

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-84190

(P2009-84190A)

(43) 公開日 平成21年4月23日(2009.4.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 49/203 (2006.01)</b>	C07C 49/203 C S P A	4H006
<b>C11B 9/00 (2006.01)</b>	C11B 9/00 L	4H059
<b>C07C 45/59 (2006.01)</b>	C07C 45/59	
<b>C07C 45/68 (2006.01)</b>	C07C 45/68	

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-254745 (P2007-254745)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成19年9月28日 (2007.9.28)	(74) 代理人	100074217 弁理士 江角 洋治
(11) 特許番号	特許第4057640号 (P4057640)	(72) 発明者	中西 啓 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
(45) 特許公報発行日	平成20年3月5日 (2008.3.5)	(72) 発明者	大久保 康隆 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	富田 直己 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

最終頁に続く

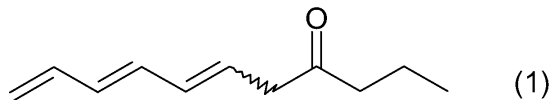
(54) 【発明の名称】 6, 8, 10-ウンデカトリエン-4-オンおよび香料組成物

(57) 【要約】

【課題】天然感、フレッシュ感にあふれる香りを再現することができる新規香料化合物およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】式(1)

【化1】



[式中、波線の結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の任意の割合の混合物であることを示す]

で表される 6, 8, 10-ウンデカトリエン-4-オン。

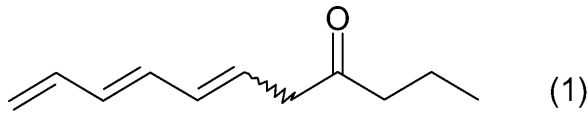
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 (1)

## 【化 1】



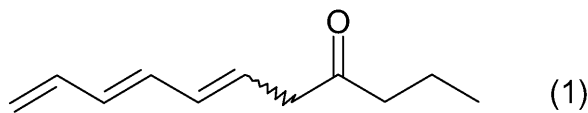
[ 式中、波線の結合はシス型もしくはトランス型またはシス型とトランス型の任意の割合の混合物であることを示す ] 10

で表される 6, 8, 10 - ウンデカトリエン - 4 - オン。

## 【請求項 2】

下記式 (1)

## 【化 2】



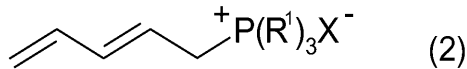
[ 式中、波線の結合はシス型もしくはトランス型またはシス型とトランス型の任意の割合の混合物であることを示す ] 20

で表される 6, 8, 10 - ウンデカトリエン - 4 - オンを有効成分として含有することを特徴とする香料組成物。

## 【請求項 3】

下記式 (2)

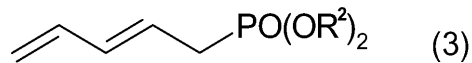
## 【化 3】



[ 式中、R<sup>1</sup> はアリール基を示し、X はハロゲン原子を示す ] 30

で表されるホスホニウム塩または下記式 (3)

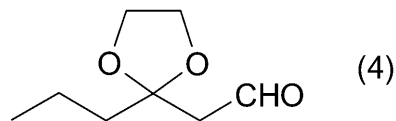
## 【化 4】



[ 式中、R<sup>2</sup> は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基またはアリール基を示す ] 40

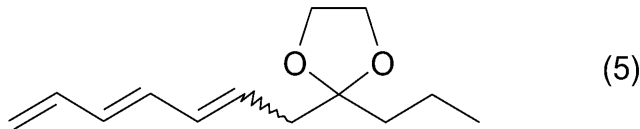
で表されるホスホナートを下記式 (4)

## 【化 5】



で表されるアルデヒドとウィッティヒ反応またはホーナー - エモンズ反応させ、得られる下記式 (5)

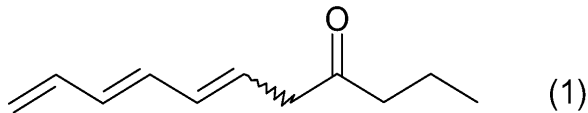
## 【化 6】



[ 式中、波線の結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の任意の割合の混合物であることを示す ]

で表されるトリエンアセタールを脱アセタール化することを特徴とする下記式 ( 1 )

## 【化 7】



[ 式中、波線の結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の任意の割合の混合物であることを示す ]

で表される 6 , 8 , 10 - ウンデカトリエン - 4 - オンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、香料化合物として有用な新規化合物 6 , 8 , 10 - ウンデカトリエン - 4 - オンおよび該化合物を有効成分として含有する新規な香料組成物、ならびに該化合物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ガルバナム精油の香気成分に関しては、従来より多くの報告例が存在し、その特徴的な香気に興味をもたれている。ガルバナム精油は、バルサミックな樹皮様香気を基調としたドライウッディ調を伴う新鮮なグリーンノートを持っており、主にフレグランス用途において天然のグリーンノート素材として重要な位置を占めている。

## 【0003】

ガルバナム精油の香気成分は、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、 $\gamma$ -ピネン、d-リモネン、1,3,5-ウンデカトリエンなどの炭化水素類が主香気成分として占めており、その他の成分としては、ピラジン類、チオカルボン酸類、エステル類が知られている。また、ガルバナム・アブソリュートの特徴成分としては、12-トリデカノライド、13-テトラデカノライド、14-ペンタデカノライドなどが見出されている。(非特許文献1)

## 【0004】

【非特許文献1】特許庁公報 周知慣用技術集 香料 第III部 香粧品用香料 P32-33

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

近年、消費者の嗜好性の多様化により、飲食品、香粧品等に使用する香料においても天然感、フレッシュ感にあふれる素材が求められており、従来の香料物質を組み合わせることではその要求に十分に対応しきれないのが現状である。

## 【0006】

本発明の目的は、天然感、フレッシュ感にあふれる香りを再現することができる新規香料化合物およびその製造方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

10

20

30

40

50

本発明者らは、ガルバナム精油の新鮮なグリーンノートに寄与する香気成分として、上記の既知の成分以外にも関与する成分が存在する可能性があると考え、新たな微量香気成分の探索を行った。その結果、ガルバナム精油中に、文献未記載の新規物質である6,8,10-ウンデカトリエン-4-オンが存在していることを発見し、それを化学的に合成することに成功した。さらに、該化合物がドライウッディ調を伴うグリーンノートを有し、しかも、甘く天然感、フレッシュ感あふれる果実様香気・香味を有していることが判明し、本発明を完成するに至った。

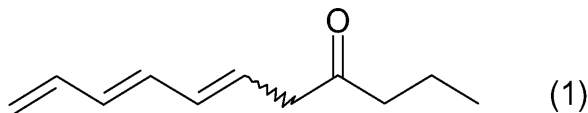
【0008】

かくして、本発明は、下記式(1)

【0009】

10

【化1】



【0010】

[式中、波線の結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の任意の割合の混合物であることを示す]

で表される6,8,10-ウンデカトリエン-4-オンを提供するものである。

20

【0011】

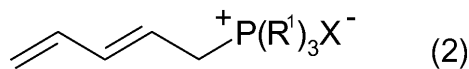
本発明は、また、上記式(1)の6,8,10-ウンデカトリエン-4-オンを有効成分として含有することを特徴とする香料組成物を提供するものである。

【0012】

本発明は、さらに、下記式(2)

【0013】

【化2】



30

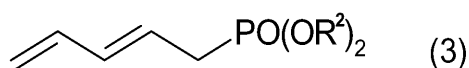
【0014】

[式中、R<sup>1</sup>はアリール基を示し、Xはハロゲン原子を示す]

で表されるホスホニウム塩または下記式(3)

【0015】

【化3】



40

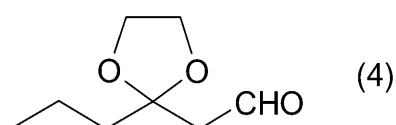
【0016】

[式中、R<sup>2</sup>は炭素数1~8のアルキル基またはアリール基を示す]

で表されるホスホナートを下記式(4)

【0017】

【化4】



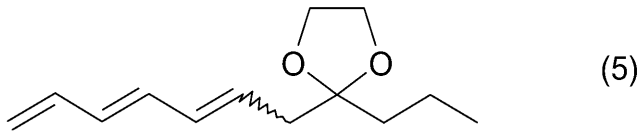
50

【0018】

で表されるアルデヒドとウィッティヒ反応またはホーナー-エモンズ反応させ、得られる下記式(5)

【0019】

【化5】



10

【0020】

[式中、波線の結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の任意の割合の混合物であることを示す]

で表されるトリエンアセタールを脱アセタール化することを特徴とする、上記式(1)で示される6, 8, 10-ウンデカトリエン-4-オンの製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0021】

本発明の式(1)の化合物は、ドライウッディ調を伴うグリーンノートに加え、甘く天然感、フレッシュ感にあふれる果実様香気・香味およびその優れた持続性を有しており、飲食品類、化粧品類、保健・衛生・医薬品などに用いる香料組成物の調合素材として有用である。

20

【0022】

以下、本発明の化合物、その製造方法および香料組成物としての用途について、さらに詳細に説明する。

【発明を実施するための形態】

【0023】

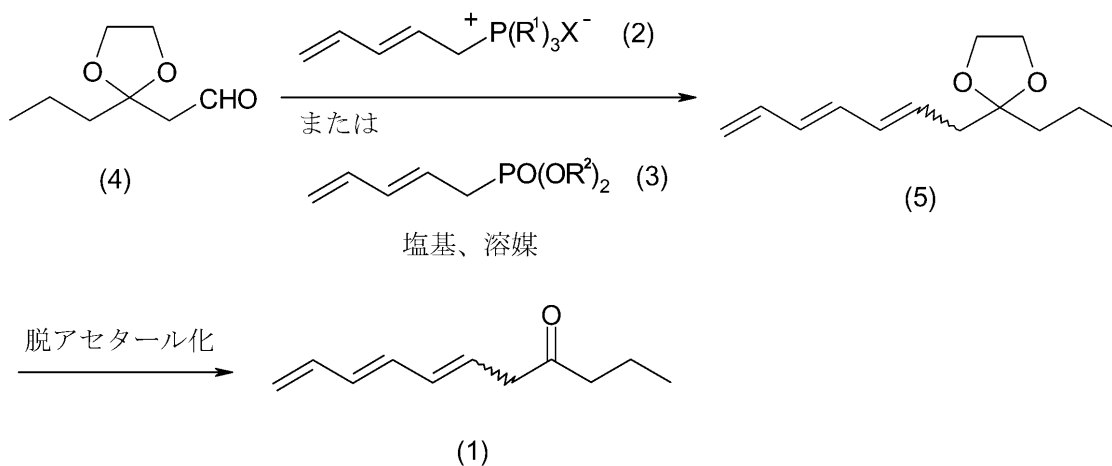
本発明の化合物である式(1)の6, 8, 10-ウンデカトリエン-4-オンは、ガルバナム精油から抽出・単離することも可能であるが、次の反応経路1に従って化学的に合成することができる。

【0024】

30

【化6】

### 反応経路1



40

【0025】

[式中、波線の結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の任意の割合の混合物であることを示し、 $\text{R}^1$ はアリール基を示し、 $\text{X}$ はハロゲン原子を示し、 $\text{R}^2$ は

50

炭素数 1 ~ 8 のアルキル基またはアリール基を示す]

【 0 0 2 6 】

本明細書において、「アリール基」には、単環式もしくは多環式の芳香族炭化水素基が包含され、例えば、各々場合により置換されていてもよいフェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられ、好ましくはフェニル基である。

【 0 0 2 7 】

「アルキル基」は、直鎖状または分枝鎖状の飽和炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、1-メチルエチル基、*n*-ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1,1-ジメチルエチル基、*n*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,2,2-トリメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数 1 ~ 6 の低級アルキル基である。

10

【 0 0 2 8 】

「ハロゲン原子」は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子を包含し、X が示す特に好ましいハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子が挙げられる。

20

【 0 0 2 9 】

式 ( 2 ) のホスホニウム塩と式 ( 4 ) のアルデヒドとのウィッティヒ反応、または式 ( 3 ) のホスホナートと式 ( 4 ) のアルデヒドとのホーナー-エモンズ反応は、文献 ( 例えば、新実験化学講座 1 4 有機化合物の合成と反応 [ I ] P 2 2 4 - 2 4 3 参照 ) に記載されているこれらの反応に典型的な条件下で実施することができる。

【 0 0 3 0 】

式 ( 2 ) のホスホニウム塩と式 ( 4 ) のアルデヒドとのウィッティヒ反応は、通常、不活性有機溶媒中で塩基の存在下に行われる。その際に使用することができる有機溶媒としては、例えば、エーテル ( 例 : ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル *t*-ブチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなど )、ハロゲン化炭化水素 ( 例 : ジクロロメタン、クロロホルムなど )、芳香族炭化水素 ( 例 : ベンゼン、トルエン、キシレンなど ) または極性溶媒 ( 例 : ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなど ) が挙げられ、特に、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドまたはこれらの混合溶媒が好適である。

30

【 0 0 3 1 】

上記塩基としては、ウィッティヒ反応に通常用いられる塩基がいずれも使用することができ、例えば、アルカリ金属水酸化物 ( 例 : 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなど )、アルカリ金属水素化物 ( 例 : 水素化ナトリウム、水素化カリウムなど )、有機リチウム化合物 ( 例 : *n*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、フェニルリチウムなど )、アルカリ金属アミド ( 例 : リチウムアミド、カリウムアミド、ナトリウムアミド、リチウムジイソプロピルアミドなど )、アルカリ金属ヘキサメチルジシラジド、アルカリ金属アルコラート ( 例 : ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなど ) が挙げられ、これらの塩基は、式 ( 2 ) のホスホニウム塩 1 モルあたり、通常 0 . 8 ~ 5 当量、好ましくは 1 ~ 3 当量の範囲内で使用することができる。

40

【 0 0 3 2 】

また、式 ( 4 ) のアルデヒドは、式 ( 2 ) のホスホニウム塩 1 モルあたり、通常 0 . 8 ~ 5 モル、好ましくは 1 ~ 3 モルの範囲内で使用することができる。

【 0 0 3 3 】

上記ウィッティヒ反応は、通常 - 7 8 ~ 6 0 、好ましくは - 1 0 ~ 2 5 の範囲内の

50

温度で、通常 0.5 ~ 24 時間、好ましくは 0.5 ~ 2 時間程度行うことができる。

【0034】

また、式(3)のホスホナートと式(4)のアルデヒドとのホーナー-エモンズ反応は、上記の式(2)のホスホニウム塩と式(4)のアルデヒドとのウィッティヒ反応の場合と同様にして行うことができる。

【0035】

かくして、式(5)のトリエンアセタールまたは式(1)の6, 8, 10-ウンデカトリエン-4-オンが、用いる反応条件に依存して、式(5)または式(1)の波線の結合におけるシス：トランス比が一般に10：1 ~ 1：10の範囲内にある幾何異性体混合物の形態で得られる。

10

【0036】

上記の如くして得られる式(5)のトリエンアセタールの脱アセタール化による式(1)の6, 8, 10-ウンデカトリエン-4-オンの生成反応は、通常用いられる脱アセタール化反応条件下で、例えば、文献(例えばPROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS, GREENE WUTS, P317-322参照)に記載されている条件下で実施することができる。具体的には、該アセタール化は、例えば、酸触媒を用いたアセタール交換反応(ピリジニウム p-トルエンスルホン酸(PPTS)-アセトン-水、p-トルエンスルホン酸(TsOH)-アセトンなど)、酸触媒による加水分解(塩酸-テトラヒドロフラン、酢酸、過塩素酸など)、酸化(DDQ-アセトニトリル-水など)などにより行うことができる。

20

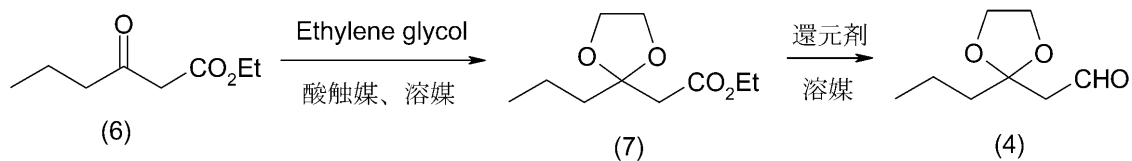
【0037】

出発原料として使用される式(4)のアルデヒドは、例えば、以下の反応経路2に従って合成することができる。

【0038】

【化7】

反応経路2



30

【0039】

容易に入手し得る式(6)のエチル 3-オキソヘキサノエートをエチレングリコールとアセタール化反応させることにより式(7)の化合物を得ることができる。このアセタール化反応は、文献(例えばPROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS, GREENE WUTS, P312-316参照)に記載されているこれらの反応に典型的な条件下で実施することができる。具体的には、例えば、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサンなどの水との共沸溶媒中で、ピリジニウム p-トルエンスルホン酸(PPTS)、p-トルエンスルホン酸(TsOH)、カンファースルホン酸(CSA)などの酸触媒を用いて、溶媒の沸点下、生成する水を除去しながら反応させることにより式(7)の化合物へと導くことができる。

40

【0040】

次いで、式(7)の化合物を、不活性ガス雰囲気下に、例えば、水素化ジイソブチルアルミニウム(DIBAL)などの還元剤を用い、トルエン、ヘキサンなどの不活性有機溶媒中にて還元反応させることにより、式(4)のアルデヒドを得ることができる。

【0041】

式(2)のホスホニウム塩または式(3)のホスホナートは、それ自体既知の物質であり、文献(例えば、特開昭50-32105号公報参照)に記載の方法により、例えば、

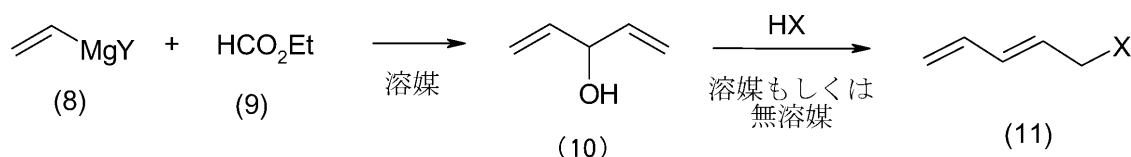
50

以下の反応経路 3 に従って合成することができる。

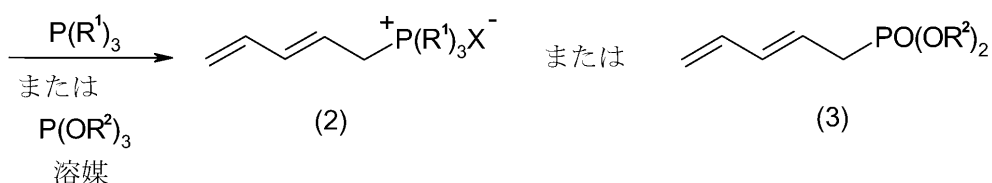
【0042】

【化8】

### 反応経路 3



10



【0043】

20

[式中、R<sup>1</sup> はアリアル基を示し、X および Y はハロゲン原子を示し、R<sup>2</sup> は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基またはアリアル基を示す]

【0044】

出発物質である式 (8) のグリニャール試薬はハロゲン化ビニルと金属マグネシウムから常法に従って製造することができ、ハロゲン化ビニルとしては、塩化ビニルおよび臭化ビニルが好適である。式 (9) のギ酸エチル 1 モルに対し、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの溶媒中で、2 当量以上の式 (8) のグリニャール試薬を反応させることにより式 (10) のアルコールを得ることができる。

【0045】

上記のグリニャール反応において、式 (9) のギ酸エチルの代わりに、アクロレインを用いても同様に式 (10) のアルコールを得ることができる。

30

【0046】

次いで、式 (10) のアルコールをハロゲン化水素 (HX) と求核置換反応させることにより、式 (11) のハロゲン化物を得ることができる。ハロゲン化水素 (HX) としては、塩化水素もしくは臭化水素が好ましく、本反応は式 (10) のアルコール 1 モルに対し 1 ~ 3 モルの塩化水素もしくは臭化水素の 20 ~ 60 % 水溶液を添加することにより行うことができる。

【0047】

引き続き、式 (11) のハロゲン化物 1 モルを 1 ~ 5 当量のホスフィン [P(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>] または亜りん酸エステル [P(OR<sup>2</sup>)<sub>3</sub>] と常法により反応させることにより、式 (2) のホスホニウム塩または式 (3) のホスホナートを得ることができる。

40

【0048】

本発明により提供される式 (1) の化合物は、ドライウッディ調を伴うグリーンノートを有し、しかも甘く天然感、フレッシュ感にあふれる果実様香気・香味を有しており、香料組成物に特定の割合で配合することにより、香料組成物にフレッシュで天然感にあふれた香りを賦与することができる。

【0049】

式 (1) の化合物は、前記式 (1) における波線で示す部分の結合がシス型もしくはトランス型またはシス型とトランス型の任意の割合の混合物のいずれであっても、上記の如き香気・香味特性を有しており、したがって、本発明の化合物は、波線で示す部分の幾何

50

学的配置にかかわらず香料組成物において使用することができる。

【0050】

式(1)の化合物を香料組成物に配合する場合、その配合量は、配合の目的や香料組成物の種類などによって異なるが、香料組成物の重量を基準にして、通常0.00001~10重量%、好ましくは0.001~0.1重量%の範囲内とすることができる。

【0051】

かくして、本発明の式(1)の化合物は、例えば、果物(例: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、パパイア、キウイ、ペアー、グレープ、マスカット、巨峰など)、柑橘類(例:レモン、オレンジ、グレープフルーツ、ライム、マンダリンなど)、和柑橘類(例: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)、茶類(例:紅茶、ウーロン茶、緑茶など)などの香料組成物に上記の量で添加することにより、香料組成物にフレッシュで天然らしさのある果実感を賦与・強調することができる。また、ベルガモット調、ゼラニウム調、ローズ調、ブーケ調、ヒヤシンス調、ラン調、フローラル調などの調合香料に式(1)の化合物を上記の量で添加することにより、その香気の特徴をより強調することができ、天然精油が本来有するフレッシュで天然感にあふれた香りを再現することができる。

10

【0052】

さらに、本発明によれば、式(1)の化合物を有効成分として含有する香料組成物を飲食品類、化粧品類、保健・衛生・医薬品類などに配合することにより、式(1)の化合物を香気・香味成分として含有する飲食品類、化粧品類、保健・衛生・医薬品類などを提供することができる。

20

【0053】

例えば、炭酸飲料、果汁飲料、果実酒飲料類、乳飲料などの飲料類;アイスクリーム類、シャーベット類、アイスキャンディー類などの冷菓類;和・洋菓子、チューインガム類、パン類、コーヒー、紅茶、お茶、タバコなどの嗜好品類;和風スープ類、洋風スープ類などのスープ類;ハム、ソーセージなどの畜肉加工品;風味調味料、各種インスタント飲料ないし食品類、各種のスナック類などに、式(1)の化合物を有効成分として含有する香料組成物の適量を添加することにより、そのユニークな香気・香味が賦与された飲食品類を提供することができる。また、例えば、シャンプー類、ヘアクリーム類、その他の毛髪化粧品基剤;オシロイ、口紅、その他の化粧品用基剤や化粧品用洗剤類基剤などに、式(1)の化合物を有効成分として含有する香料組成物を適量添加することにより、そのユニークな香気・香味が賦与された化粧品類を提供することができる。さらにまた、式(1)の化合物を有効成分として含有する香料組成物を例えば、洗濯用洗剤類、消毒用洗剤類、防臭洗剤類、その他各種の保健・衛生用洗剤類;歯磨き、ティッシュ、トイレットペーパーなどに適量配合することにより、そのユニークな香気・香味が賦与された各種保健・衛生材料類;医薬品類などを提供することができる。

30

【0054】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【実施例】

40

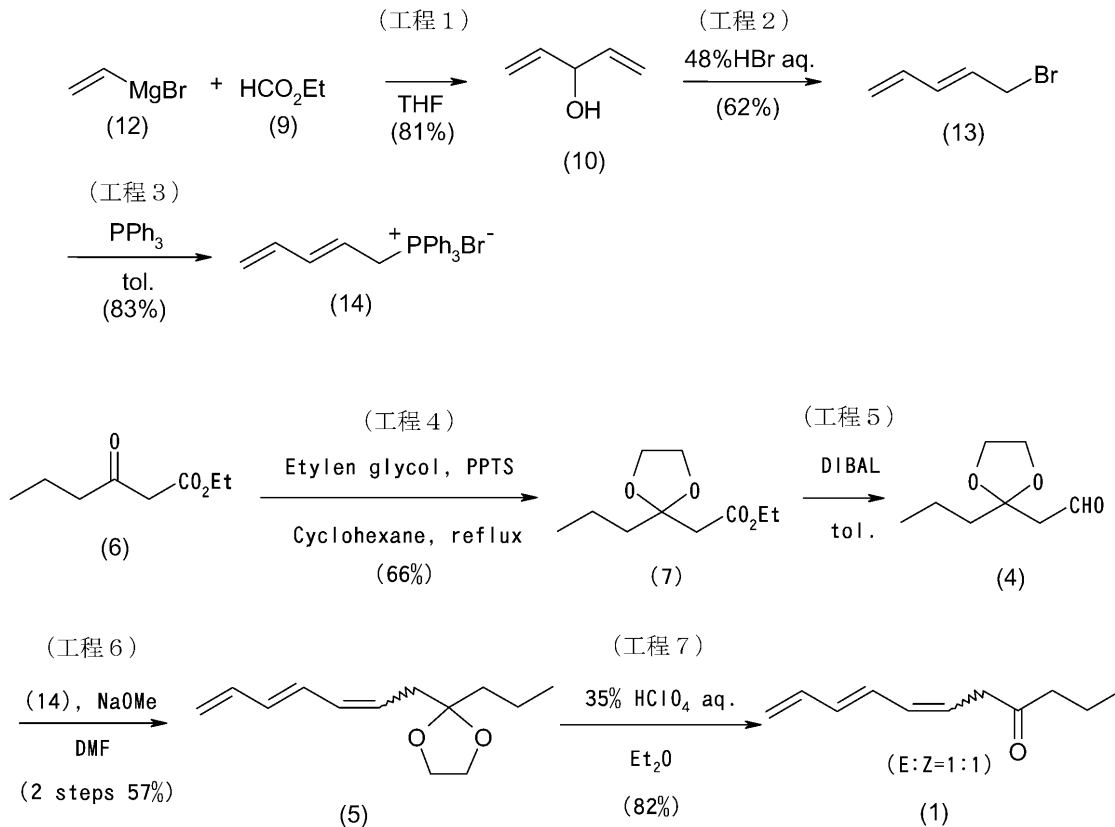
【0055】

実施例1

下記の一連の反応式にしたがって式(1)の6,8,10-ウンデカトリエン-4-オンを合成した。なお、工程番号の下のカッコ内の百分率は各工程の収率を示す。

【0056】

## 【化 9】



10

20

## 【0057】

## 工程 1：式 (10) のアルコールの合成

アルゴン雰囲気下で、2 L フラスコに、マグネシウム 48.6 g (2.00 mol)、テトラヒドロフラン 300 mL およびヨウ素 (触媒量) を仕込み、室温で攪拌しながら臭化ビニル 214.0 g (2.00 mol) のテトラヒドロフラン (780 mL) 溶液を約 20 mL 滴下した。反応溶液を 30 ~ 40 °C まで加熱し反応を開始させてから、30 ~ 40 °C の反応温度が維持されるように 1 時間かけて臭化ビニルのテトラヒドロフラン溶液の残りを滴下した。滴下終了後、室温で 1.5 時間攪拌し、その後氷水で冷却した。それに式 (9) のギ酸エチル 74.0 g (1.00 mol) を 5 ~ 15 °C で 1 時間かけて滴下し、その後室温で 1 時間攪拌した。反応溶液を 1 L の飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、有機層を分離し、水層をジエチルエーテルを用いて抽出した。有機層を合わせ、飽和塩化アンモニウム水溶液および飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮を行った。得られた残渣 (96.7 g) を減圧下蒸留 (~ 5.4 / 7.8 kPa) し、式 (10) のアルコール 68.2 g (0.811 mol, 収率 81%、純度 96%) を得た。

30

## 【0058】

## 工程 2：式 (13) のブロマイドの合成

300 mL フラスコに式 (10) のアルコール 52.5 g (0.625 mol) を仕込み、メタノール - 氷で冷却しながら、48% 臭化水素水溶液 126.2 g (0.749 mol) を 1.5 時間で滴下した。有機層を分離し、水で洗浄を行い、硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、式 (13) のブロマイド 57.1 g (0.388 mol, 収率 62%、純度 97%) を得た。

40

## 【0059】

## 工程 3：式 (14) のホスホニウム塩の合成

500 mL フラスコに、トリフェニルホスフィン 106.8 g (0.407 mol) およびトルエン 250 mL を仕込み、室温で式 (13) のブロマイド 57.1 g (0.388

50

8 mol) を 15 分かけて滴下した。さらに、室温で 22 時間攪拌した後、析出した結晶を濾過して、式 (14) のホスホニウム塩 132.4 g (0.323 mol、収率 83%) を得た。

【0060】

工程 4：式 (7) のエステルの合成

200 ml フラスコに式 (6) のエチル 3 - オキソヘキサノエート 12.0 g (78.9 mmol)、エチレングリコール 9.40 g (151 mmol)、ピリジニウム p - トルエンスルホン酸 (PPTS) 0.1 g およびシクロヘキサン 50 ml を仕込み、加熱還流下に留出してくる水を除去しながら 9 時間反応を行い、次いで p - トルエンスルホン酸 (TsOH) を触媒量添加し、さらに加熱還流下に留出してくる水を除去しながら 6 時間反応を行った。冷却後、反応溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、有機層を分離し、有機層を水および飽和塩化ナトリウム水溶液にて順次洗浄後、硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、減圧下溶媒を留去した。得られた残渣 (14.9 g) を減圧蒸留 (~77 / 0.2 kPa) し、式 (7) のエステル 10.6 g (52.4 mmol、収率 66%) を得た。

10

【0061】

工程 5：式 (4) のアルデヒドの合成

アルゴン雰囲気下で、200 ml フラスコに、式 (7) のエステル 5.00 g (24.7 mmol) およびトルエン 50 ml を仕込み、-65 ~ -60 で攪拌しながら水素化ジイソブチルアルミニウム (DIBAL) の 0.99 M トルエン溶液 24.9 ml (24.7 mmol) を 30 分かけて滴下し、その後そのままの温度で 30 分間攪拌した。反応溶液を 5% シュウ酸二水和物水溶液 140 ml に注ぎ、有機層を分離し、水層を酢酸エチルで抽出した。有機層を全て合わせ、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄後、硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、減圧下溶媒を留去した。得られた残渣のアルデヒド (式 (4)) 4.20 g をそのまま次の工程に用いた。

20

【0062】

工程 6：式 (5) のトリエンアセタールの合成

窒素ガス雰囲気下で、200 ml フラスコに式 (4) のアルデヒド 4.20 g、式 (14) のホスホニウム塩 10.1 g (27.2 mmol) およびジメチルホルムアミド (DMF) 16 g を仕込み、氷冷下 (5 ~ 10) で攪拌しながらナトリウムメトキシド (28% メタノール溶液) 5.00 g (25.9 mmol) を滴下し、その後、そのままの温度で 1 時間攪拌した。反応溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、ヘキサンを加え、析出した結晶を濾別した。濾液をヘキサンで抽出し、水および飽和塩化ナトリウム水溶液を用いて順次洗浄後、硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、減圧下溶媒を留去した。得られた残渣 (5.92 g) を減圧蒸留 (~100 / 0.2 kPa) し、式 (5) のトリエンアセタール 2.94 g (14.1 mmol、収率 57%) を得た。

30

【0063】

工程 7：式 (1) の 6, 8, 10 - ウンデカトリエン - 4 - オンの合成

200 ml フラスコに 35% 過塩素酸水溶液 40 ml とジエチルエーテル 10 ml を仕込み、氷冷下 (5 ~ 10) 攪拌しながら式 (5) のトリエンアセタール 2.94 g (0.014 mol) のジエチルエーテル溶液 (30 ml) を 10 分かけて滴下した。そのままの温度で 20 分間攪拌後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて pH が 7 ~ 8 になるまで中和した。反応溶液をジエチルエーテルで抽出し、有機層を水および飽和塩化ナトリウム水溶液で順次洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去した。得られた残渣 (2.61 g) をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し (ヘキサン：酢酸エチル = 80 : 1)、式 (1) の 6, 8, 10 - ウンデカトリエン - 4 - オン 1.90 g (11.6 mmol、収率 82%) を得た。

40

【0064】

式 (1) の 6, 8, 10 - ウンデカトリエン - 4 - オンの物性

6 位の幾何異性体比：E : Z = 1 : 1

50

$^1\text{H-NMR}$  (6位の幾何異性体混合物,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) : 0.89, 0.90 (total 3H, each t,  $J=7.2$ ,  $J=7.2$ ), 1.55-1.64 (2H, m), 2.40, 2.42 (total 2H, each t,  $J=6.8$ ,  $J=7.6$ ), 3.18 (1H, d,  $J=7.2$ ), 3.29 (1H, d,  $J=7.2$ ), 5.07, 5.12 (total 1H, each d,  $J=10.0$ ,  $J=10.4$ ), 5.20, 5.24 (total 1H, each d,  $J=18.4$ ,  $J=18.0$ ), 5.62, 5.78 (total 1H, each dt,  $J=7.6$ ,  $J=10.8$ ,  $J=7.2$ ,  $J=15.2$ ), 6.08-6.43 (4H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$  (6位の幾何異性体混合物,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) : 13.7, 17.1, 17.2, 42.1, 44.3, 46.8, 117.4, 118.2, 123.3, 126.2, 127.5, 131.2, 132.5, 132.8, 133.7, 134.8, 136.8, 208.1, 208.6.

MS (m/z) : 41 (21), 43 (100), 71 (99), 77 (25), 91 (25), 164 ( $\text{M}^+$ , 18)

【0065】

実施例2 (香気評価)

実施例1で得られた6, 8, 10-ウンデカトリエン-4-オンならびに特許文献(特開昭50-32105号公報、特開昭59-42326号公報)記載の1, 3, 5-ウンデカトリエンおよび1, 3, 5, 7-ウンデカテトラエンのそれぞれ0.1%エタノール溶液について、訓練されたパネラーにより香気評価を行った。香気評価は30mlサンプル瓶に前記0.1%エタノール溶液を用意し、瓶口の香気およびその溶液を含浸させたにおい紙により行った。5名の平均的な香気評価を表1に示す。

【0066】

【表1】

表1 香気評価

化合物	香気評価
6, 8, 10-ウンデカトリエン-4-オン	ドライウッディ調を伴うグリーンノートに加え、甘く天然感フレッシュ感あふれる果実様香気
1, 3, 5-ウンデカトリエン	新鮮な葉のイメージを含んだ花様の香り
1, 3, 5, 7-ウンデカテトラエン	樹木、土壌の香りのある葉や花を想起させる香り

【0067】

実施例3

パイナップル様の調合香料組成物として、下記表2に示す成分からなる基本調合香料組成物を調製した。

【0068】

## 【表 2】

表2 パイナップル様基本調合香料組成物

配合成分	配合量(g)
エチルアセテート	300
エチルブチレート	250
イソアミルアセテート	100
イソアミルバレレート	55
イソ酪酸	70
イソ吉草酸	30
アリルカプロエート	35
エチルカプロエート	20
エチルカプリレート	15
エチルカプレート	20
イソアミルアルコール	35
ジエチルマロネート	30
シトラール	15
リナノール	5
マルトール	20
合計	1000

10

## 【0069】

20

上記組成物 99.9 g に実施例 1 で製造した 6, 8, 10 - ウンデカトリエン - 4 - オン 0.1 g を混合して、新規なパイナップル様の調合香料組成物を調製した。この新規調合香料組成物および該化合物を加えていない上記のパイナップル様調合香料組成物の香気について、専門パネラー 10 人により比較した。その結果、専門パネラー 10 人の全員が該化合物を加えた新規調合香料組成物は、フレッシュで天然感のある果実感が強調された天然パイナップルの特徴をとらえ、持続性の点でも格段に優れていると評価した。

## 【0070】

## 実施例 4

ヒヤシンス様の調合香料組成物として、下記表 3 に示す成分からなる基本調合香料組成物を調製した。

30

## 【0071】

【表 3】

表3 ヒヤシンス様基本調合香料組成物

配合成分	配合量(g)
フェニルアセトアルデヒド	100
シンナミツクアルコール	150
ヒヤシンスアブソリュート	20
フェニルエチルアルコール	100
$\alpha$ -イオノン	30
ベンジルプロピオネート	70
イランイラン油	20
アミルシンナミツクアルデヒド	50
イソオイゲノール	40
ベンジルアルコール	100
ジメチルベンジルカルビノール	30
ガルバナムレジノイド	50
フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール	80
ラウリルアルコール	20
ネロール	80
ヘリオトロピン	60
合計	1000

10

20

## 【0072】

上記組成物 99.9g に実施例 1 で製造した 6, 8, 10 - ウンデカトリエン - 4 - オン 0.1g を混合して、新規なヒヤシンス様の調合香料組成物を調製した。この新規調合香料組成物および該化合物を加えていない上記のヒヤシンス様調合香料組成物の香りについて、専門パネラー 10 人により比較した。その結果、専門パネラー 10 人の全員が該化合物を加えた新規調合香料組成物は、フレッシュ感天然感あふれる香りが強調された天然ヒヤシンスの特徴をとらえ、持続性の点でも格段に優れていると評価した。

## 【0073】

実施例 5 (6E 体と 6Z 体の香り評価)

実施例 1 で得られた 6 位の幾何異性が E : Z = 1 : 1 の 6, 8, 10 - ウンデカトリエン - 4 - オンについて、ガスクロマトグラフィー匂い嗅ぎ法により、(6E, 8E) - 6, 8, 10 - ウンデカトリエン - 4 - オンと (6Z, 8E) - 6, 8, 10 - ウンデカトリエン - 4 - オンそれぞれの香気を評価した。

30

## 【0074】

香り評価

(6E, 8E) - 6, 8, 10 - ウンデカトリエン - 4 - オン：マイルドなグリーンノートおよび甘く天然感フレッシュ感あふれる果実様香り。

## 【0075】

(6Z, 8E) - 6, 8, 10 - ウンデカトリエン - 4 - オン：ウッディなグリーンノートおよびシャープで甘く天然感フレッシュ感あふれる果実様香り。

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 宮沢 紀雄

神奈川県川崎市中原区荻宿 3 3 5 長谷川香料株式会社技術研究所内

(72)発明者 前田 知子

神奈川県川崎市中原区荻宿 3 3 5 長谷川香料株式会社フレーバー研究所内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB14 AC22 AC44

4H059 BA22 BB05 BB06 DA09 EA36