact.Mass [CI] 231.19733 ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3$, 親ピーク), 127.15036 (C_9H_{18})

【0074】

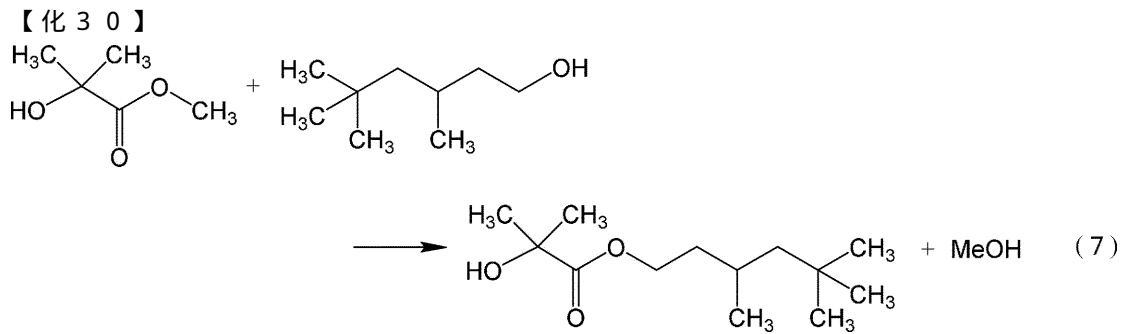
10

20

30

40

50



10

【 0 0 7 5】

<実施例 2 ~ 10 : 各種 - ヒドロキシイソ酪酸エステルの合成 >

実施例 1 と同様の反応装置を用い、適量の - ヒドロキシイソ酪酸メチル (三菱ガス化学 (株) 製) と各種アルコール (ノルマルオクタノール、3, 7 - ジメチルオクタノール、3, 7 - ジメチル - 6 - オクテノール、2 - エチルヘキサノール、3 - オクタノール、1 - オクテン - 3 - オール、6 - メチルヘプタ - 2 - オール、5 - メチルヘキサ - 2 - オール、3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエノール) をチタンテトラアルコキシド及び/又はナトリウムアルコキシドのような適当な触媒の存在下、場合によってはヘキサン、トルエンのような溶媒共存下で、加熱しながら適当な反応条件下でエステル交換反応させた。反応によって生成するメタノールを反応条件下で蒸留又は反応溶媒との共沸によって系外へ抽出しながらエステル交換反応を完結し、実施例 1 と同様の蒸留による分離操作、或いはカラムクロマトグラフによって、以下の - ヒドロキシイソ酪酸エステルをそれぞれ得た。得られたイソ酪酸エステルの GC 純度を下に示し、新規な化合物の場合には NMR スペクトル分析及び GC - MS 分析も併記した。

20

【 0 0 7 6】

[- ヒドロキシイソ酪酸ノルマルオクチル]

GC 純度 : 99.9%

【 0 0 7 7】

[- ヒドロキシイソ酪酸 3, 7 - ジメチルオクチル]

GC 純度 : 99.5%

30

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.87 (6H, d, $J = 6.5\text{Hz}$), 0.91 (3H, d, $J = 6.5\text{Hz}$), 1.12-1.16 (3H, m), 1.22-1.33 (3H, m), 1.42 (6H, s), 1.43-1.54 (3H, m), 1.70 (1H, dq, $J = 12.5, 6.5\text{Hz}$), 3.11 (1H, s), 4.17-4.25 (2H, m)
 ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 19.64, 22.72, 22.81, 24.75, 27.32, 28.07, 29.94, 35.55, 37.19, 39.28, 64.56, 72.08, 177.75

Exact.Mass [CI] 245.21163 ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3$, 親ピーク), 141.16420 ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}$)

【 0 0 7 8】

[- ヒドロキシイソ酪酸 3, 7 - ジメチル - 6 - オクテニル]

GC 純度 : 98.4%

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.93 (3H, d, $J = 6.5\text{Hz}$), 1.20 (1H, dddd, $J = 13.5, 9.0, 7.5, 6.0$), 1.35 (1H, dddd, $J = 13.5, 9.0, 6.5, 5.5$), 1.42, (6H, s), 1.48 (1H, m), 1.56 (1H, m), 1.60 (3H, s), 1.68 (3H, s) 1.71 (1H, m), 1.92-2.05 (2H, m), 3.11 (1H, s), 4.17-4.25 (2H, m), 5.08 (1H, tt, $J = 7.0\text{Hz}, 1.5\text{Hz}$)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 17.78, 19.51, 25.47, 25.84, 27.30, 29.46, 35.49, 37.00, 64.46, 72.07, 124.53, 131.62, 177.73

Exact.Mass [CI] 243.19691 ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$, 親ピーク), 139.14897 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$)

40

【 0 0 7 9】

[- ヒドロキシイソ酪酸 2 - エチルヘキシル]

GC 純度 : 99.8%

50

【 0 0 8 0 】

〔 - ヒドロキシイソ酪酸オクタ - 3 - イル 〕

GC純度：99.8%

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 0.87-0.91 (6H, m), 1.26-1.30 (6H, m), 1.43(s, 3H), 1.43(s, 3H), 1.56-1.62 (4H, m), 3.20 (1H, s), 4.88 (1H, qn, J = 6.5Hz)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 9.47, 13.93, 22.48, 24.84, 26.94, 27.17, 27.19, 31.57, 33.51, 71.94, 77.32, 177.47

Exact.Mass [CI] 217.18252 (C₁₂H₂₄O₃, 親ピーク), 105.05765 (C₄H₈O₃)

【 0 0 8 1 】

〔 - ヒドロキシイソ酪酸 1 - オクテン - 3 - イル 〕

GC純度：99.8%

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 0.89 (3H, t, J = 6.5 Hz), 1.25-1.35 (6H, m), 1.44 (3H, s), 1.45 (3H, s), 1.58-1.69 (2H, m), 3.14 (1H, s), 5.19 (1H, dt, J = 10.5, 1.0 Hz), 5.25 (1H, dt, J = 17.0, 1.0 Hz), 5.28 (1H, qt, J = 6.5, 1.0 Hz), 5.79 (1H, ddd, J = 17.0, 10.5, 6.5)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 14.07, 22.60, 24.76, 27.28, 31.56, 34.21, 72.09, 76.44, 117.07, 136.12, 177.03

Exact.Mass [CI] 215.16762 (C₁₂H₂₂O₃, 親ピーク), 111.11767 (C₈H₁₄)

【 0 0 8 2 】

〔 - ヒドロキシイソ酪酸 6 - メチルヘプタ - 2 - イル 〕

GC純度：99.9%

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 0.86 (6H, d, J = 6.0Hz), 1.14-1.20 (2H, m), 1.24 (3H, d, J = 6.0Hz), 1.26-1.35 (2H, m), 1.41 (3H, s), 1.42 (3H, s), 1.46-1.55 (2H, m), 1.59 (1H, m), 3.17 (1H, s), 4.96 (1H, sext, J = 6.5 Hz)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 19.82, 22.42, 22.47, 23.00, 27.06, 27.08, 27.75, 35.95, 38.53, 71.81, 72.71, 177.18

Exact.Mass [CI] 217.18164 (C₁₂H₂₄O₃, 親ピーク), 113.13416 (C₈H₁₆)

【 0 0 8 3 】

〔 - ヒドロキシイソ酪酸 5 - メチルヘキサ - 2 - イル 〕

GC純度：99.7%

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 0.88 (3H, d, J = 6.5Hz), 0.88 (3H, d, J = 6.5Hz), 1.16-1.22 (2H, m), 1.24 (3H, d, J = 6.0Hz), 1.41 (3H, s), 1.42 (3H, s), 1.50-1.54 (2H, m), 1.60 (1H, m) 3.16 (1H, s) 4.94 (1H, sext J = 6.5 Hz)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 19.83, 22.43, 22.53, 27.09, 27.12, 27.78, 33.57, 34.34, 71.85, 73.03, 177.22

Exact.Mass [CI] 203.16554 (C₁₁H₂₂O₃, 親ピーク), 105.05609 (C₄H₈O₃)

【 0 0 8 4 】

〔 - ヒドロキシイソ酪酸 3 , 7 , 1 1 - トリメチル - 2 , 6 , 1 0 - ドデカトリエニル 〕

GC純度：98.2% (四異性体の合計値として)

原料として用いたファルネソールは、2つの二重結合によって生じる四異性体の混合物であり、(2E, 6E) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オール 54.0%、(2E, 6Z) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オール 42.1%、残りの(2Z, 6Z) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オールと(2Z, 6E) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オールの合計として3.9%の組成比率のものを用いた。

反応、精製工程を経て得られたファルネソールの - ヒドロキシイソ酪酸エステルは、

10

20

30

40

50

(2E, 6E) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オール由来のエステル 59.8%、(2E, 6Z) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オール由来のエステル 37.9%、残りの(2Z, 6Z) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オールと(2Z, 6E) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オール由来のエステルの合計 2.3%の組成比率であった。存在量の少ない2異性体については、特定していない。個々のGC - MS分析を以下に示した。

【0085】

(2E, 6E) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オール由来のエステル；

Exact.Mass [FI] 308.23700 (C₁₉H₃₂O₃, 親ピーク),

【0086】

(2E, 6Z) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オール由来のエステル；

Exact.Mass [FI] 308.23884 (C₁₉H₃₂O₃, 親ピーク), 204.18909 (C₁₅H₂₄)

【0087】

(2Z, 6Z) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オール及び(2Z, 6E) - 3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オール由来のエステル(特定していない)；

Exact.Mass [FI] 308.23680 (C₁₉H₃₂O₃, 親ピーク), 204.19123 (C₁₅H₂₄)

Exact.Mass [FI] 308.23547 (C₁₉H₃₂O₃, 親ピーク), 204.20633 (C₁₅H₂₄)

【0088】

上記の方法によって得た各種 - ヒドロキシイソ酪酸エステルにつき、調香師により香気評価を行った結果を表1に示した。

【0089】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

	構造式	香気評価
実施例1		フローラルグリーンな香気 ウッディな香気 ミント様な香気 ココナッツ様のフルーティーな香気
実施例2		ミュゲ様のフローラルでマリンな香気 フレッシュなローズ様のフローラルな香気 ミュゲ様のフローラルな香気 ココナッツ様のフルーティーな香気
実施例3		ミュゲ様のフレッシュなフローラルの香気 アップル様のフルーティーな香気 フレッシュフルーティーな香気
実施例4		ローズ様なフローラルの香気 アップル様のフレッシュなフルーティーな香気 ミュゲ様のフレッシュなフローラルの香気
実施例5		スパイシーなジャスミン様のフローラルな香気 ピーチ様のフルーティーな香気 グリーンな香気
実施例6		スパイシーなジャスミン様のフローラルな香気 フレッシュなローズ様のフローラルな香気 ココナッツ様のフルーティーな香気
実施例7		フローラルグリーンな香気 ウッディーアンバーな香気 ココナッツ様のフルーティーな香気 ローズ様のフレッシュなグリーンの香気
実施例8		ウッディでフルーティーな香気 ココナッツ様のフルーティーな香気 フローラルグリーンな香気 ハニー様の香気
実施例9		ウッディーアンバーな香気 ウッディな香気 レザー調の香気 ココナッツ様のフルーティーな香気 フローラルグリーンな香気
実施例10		ミュゲ様のフローラルの香気 ココナッツ様のフルーティーな香気 アニマリックな香気

10

20

30

40

【0090】

< 実施例 11 : フレッシュで森林を想起させる香調の香料組成物 >

表 2 に示す組成を持つ香料組成物 900 質量部に、実施例 1 で得られた - ヒドロキシイソ酪酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル 100 質量部を加えた香料組成物を調合した。

調香師による香気評価により、表 2 に記載した組成を持つ香料組成物に実施例 1 の - ヒドロキシイソ酪酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルを添加することにより、柔らかなフローラル感を付与することができ、よりフレッシュな感じの森林を想起させる香調の香料組成物が得られた。この香料組成物の香気は男性用の芳香剤や入浴剤などへの賦香に適すると思われる。

50

【 0 0 9 1 】

【 表 2 】

表2

配合成分	質量部
カプロン酸アリル	2.0
アネトール	2.0
レーボルネオール	20.0
カンフェン	8.0
カリオフィレン	10.0
酢酸フェンチル	0.8
酢酸イソボルニル	300.0
リグストラール	5.0
リナロール	70.0
酢酸リナリル	60.0
オレンジ テルペン	160.0
ペパーミントオイル	10.0
アルファ ピネン	30.0
ベータ ピネン	30.0
ターピネオール	50.0
テルピノレン 20	2.0
酢酸テルピニル	140.0
トランス-2-ヘキセナール	0.2
計	900.0

10

20

【 0 0 9 2 】

< 実施例 1 2 : シトラスフルーティタイプの香料組成物 >

表 3 に示す組成を持つ香料組成物 9 0 0 質量部に、実施例 8 で得られた - ヒドロキシイソ酪酸 6 - メチルヘプタ - 2 - イル 1 0 0 質量部を加えた香料組成物を調合した。

調香師による香気評価により、表 3 に記載した組成を持つ香料組成物に実施例 8 の - ヒドロキシイソ酪酸 6 - メチルヘプタ - 2 - イルを添加することにより、シトラス調のトップノートを柔らかくし、またボディに透明感をもたせることができた。その結果、ウッディフローラルな香気が付与された、よりまとまりのあるシトラスフルーティの香料組成物が得られた。この香料組成物の香気はシャンプー等のヘアケア製品や芳香剤等への賦香に適すると思われる。

30

【 0 0 9 3 】

40

50

【表 3】

表3

配合成分	質量部
アルデヒド C-10	4.0
アルデヒド C-8	2.0
イソイースーパー	120.0
ベルガモットオイル(ベルガプテンフリー)	50.0
シト랄ール(合成品)	5.0
デルタ ダマスコン	3.0
エチレンブラシレート	100.0
ヘディオン	180.0
ヘリオトロピン	5.0
ラベンダーオイル	50.0
レモンオイル(ベルガプテンフリー)	50.0
リナロール	30.0
酢酸リナリル	60.0
マンダリンオイル(ベルガプテンフリー)	40.0
マンダリンアルデヒド 10% クエン酸トリエチル溶液	1.0
オレンジオイル(フロリダ)	200.0
計	900.0

10

20

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明の - ヒドロキシイソ酪酸エステル化合物は、優れた香気を有し、それ自体を香料として使用することが期待されると共に、該化合物を調合香料素材として使用することにより、香気性に優れた香料組成物が得られ、各種製品に配合することにより、所望の賦香性を発揮するものである。

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I		
A 2 3 L 27/20 (2016.01)	A 2 3 L 27/20		D
A 6 1 L 9/01 (2006.01)	A 6 1 L 9/01		V

(56)参考文献

米国特許第02836611 (US, A)
米国特許出願公開第2005/0119443 (US, A1)
国際公開第2018/210725 (WO, A1)
特表平11-512132 (JP, A)
米国特許第03368943 (US, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 1 1 B 9 / 0 0
C 0 7 C 6 9 / 6 7 5
A 6 1 K 8 / 3 7
A 6 1 L 9 / 0 1
A 6 1 Q 1 3 / 0 0
C 1 1 D 3 / 5 0
CAplus / REGISTRY / MARPAT (STN)