

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3634450号
(P3634450)

(45) 発行日 平成17年3月30日(2005.3.30)

(24) 登録日 平成17年1月7日(2005.1.7)

(51) Int.Cl.⁷C 1 1 B 9/00
A 6 1 K 7/46

F I

C 1 1 B 9/00 D
A 6 1 K 7/46 3 1 5 A

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-199637
 (22) 出願日 平成7年8月4日(1995.8.4)
 (65) 公開番号 特開平9-48992
 (43) 公開日 平成9年2月18日(1997.2.18)
 審査請求日 平成13年7月12日(2001.7.12)

(73) 特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
 〇号
 (74) 代理人 100068700
 弁理士 有賀 三幸
 (74) 代理人 100077562
 弁理士 高野 登志雄
 (74) 代理人 100096736
 弁理士 中嶋 俊夫
 (74) 代理人 100101317
 弁理士 的場 ひろみ
 (72) 発明者 小濱 有
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
 社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 香料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次式(1)：

【化1】



10

(式中、破線部は二重結合が存在していてもよいことを示し、ベンジル基の置換位置はヒドロキシ基に対して2位、3位又は4位でよいが、破線部に二重結合が存在する場合のベンジル基の置換位置は4位である)

で表されるベンジル置換シクロヘキサノール類を含有する香料組成物。

【請求項2】

ベンジル置換シクロヘキサノール類がシス体、トランス体又はその混合物である請求項1記載の香料組成物。

【発明の詳細な説明】

20

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明はトイレタリー製品、ハウスホールド製品、パーソナルケア製品等あらゆる芳香製品の配合系において優れた残香性を有する香料組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来の技術 】

従来のフローラル様香気を有する香料素材は数多く知られているが、その中でもアルデヒド系香料は最も数が多くまた重要な香料素材の一つである。しかしながらアルデヒド類は、様々なpHや製品形態を持つ芳香製品中においては必ずしも安定でないため、みずみずしさ、ナチュラル感、柔らかさ、ボリューム感や安定した残香性を持たせることが難しいことが多く、調香上に制約があった。

10

【 0 0 0 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

従って本発明の目的は、フローラル様香気を有し、安定性が高く、配合系に優れた残香性付与することのできる香料組成物を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【 課題を解決するための手段 】

そこで本発明者らは種々の官能基を持つ化合物の香気及びその配合系について検討した結果、ベンジル置換シクロヘキサノール類が優れたフローラル様香気を有し、これを含有する組成物は製品の配合系においてみずみずしさ、ナチュラル感、柔らかさ、ボリューム感や安定した残香性を付与し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

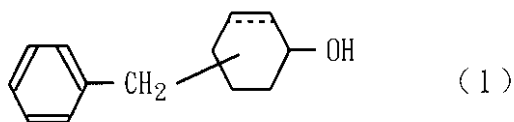
20

【 0 0 0 5 】

すなわち、本発明は次式(1)：

【 0 0 0 6 】

【 化 2 】



30

【 0 0 0 7 】

(式中、破線部は二重結合が存在していてもよいことを示し、ベンジル基の置換位置はヒドロキシ基に対して2位、3位又は4位でよいが、破線部に二重結合が存在する場合のベンジル基の置換位置は4位である)

で表されるベンジル置換シクロヘキサノール類を含有する香料組成物を提供するものである。

【 0 0 0 8 】

【 発明の実施の形態 】

ベンジル置換シクロヘキサノール類(1)は公知の化合物であり、例えば、2-ベンジルシクロヘキサノールはTetrahedron, 48, 2059, (1992)、Tetrahedron Lett., 36, 123, (1994)、J. Chem. Soc., 1809, (1956)等に、3-ベンジルシクロヘキサノールはJ. Chem. Soc., 1809, (1956)に、4-ベンジルシクロヘキサノール及び4-ベンジル-2-シクロヘキセン-1-オールはTetrahedron, 48, 2059, (1992)に記載されているが、これらの化合物の匂いや残香性についての記述はなく、また、該化合物を香料組成物の有効成分として用いる試みはこれまで全くなされていなかった。

40

【 0 0 0 9 】

50

本発明で用いるベンジル置換シクロヘキサノール類(1)としては、2-ベンジルシクロヘキサノール、3-ベンジルシクロヘキサノール、4-ベンジルシクロヘキサノール、4-ベンジル-2-シクロヘキセン-1-オールなどが挙げられる。

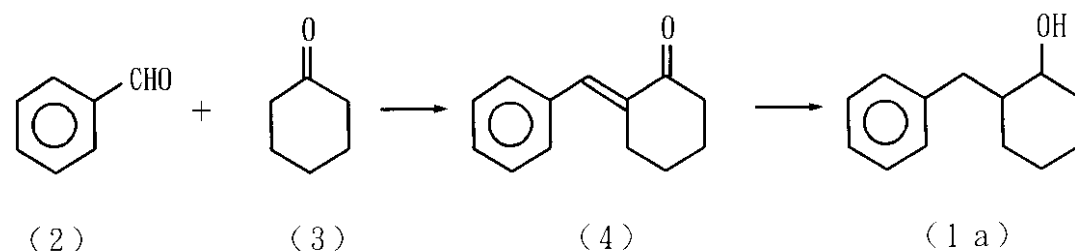
【0010】

また、ベンジル置換シクロヘキサノール類(1)には、シクロヘキサン環(又はシクロヘキセン環)上のベンジル基と水酸基の置換状態によりシス-トランス異性が存在するが、本発明においてはシス体、トランス体及びその混合物のいずれを用いてもよい。

【0011】

ベンジル置換シクロヘキサノール(1)は、前記文献に記載された方法に従って製造することができる。例えば、2-ベンジルシクロヘキサノール(1a)は、ベンズアルデヒド(2)とシクロヘキサノン(3)をアルドール縮合することによって得られたエノン(4)を水素添加することにより製造できる(次式)。

10



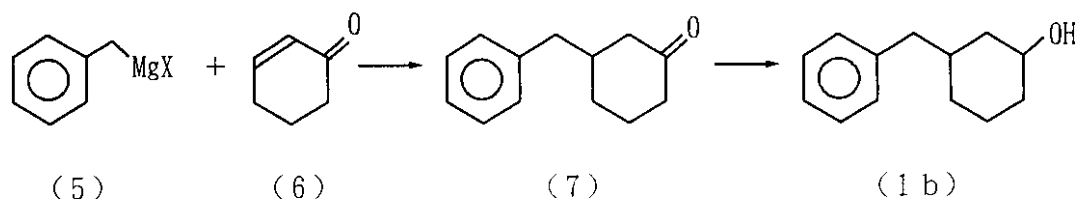
20

【0013】

3-ベンジルシクロヘキサノール(1b)は、ベンジルハライドより調製したグリニャール試薬(5)と2-シクロヘキセン-1-オン(6)との1,4-付加により得られたケトン体(7)を水素添加することにより製造できる(次式)。

【0014】

【化4】



30

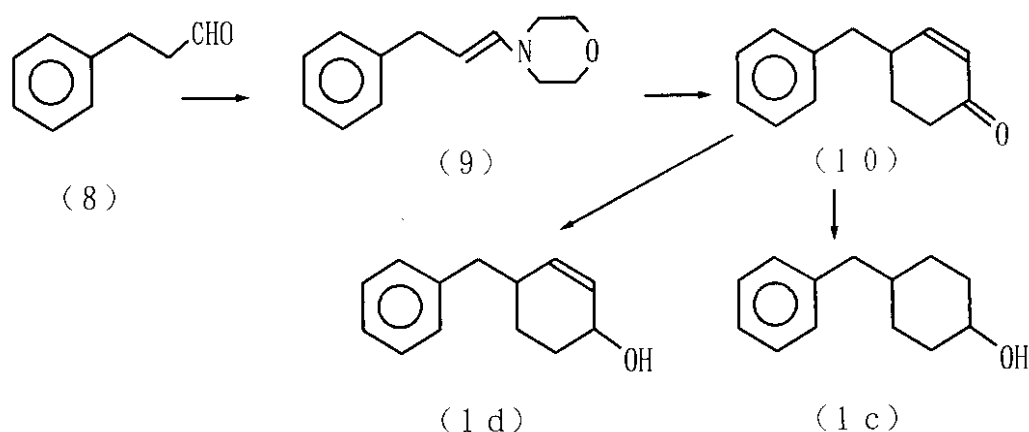
【0015】

また、4-ベンジルシクロヘキサノール(1c)及び4-ベンジル-2-シクロヘキセン-1-オール(1d)は、3-フェニルプロピアルデヒド(8)とモルホリンの脱水縮合により得られたエナミン(9)を用い、ロビンソンアニレーションにより4-ベンジル-2-シクロヘキセン-1-オン(10)とし、カルボニルのみを選択的に水添することにより4-ベンジル-2-シクロヘキセン-1-オール(1d)を、またオレフィンとカルボニルを水添することにより4-ベンジルシクロヘキサノール(1c)を製造することができる(次式)。

40

【0016】

【化5】



10

【0017】

このようにして得られるベンジル置換シクロヘキサノール類(1)のほとんどはシス体とトランス体の混合物であるため、必要に応じてカラムクロマトグラフィー、炭化水素溶媒中での再結晶、精密蒸留等によって異性体を分離することができる。

【0018】

20

ベンジル置換シクロヘキサノール類(1)は単独で又は他の成分と組み合わせて賦香成分として使用することができ、香料組成物における配合量は、併用する調合香料の種類、目的とする香気の種類及び強さなどにより異なり、特に限定されるものではないが、一般的には香料組成物中に0.1~90重量%とすることが好ましく、0.5~70重量%が特に好ましい。

【0019】

本発明の香料組成物には、ベンジル置換シクロヘキサノール類(1)の他に、本発明の効果を損なわない範囲で通常香料組成物に配合する任意成分を配合することができる。

【0020】

本発明の香料組成物は、上記ベンジル置換シクロヘキサノール類(1)と任意成分とを常法に従い混合攪拌することにより得られる。

30

【0021】

本発明の香料組成物は、香水、石鹸、シャンプー、リンス、洗剤、化粧品、各種スプレー、芳香剤等の賦香を要する製品に好適に使用される。

【0022】

【発明の効果】

本発明の香料組成物はバランスのとれた香気を有すると共に、残香性にも優れたものである。

【0023】

【実施例】

40

以下に実施例を挙げてさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制限されるものではない。

【0024】

製造例1

ディーンスタークトラップ、温度計を付けた1L4つ口フラスコにモルホリン71gとトルエン400mlを仕込み、氷冷下で3-フェニルプロピオンアルデヒド100gを滴下した後、1時間共沸脱水を行い、冷却後、トルエンと共に過剰のモルホリンを留去した。残留物をトルエン400mlに溶かし、温度計、冷却管を付けた1L4つ口フラスコにて還流下メチルビニルケトン70gを1時間かけて滴下した。還流下1時間熟成させた後冷却し、10%硫酸をpH3になるまで滴下し室温にて1.5時間攪拌した。下層水を分離

50

した後、中和、水洗を行い、有機層を乾燥濃縮することにより粗生成物 137 g を得た。粗生成物 137 g をメタノール 500 ml に溶解し、室温にて 4.5 mol/L の KOH 水溶液 4 ml を滴下し、同温度にて 3 時間攪拌した。酢酸で中和後、メタノールを留去した。残留物をディーンスタークトラップ、温度計を付した 1 L 4 口フラスコに仕込み、トルエン 500 ml で溶解した後、p-トルエンスルホン酸 2 g を加え、3 時間共沸脱水を行った。冷却後、中和水洗を行い、有機層を乾燥濃縮することにより粗生成物 119 g を得た。これをカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-ベンジル-2-シクロヘキセン-1-オン 41 g を得た (収率 30%)。

【0025】

水素化リチウムアルミニウム 3.2 g のエーテル 500 ml 懸濁液に 4-ベンジル-2-シクロヘキセン-1-オン 30 g を 0 にて滴下した。同温度で 2 時間攪拌を行った後、希塩酸及び水で洗浄し、有機層を乾燥濃縮し粗生成物 31 g を得た。これをカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-ベンジル-2-シクロヘキセン-1-オール 30 g を得た (収率 98%)。¹H NMR よりシス体：トランス体 = 32 : 68 であった。

【0026】

4-ベンジル-2-シクロヘキセン-1-オール ¹H NMR d = 1.17 - 2.77 (8H, m), 4.10 - 4.30 (1H, m), 5.1 - 5.35 (2H, m), 7.1 - 7.35 (5H, m)

【0027】

また、上記 4-ベンジル-2-シクロヘキセン-1-オン 30 g をメタノール中で水素圧下 (3 kg/cm²) ラネーニッケル 5 g を用い、室温で 6 時間水素の吸収が停止するまで水素添加を行った。デカンテーションにて有機層を分取し、濃縮後カラムクロマトグラフィーにより精製し、シス-4-ベンジルシクロヘキサノール 13 g とトランス-4-ベンジルシクロヘキサノール 14 g を得た (収率 90%)。

【0028】

シス-4-ベンジルシクロヘキサノール ¹H NMR d = 1.30 - 1.80 (10H, m), 2.54 (2H, d, J = 6.97 Hz), 3.90 - 4.0 (1H, bs), 7.08 - 7.32 (5H, m)。

【0029】

トランス-4-ベンジルシクロヘキサノール ¹H NMR d = 0.87 - 1.30 (4H, m), 1.35 - 1.62 (1H, m), 1.63 - 1.85 (2H, m), 1.85 - 2.03 (3H, m), 2.47 (2H, d, J = 7.1 Hz), 3.42 - 3.62 (1H, m), 7.08 - 7.35 (5H, m)

【0030】

製造例 2

温度計、冷却管を付けた 500 ml 4 口フラスコにマグネシウム片 2.4 g と無水エーテル 120 ml を仕込み、臭化ベンジル 17 g の一部を加熱しながら加えた。反応開始後、臭化ベンジルの残量を還流が継続する程度に滴下し、終了後室温にてさらに 1 時間攪拌し、反応液を得た。温度計を付けた 500 ml 4 口フラスコにヨウ化銅 1 g の無水エーテル 60 ml の懸濁液を入れ、-5 において上記反応液を滴下した。同温度で 1 時間攪拌した後 -20 に冷却し、2-シクロヘキセン-1-オン 8.6 g の無水エーテル 10 ml 溶液を滴下し、一昼夜攪拌しながら室温まで昇温させた。反応液を水洗、乾燥、濾過、濃縮し、得られた粗生成物 21 g をカラムクロマトグラフィーにより精製し、3-ベンジルシクロヘキセノン 9.6 g を得た (収率 57%)。

【0031】

3-ベンジルシクロヘキセノン 9.6 g をメタノール中ラネーニッケル 1 g を用い、室温、水素圧 (3 kg/cm²) 下で水素の吸収が停止するまで水素添加を行った。デカンテーションにて有機層を分取し、濃縮後カラムクロマトグラフィーにより精製し、シス-3-ベンジルシクロヘキサノール 4.5 g とトランス-3-ベンジルシクロヘキサノール 4.5 g を得た (収率 92%)。

10

20

30

40

50

【0032】

シス - 3 - ベンジルシクロヘキサノール¹ H NMR d = 0.9 - 1.15 (1 H, m), 1.17 - 1.82 (8 H, m), 1.87 - 2.15 (1 H, m), 2.55 (2 H, d), 7.1 - 7.4 (1 H, m), 7.12 - 7.35 (5 H, m)

【0033】

トランス - 3 - ベンジルシクロヘキサノール¹ H NMR d = 0.75 - 1.35 (4 H, m), 1.45 - 1.85 (4 H, m), 1.85 - 2.03 (2 H, m), 2.42 - 2.62 (2 H, m), 3.42 - 3.62 (1 H, m), 7.08 - 7.35 (5 H, m)

【0034】

10

製造例 3

温度計を付けた 500 ml 4 口フラスコにベンズアルデヒド 53 g、水 25 ml、水酸化ナトリウム 1 g を仕込み、30℃にてシクロヘキサノン 68 g を 30 分かけて滴下し、同温度で 1 時間攪拌した。中和分層後、反応物をトルエン 500 ml に溶かし、PTS (パラトルエンスルホン酸) 0.5 g を加え、ディーンスタークトラップ及び温度計を付けた 1 L 4 口フラスコ中で 3 時間共沸脱水を行った。冷却後、中和水洗を行い、有機層を乾燥濃縮し、粗生成物 119 g を得、カラムクロマトグラフィーにより精製し、2 - ベンジリデンシクロヘキサノン 24 g を得た (収率 28%)。

【0035】

2 - ベンジリデンシクロヘキサノン 10 g をメタノール中ラネーニッケル 1 g を用い室温、水素圧 (3 kg/cm²) 下で水素の吸収が停止するまで水素添加を行った。デカンテーションにて有機層を分取し、濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより精製し、シス - 2 - ベンジルシクロヘキサノール 4.6 g とトランス - 2 - ベンジルシクロヘキサノール 4.4 g を得た (収率 88%)。

20

【0036】

シス - 2 - ベンジルシクロヘキサノール¹ H NMR d = 1.1 - 1.35 (1 H, m), 1.35 - 1.85 (9 H, m), 2.53 (1 H, dd, J = 7.7, 13.4 Hz), 2.70 (1 H, dd, J = 9.2, 13.3 Hz), 3.75 - 3.82 (1 H, bs), 7.12 - 7.35 (5 H, m)

【0037】

30

トランス - 2 - ベンジルシクロヘキサノール¹ H NMR d = 0.8 - 1.85 (9 H, m), 1.91 - 2.08 (1 H, m), 2.34 (1 H, dd, J = 9.2, 13.3 Hz), 3.17 (1 H, dd, J = 4.0, 13.3 Hz), 3.28 - 3.4 (1 H, m), 7.12 - 7.35 (5 H, m)

【0038】

上記製造例で得られたベンジル置換シクロヘキサノール類 (1) によって得られる匂いを表 1 に示す。

尚、以下 4 - ベンジル - 2 - シクロヘキセン - 1 - オールは 1 d、2 - ベンジルシクロヘキサノールは 1 a、3 - ベンジルシクロヘキサノールは 1 b、4 - ベンジルシクロヘキサノールは 1 c と略記する。また、略号のあとの (:) 内の数字はシス体 : トランス体の比率を示し、例えば 1 c (0 : 100) は 4 - ベンジルシクロヘキサノールのシス体 : トランス体 = 0 : 100 であることを示すものとする。

40

【0039】

【表 1】

化合物	匂 い
1d(32:68)	フローラルーグリーンーミューゲ ローズーゼラニウム
1c(100:0)	フローラルーローズーゼラニウム
1c(0:100)	フローラルーグリーンースイート
1b(100:0)	フローラルーグレープフルーツーウッディーーベチバー
1b(0:100)	フローラルーグレープフルーツーベチバー
1a(100:0)	フローラルーグレープフルーツ
1a(0:100)	フローラルーグレープフルーツ

10

【 0 0 4 0 】

実施例 1

表 2 に示す組成のローズベースに 1 c (1 0 0 : 0) 等を添加し、その添加効果を専門パ
ネラー 5 名による官能試験により評価した。

20

【 0 0 4 1 】

(官能評価基準)

- 1 : 添加の効果が認められ、非常に良い。
- 2 : 添加の効果が認められ、良い。
- 3 : 添加の効果があまり認められない。
- 4 : 添加の効果が認められず、香りのバランスが悪い。

【 0 0 4 2 】

【 表 2 】

		本発明品 1	比較品 1	比較品 2
ローズベース	ゲラニオール	400	400	400
	フェニルエチルアルコール	80	80	80
	酢酸ゲラニル	80	80	80
	ゼラニウム油	50	50	50
	ロジノール	50	50	50
	α -ヨノン	50	50	50
	ジフェニルオキサイド	40	40	40
	リナロール	30	30	30
l c (100 : 0)		220	—	—
ℓ-シトロネロール		—	220	—
ジプロピレングリコール		—	—	220
計 (重量部)		1000	1000	1000
官能評価		1	2	4

10

20

【0043】

本発明品 1 は、ボリュームのある、バランスの良いローズ調の香気を有するものであった。比較品 1 はローズ調であるがボリューム感に欠け、比較品 2 はバランスの悪い、ローズを想起させない香気であった。

【0044】

30

実施例 2

下記処方により、華やかで柔らかさ、ボリューム感のあるスズラン様の香気を有する組成物が得られた。

【0045】

【表 3】

(成分)	(重量部)	
フェニルエチルアルコール	250	
ヒドロキシシトロネラル	250	
ベルガモット油	100	
ジャスミン油	100	
ヘリオトロピン	100	
安息香酸リナリル	50	10
酢酸フェニルエチル	10	
シンナミックアルコール	10	
1 c (100 : 0)	130	
計	1000	

【0046】

実施例 3

下記処方により、柔らかさ、甘さのあるフローラルタイプの石鹸用香料が得られた。特に使用中にボリューム感のある甘さが認められた。

20

【0047】

【表 4】

(成分)	(重量部)	
ボア・ド・ローズ油	200	
ターピネオール	150	
ラベンダー油	100	
セダーウッド油	100	
シトロネラ油	150	30
オイゲノール	50	
酢酸リナリル	50	
ジフェニルオキサイド	30	
パールライドBB (花王)	70	
スチラックスレジノイド	20	
1 c (0 : 100)	80	
計	1000	40

【0048】

実施例 4

表 5 に示すグレープフルーツベースに 1 a (50 : 50) 又は 1 b (50 : 50) を加えてグレープフルーツタイプの香料組成物を得、官能評価を行った。

【0049】

【表 5】

		本発明品 2	本発明品 3
グ レ ー プ フ ル ー ツ ベ ー ス	オレンジオイル	718	718
	オレンジテルペンレスオイル	20	20
	フルテート* ¹	20	20
	ボレナールⅡ* ²	20	20
	リナロール	10	10
	エチルエクタノエート	10	10
	2-メチル-4-プロピル-1, 3-オキサチアン	2	2
1 a (50 : 50)		200	—
1 b (50 : 50)		—	200
計 (重量部)		1000	1000

* 1 : 花王スペシャルティケミカル

エチルービシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン-2-カルボキシレート

* 2 : 花王スペシャルティケミカル

2-シクロヘキシルプロパナール

【 0 0 5 0 】

この結果、本発明品 2 はより柔らかさ、ナチュラル感のあるグレープフルーツタイプの香調となり、本発明品 3 はナチュラル感、みずみずしさ、ボリューム感、持続性のあるグ

【 0 0 5 1 】

実施例 5

表 6 に示すユズベースに 1 a (5 0 : 5 0) 又は 1 b (5 0 : 5 0) を加えてユズタイプの香料組成物を得、官能評価を行った。

【 0 0 5 2 】

【表 6】

10

20

30

		本発明品 4	本発明品 5
ユズベース	オレンジオイル	298	298
	マンダリンオイル	150	150
	γ-ターピネン	100	100
	リナロール	200	200
	ジヒドロミルセノール	50	50
	ジメチルオクテノン	50	50
	ジヒドロジャスモネート	50	50
	2-メチル-2-プロピル-1, 3-オキサチアン	2	2
1 a (50 : 50)		100	—
1 b (50 : 50)		—	100
計 (重量部)		1000	1000

10

20

【 0 0 5 3 】

この結果、本発明品 4 はより柔らかさ、ナチュラル感のあるユズタイプ調合香料となり、本発明品 5 はよりナチュラル感、みずみずしさ、皮様のグリーン感のあるユズタイプの調合香料となった。

フロントページの続き

- (72)発明者 越野 准次
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 福田 和之
東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 戸井 直
東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第 7 1 7 1 0 0 (E P , A 2)
特開昭 5 9 - 1 1 6 2 4 2 (J P , A)
特開昭 5 6 - 0 4 0 6 2 7 (J P , A)
Chemical Abstracts , 1 9 4 8 年 , 42(5) , 1701e ~ 1702c

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)
- C11B 9/00
A61K 7/46 315
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)