



(10) 授权公告号 CN 114555552 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 14

(21) 申请号 202080071946.0

(22) 申请日 2020.10.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114555552 A

(43) 申请公布日 2022.05.27

(30) 优先权数据
2019-190252 2019.10.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/039006 2020.10.16

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/075517 JA 2021.04.22

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 志志见亨 松浦丰 长尾伸一

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
C07C 47/228 (2006.01)
C07C 47/232 (2006.01)
C07C 47/542 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)
C07C 45/45 (2006.01)
C07C 45/62 (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105189432 A, 2015.12.23
CN 107074713 A, 2017.08.18

审查员 王宝庆

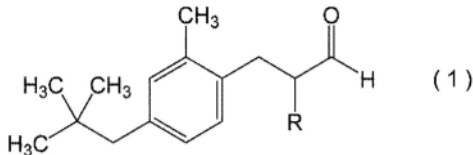
权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

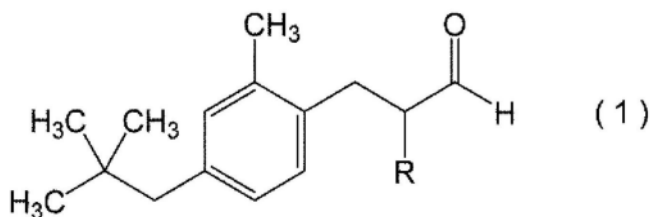
醛化合物和其制造方法、以及香料组合物

(57) 摘要

本发明提供作为香料和调和香料原材料或其原料有用的、新型的醛化合物和其制造方法、以及含有前述化合物作为有效成分的香料组合物、和该化合物作为香料的应用。一种下述式(1)所示的化合物。(式(1)中,R为氢原子或甲基。)



1. 一种下述式 (1) 所示的化合物,



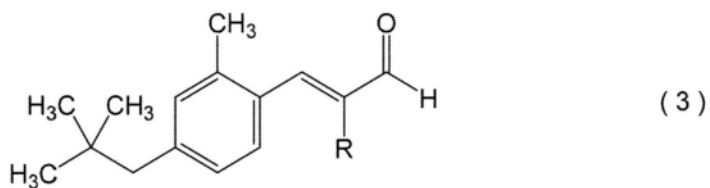
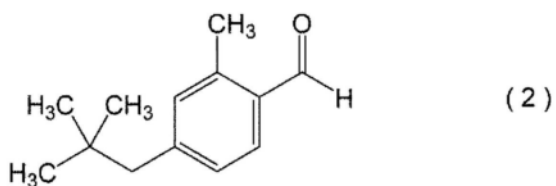
式 (1) 中, R 为氢原子。

2. 一种香料组合物, 其含有: 权利要求 1 所述的化合物。

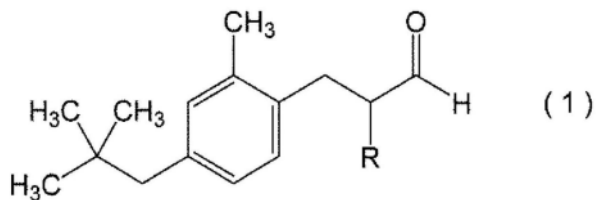
3. 权利要求 1 所述的化合物作为香料的应用。

4. 一种式 (1) 所示的化合物的制造方法, 其依次具备如下工序:

使式 (2) 所示的化合物与乙醛进行醛醇缩合, 得到式 (3) 所示的化合物的工序; 和, 将式 (3) 所示的化合物进行氢化, 得到式 (1) 所示的化合物的工序,



式 (3) 中, R 为氢原子,



式 (1) 中, R 为氢原子。

醛化合物和其制造方法、以及香料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及作为香料有用的新型的第一醛化合物和其制造方法、以及含有该醛化合物的香料组合物,进而涉及作为前述第一醛化合物的原料有用的第二醛化合物。

背景技术

[0002] 具有香气、香味的化合物作为香料成分是极其有用的,以往,烷基苯甲醛、其衍生物作为香料用途、香料原料的利用备受关注。

[0003] 专利文献1中记载了3-(4-(仲丁基)-2-甲基苯基)丙醛、3-(4-异丁基-2-甲基苯基)-2-甲基丙醛具有香气。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2018-138550号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

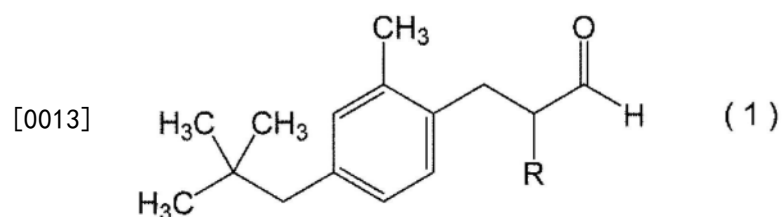
[0008] 本发明的课题在于,提供作为香料和调和香料原材料有用的、新型的第一醛化合物和其制造方法、以及含有前述第一醛化合物作为有效成分的香料组合物、和该化合物作为香料的应用。进而,本发明的课题在于,提供作为前述第一醛化合物的原料有用的、新型的第二醛化合物。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明人合成了各种化合物,对其香气进行了研究,结果发现:特定的醛化合物具有铃兰香调(muguet-tone)的香气,至此完成了本发明。

[0011] 本发明提供以下的<1>~<6>。

[0012] <1>一种下述式(1)所示的化合物。



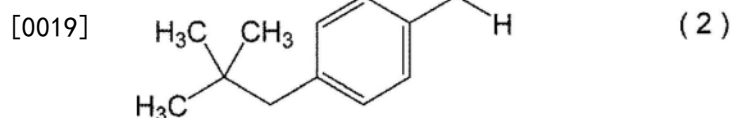
[0014] (式(1)中,R为氢原子或甲基。)

[0015] <2>根据<1>所述的化合物,其中,R为氢原子。

[0016] <3>一种香料组合物,其含有:<1>或<2>所述的化合物。

[0017] <4><1>或<2>所述的化合物作为香料的应用。

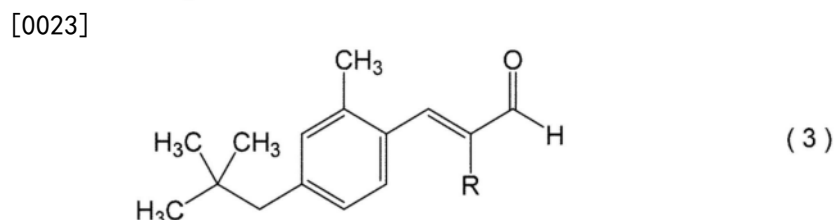
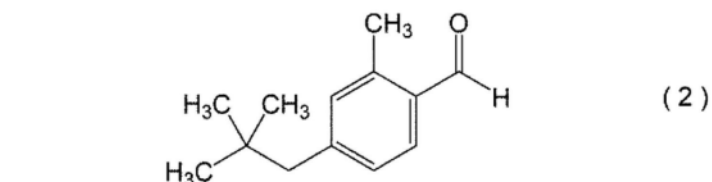
[0018] <5>一种下述式(2)所示的化合物。



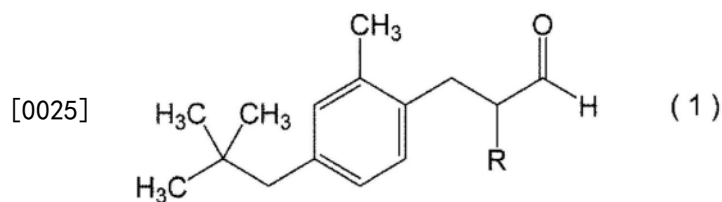
[0020] <6>一种式(1)所示的化合物的制造方法,其依次具备如下工序:

[0021] 使式(2)所示的化合物与乙醛或丙醛进行醛醇缩合,得到式(3)所示的化合物的工序;和,

[0022] 将式(3)所示的化合物进行氢化,得到式(1)所示的化合物的工序。



[0024] (式(3)中,R为氢原子或甲基。)



[0026] (式(1)中,R为氢原子或甲基。)

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,可以提供作为香料和调和香料原材料有用的、新型的第一醛化合物和其制造方法、以及含有前述第一醛化合物作为有效成分的香料组合物、和该化合物作为香料的应用。进而,根据本发明,可以提供作为前述第一醛化合物的原料有用的、新型的第二醛化合物。

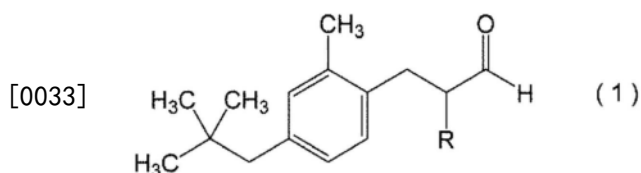
具体实施方式

[0029] 以下,用实施方式对本发明进行说明。需要说明的是,以下的说明中,表示数值范围的“A~B”的记载表示“A以上且B以下”(A<B的情况)、或“B以上且A以下”(A>B的情况)。即,表示包含作为端点的A和B在内的数值范围。

[0030] 另外,质量份和质量%分别与重量份和重量%含义相同。

[0031] [式(1)所示的化合物]

[0032] 本发明的第一醛化合物用下述式(1)表示。



[0034] (式(1)中,R为氢原子或甲基。)

[0035] 式(1)中,R为氢原子或甲基。其中,从香气性的观点出发,优选氢原子。

[0036] R为甲基的情况下,式(1)所示的醛化合物具有不对称碳。该情况下,可以仅具有光学异构体中的任一者,另外,也可以为以任意的比例包含多个光学异构体的混合物。

[0037] 式(1)所示的化合物为新型化合物。

[0038] 式(1)所示的本发明的第一醛化合物作为香料和调和香料原材料有用,具有铃兰香调的香气,此外,还同时具有白花香调、醛香调、绿香调等香气。

[0039] 式(1)所示的化合物由于其本身具有如后述优异的香气,因此,作为香料是有用的。另外,一般来说香料很少以单品的形式使用,大多情况是作为以根据目的而配混多个香料的调和香料(香料组合物)使用。本发明的第一醛化合物作为配混于调和香料(香料组合物)中的香料(也称为“调和香料原材料”)是有用的。作为香料,可以单独使用1种式(1)所示的化合物,也可以并用2种。

[0040] 另外,在不有损本发明的效果的范围内,不排除本发明的式(1)所示的化合物包含少量的杂质、副产物、夹杂物等的情况。

[0041] 式(1)所示的化合物如上述在具有铃兰香调的香气的同时也具有白花香调、醛香调、绿香调等香气,并且扩散性也优异。

[0042] 可以单独地将本发明的式(1)所示的化合物作为香料使用,也可以添加使用在以各种香化妆品类、健康卫生材料为代表的医药品、生活用品、食品等中,从而可以赋予香气、香味,另外,可以将本发明的式(1)所示的化合物与其他调和香料原材料等进行混合以制备后述的香料组合物(调和香料),并且可以将其配混于各种制品而赋予香气、香味。其中,从得到目标香气、香味的观点出发,优选的是,将本发明的化合物作为调和香料原材料配混于香料组合物中,并且将该香料组合物配混于制品以进行赋香。

[0043] [香料组合物]

[0044] 本发明的香料组合物(调和香料)含有式(1)所示的化合物(本发明的第一醛化合物)作为有效成分。需要说明的是,只要含有至少1种以上的本发明的第一醛化合物就没有特别限定,也可以含有2种本发明的第一醛化合物。需要说明的是,香料是指,赋予香气和香味(flavor)中的至少任意者(以下,将“香气和香味中的至少任意者”也称为“香气等”)。

[0045] 本发明的香料组合物只要含有本发明的第一醛化合物作为有效成分即可,对于其他成分没有特别限定,但优选还含有其他调和香料原材料(以下,也称为“现有香料”)。

[0046] 需要说明的是,“香料组合物(调和香料)”是指,通过在各种香化妆品类、医药品、食品、饮料等中添加该香料组合物而赋予香气等的组合物、或作为其本身用于香水等的组合物,除现有香料之外,根据需要可以还含有溶剂等添加剂。

[0047] 本发明的第一醛化合物的配混量根据本发明的第一醛化合物的种类、目标香气等的种类和香气等的强度等而不同,作为式(1)所示的本发明的第一醛化合物的量,在香料组合物中,优选0.001质量%以上、更优选0.01质量%以上、进一步优选0.1质量%以上,优选

90质量%以下、更优选70质量%以下、进一步优选50质量%以下。

[0048] 现有香料只要为以往公知的香料成分就没有特别限制,可以使用宽范围的香料,例如可以从下述物质中选择1种或以任意混合比率选择2种以上而使用。

[0049] 例如为:柠檬烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、松油烯、雪松烯、长叶烯、瓦伦烯(valencene)等烃类;芳樟醇、香茅醇、香叶醇、橙花醇、松油醇、二氢月桂烯醇、乙基芳樟醇、金合欢醇、橙花叔醇、顺式-3-己烯醇、雪松醇、薄荷醇、冰片、 β -苯基乙醇、苧醇、苯基己醇、2,2,6-三甲基环己基-3-己醇、1-(2-叔丁基环己基氧基)-2-丁醇、4-异丙基环己烷甲醇、4-叔丁基环己醇、4-甲基-2-(2-甲基丙基)四氢-2H-吡喃-4-醇、2-甲基-4-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-2-丁烯-1-醇、2-乙基-4-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-2-丁烯-1-醇、异茨基环己醇、3,7-二甲基-7-甲氧基辛烷-2-醇等醇类;丁子香酚、百里香酚、香兰素等酚类;甲酸芳樟酯、甲酸香茅酯、甲酸香叶酯、乙酸正己酯、乙酸叶醇酯、乙酸芳樟酯、乙酸香茅酯、乙酸香叶酯、乙酸橙花酯、乙酸蒎品酯、乙酸诺卜酯(nopyl acetate)、乙酸冰片酯、乙酸异冰片酯、乙酸邻叔丁基环己酯、乙酸对叔丁基环己酯、乙酸三环癸烯酯、乙酸苧酯、乙酸苏合香酯、乙酸肉桂酯、乙酸二甲基苧基甲醇酯、3-戊基四氢吡喃-4-基乙酸酯、丙酸香茅酯、丙酸三环癸烯酯、丙酸烯丙基环己酯、丙酸乙基-2-环己酯、丙酸苧酯、丁酸香茅酯、正丁酸二甲基苧基甲醇酯、异丁酸三环癸烯酯、2-壬烯酸甲酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸苧酯、肉桂酸甲酯、水杨酸甲酯、水杨酸正己酯、水杨酸顺式-3-己烯酯、惕各酸香叶酯(geranyl tiglate)、惕各酸顺式-3-己烯酯、茉莉酸甲酯、二氢茉莉酸甲酯、甲基-2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸酯、甲基苯基缩水甘油酸乙酯、邻氨基苯甲酸甲酯、果糖酯(fruitate)等酯类;正辛醛、正癸醛、正十二醛、2-甲基十一醛、10-十一碳烯醛、香茅醛、柠檬醛、羟基香茅醛、二甲基四氢苯甲醛、4(3)-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛、2-环己基丙醛、对叔丁基- α -甲基氢肉桂醛、对异丙基- α -甲基氢化肉桂醛、对乙基- α,α -二甲基氢化肉桂醛、 α -戊基肉桂醛、 α -己基肉桂醛、胡椒醛(piperonal)、 α -甲基-3,4-亚甲基二氧基氢化肉桂醛等醛类;甲基庚烯酮、4-亚甲基-3,5,6,6-四甲基-2-庚酮、戊基环戊酮、3-甲基-2-(顺式-2-戊烯-1-基)-2-环戊烯-1-酮、甲基环戊烯醇酮、玫瑰酮、 γ -甲基紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮、香芹酮、薄荷酮、樟脑、诺卡酮、苧基丙酮、茴香丙酮、甲基 β -萘酮、2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮、麦芽酚(maltol)、7-乙酰基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,1,6,7-四甲基萘、麝香酮、灵猫酮、环十五烷酮、环十六烯酮等酮类;乙醛乙基苯基丙基缩醛、柠檬醛二乙基缩醛、苯基乙醛甘油缩醛、乙酰乙酸乙酯乙二醇缩酮类的缩醛类和缩酮类;茴香脑、 β -萘基甲基醚、 β -萘基乙基醚、柠檬烯氧化物、玫瑰醚、1,8-桉叶素、消旋体或光学活性的十二氢-3a,6,6,9a-四甲基萘并[2,1-b]呋喃等醚类;香茅腈等腈类; γ -壬内酯、 γ -十一内酯、 σ -癸内酯、 γ -茉莉内酯、香豆素、环十五内酯、环十六内酯、黄葵内酯、巴西酸乙二醇酯、11-氧杂十六内酯等内酯类;橙、柠檬、佛手柑、柑橘、薄荷、绿香薄荷、薰衣草、黄春菊、迷迭香、桉树、鼠尾草、罗勒、玫瑰、天竺葵、茉莉花、依兰、茴芹、丁香、姜、肉豆蔻、小豆蔻、雪松、柏、檀香、香根草、广藿香、劳丹脂等的天然精油、天然提取物等其他香料物质等。

[0050] 另外,作为除调和香料原材料以外的构成成分,香料组合物也可以包含聚氧乙烯月桂基硫酸醚等表面活性剂;一缩二丙二醇、邻苯二甲酸二乙酯、乙二醇、丙二醇、肉豆蔻酸甲酯、柠檬酸三乙酯等溶剂;BHT(二叔丁基羟基甲苯)、维生素E(生育酚)等抗氧化剂;着色剂等,优选至少含有抗氧化剂。

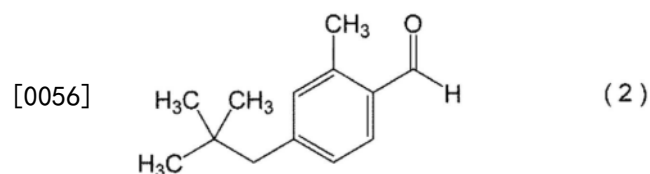
[0051] 式(1)所示的本发明的第一醛化合物具有铃兰香调的香气,且具有白花香调、醛香调、绿香调等香气,因此,通过与现有香料组合,可以同时赋予铃兰香调以及自然的白花香调、醛香调、绿香调,因此,添加至以各种香化妆品类、健康卫生材料为代表的医药品、生活用品、食品等中,对赋予香气等是有用的。

[0052] 作为为了赋予香气等、和为了进行配混对象物的香气等的改良而可以添加含有式(1)所示的本发明的第一醛化合物的香料组合物的物质,可以举出香化妆品类、健康卫生材料、日用品、饮料、食品、准药物、医药品等各种制品,例如可以作为香水、古龙水类等香味制品;洗发水、染发剂类(rinses)、护发素(hair tonics)、护发霜类、摩丝、啫喱、发蜡、定型喷雾等头发用化妆料;化妆水、美容液、乳霜、乳液、面膜、粉底、香粉、口红、各种彩妆类等肌肤用化妆料;洗碗洗涤剂、洗衣用洗涤剂、柔软剂类、消毒用洗涤剂类、除臭洗涤剂类、室内芳香剂、家具保养剂、玻璃清洁剂、家具清洁剂、地板清洁剂、消毒剂、杀虫剂、漂白剂、杀菌剂、驱避剂、其他各种健康卫生用洗涤剂类;牙膏、漱口水、沐浴剂、止汗制品、烫发液等准药物;卫生纸、薄绵纸等日用品;医药品等;食品等的赋予香气等的成分而被使用。

[0053] 上述制品中的香料组合物的配混量没有特别限定,可以根据应赋香的制品的种类、性质和官能效果等而遍及宽范围地选择香料组合物的配混量。例如为0.00001质量%以上、优选0.0001质量%以上、进一步优选0.001质量%以上,例如香水等香料的情况下,可以为100质量%,优选80质量%以下、进一步优选60质量%以下、更进一步优选40质量%以下。

[0054] [式(2)所示的化合物]

[0055] 本发明的第二醛化合物用以下的式(2)表示。



[0057] 上述式(2)所示的化合物作为上述的本发明的第一醛化合物的合成中间体(或合成原料)是有用的。

[0058] 另外,除了式(1)所示的化合物以外,也可以期待从式(2)所示的化合物合成作为其他香料有用的化合物。

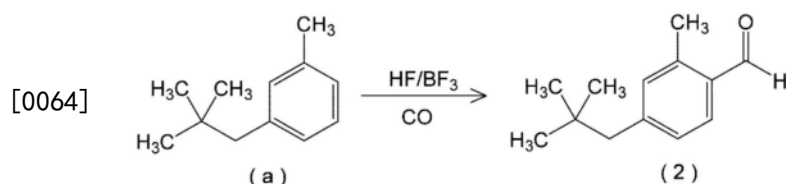
[0059] 对式(1)所示的化合物的合成方法、和式(2)所示的化合物作为式(1)所示的化合物的合成中间体(或合成原料)的使用方法,如后述。

[0060] 需要说明的是,本发明中,合成式(1)所示的化合物时,不排除式(2)所示的化合物在不有损本发明的效果的范围内包含少量的杂质、副产物、夹杂物等的情况。

[0061] <式(2)所示的化合物的制造方法>

[0062] 本发明中,式(2)所示的化合物的制造方法没有特别限定,例如可以示例:在三氟甲磺酸(triflic acid, trifluoromethanesulfonic acid)的存在下、在加压条件下使3-新戊基甲苯与一氧化碳反应的方法等,但优选在氟化氢和三氟化硼的存在下使3-新戊基甲苯与一氧化碳反应而制造。

[0063] 具体而言,用以下式表示。



[0065] 需要说明的是,优选的是,在上述反应中,3-新戊基甲苯的4位和6位容易受到甲酰化,使位置选择性改善而进行6位的甲酰化。甲酰化的位置选择性如后述,会根据氟化氢和三氟化硼相对于3-新戊基甲苯的量、一氧化碳的压力、反应时间、反应温度等而变化,通过将它们最佳化,从而可以改善位置选择性。

[0066] 氟化氢(HF)还具有作为反应的溶剂的功能。作为氟化氢,从反应性的观点出发,优选实质上为无水的氟化氢。需要说明的是,实质上为无水是指,水的含量为5质量%以下,优选1质量%以下、更优选0.1质量%以下。

[0067] 对于氟化氢与3-新戊基甲苯的摩尔比(氟化氢/3-新戊基甲苯),从与一氧化碳的反应性和抑制副反应的观点出发,优选1.5以上、更优选3.0以上、进一步优选5.0以上,而且,从经济性和生产效率的观点出发,优选30.0以下、更优选20.0以下、进一步优选12.0以下。

[0068] 另外,对于三氟化硼(BF_3)与3-新戊基甲苯的摩尔比(三氟化硼/3-新戊基甲苯),从位置选择性地甲酰化的观点出发,优选0.1以上、更优选0.5以上、进一步优选1.0以上、更进一步优选1.2以上,而且,优选5.0以下、更优选3.0以下、进一步优选2.0以下。

[0069] 对于反应时的使一氧化碳作用的温度,从改善反应性、抑制副反应、改善导入甲酰基的位置的选择性的观点出发,优选 -50°C 以上、更优选 -40°C 以上,而且,优选 30°C 以下、更优选 10°C 以下、进一步优选 5°C 以下。

[0070] 3-新戊基甲苯与一氧化碳的反应优选在加压下进行。

[0071] 对于反应时的压力,从改善反应性、且抑制副反应的观点出发,以一氧化碳分压计、优选1.0MPaG以上、更优选1.5MPaG以上、进一步优选1.8MPaG以上,而且,优选3.0MPaG以下、更优选2.5MPaG以下、进一步优选2.2MPaG以下。

[0072] 本发明中,反应时间没有特别限定,从使反应充分进行、且抑制副反应、产物的分解、且有效地制造的观点出发,优选10分钟以上、更优选20分钟以上、进一步优选30分钟以上,而且,优选24小时以下、更优选12小时以下、进一步优选5小时以下。

[0073] 另外,本发明的制造方法可以在溶剂的存在下进行。作为要使用的溶剂,只要为反应原料的溶解性良好、且对氟化氢和三氟化硼为非活性的溶剂就没有特别限定。例如可以示例己烷、庚烷、癸烷等饱和脂肪族烃、苯、甲苯等芳香族烃、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等卤代脂肪族烃。这些溶剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0074] 溶剂的用量没有特别限定,从反应的均匀性、反应速度、和溶剂去除的观点出发,可以适宜选择。

[0075] 需要说明的是,本发明中,反应时存在的氟化氢也作为溶剂发挥功能,因此,也可以不使用溶剂。

[0076] 上述反应可以为间歇式、半间歇式、连续式等任意方法,但从能进行催化剂的回收/再利用的方面、和生产效率的观点出发,优选为连续式。

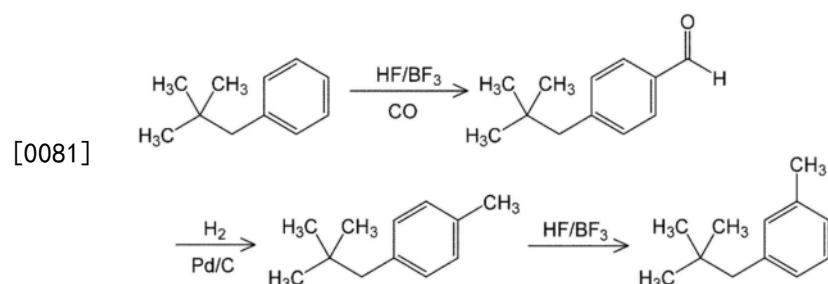
[0077] 另外,制造方法中使用的装置是在加压下、能调整温度、且能使液相与气相充分混

合的反应装置。

[0078] 例如,连续式中,首先,在带搅拌装置的反应器中,投入氟化氢和三氟化硼,将内容物搅拌,将液温设定为适合的温度,形成保持温度为恒定的状态后,利用一氧化碳,升压至适合的反应压力,形成以能保持压力为恒定的方式供给一氧化碳的状态。之后,根据需要,进行供给溶解于溶剂的3-新戊基甲苯的半间歇式的反应。进一步然后,开始供给氟化氢、三氟化硼、和根据需要溶解于溶剂的3-新戊基甲苯,连续地取出反应生成液。

[0079] 从包含得到的2-甲基-4-新戊基苯甲醛的反应液中去除氟化氢和三氟化硼后,可以通过蒸馏、提取等常规方法进行纯化。另外,为了从反应液中去除氟化氢,也可以使用氢氧化钠水溶液进行中和水洗。

[0080] 需要说明的是,上述式(a)所示的化合物(3-新戊基甲苯)可以如以下合成。



[0082] 使新戊基苯在氟化氢和三氟化硼的存在下与一氧化碳反应,将新戊基的对位甲酰化,得到4-新戊基苯甲醛。

[0083] 接着,将得到的4-新戊基苯甲醛在钯催化剂的存在下还原,将甲酰基还原为甲基。

[0084] 进而,得到的4-新戊基甲苯中,在氟化氢和三氟化硼的存在下产生异构化反应,将由异构化反应产生的3-新戊基甲苯分离,从而得到3-新戊基甲苯。

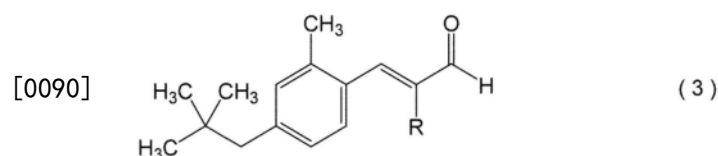
[0085] [式(1)所示的化合物的制造方法]

[0086] 式(1)所示的化合物可以以任意方法制造,例如可以示例:将3-新戊基甲苯的6位溴化,进而,在仲胺和钯催化剂的存在下,使烯丙醇反应,将得到的化合物的丙醇侧链氧化的方法等。关于上述方法,参照日本特表2017-533926号公报。

[0087] 本发明中,优选根据以下的制造方法,制造式(1)所示的化合物。具体而言,为依次具备以下的工序(i)和工序(ii)的制造法。

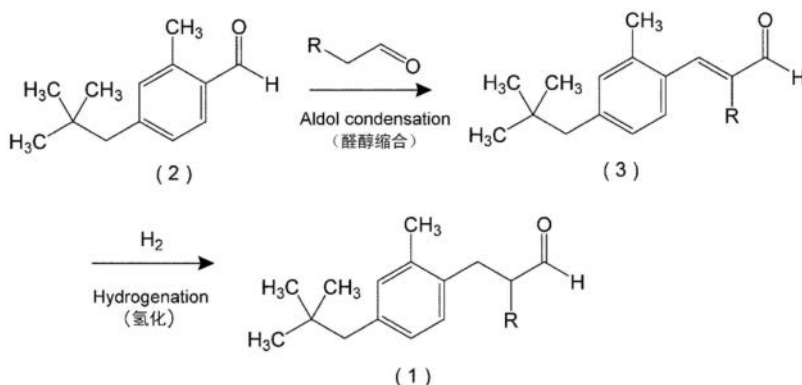
[0088] 工序(i):使上述式(2)所示的化合物与乙醛或丙醛进行醛醇缩合,得到下述式(3)所示的化合物的工序

[0089] 工序(ii):将下述式(3)所示的化合物进行氢化,得到上述式(1)所示的化合物的工序



[0091] (式(3)中,R为氢原子或甲基。)

[0092] 以下示出反应式。



[0093]

[0094] (式中,R为氢原子或甲基。)

[0095] <工序(i)>

[0096] 工序(i)是使上述式(2)所示的化合物与乙醛或丙醛进行醛醇缩合得到上述式(3)所示的化合物的工序。

[0097] 更具体而言,优选在作为催化剂的碱性化合物的存在下使式(2)所示的化合物与乙醛或丙醛进行反应。

[0098] 作为用作催化剂的碱性化合物,可以示例氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、或它们的混合物等。

[0099] 碱性化合物的量相对于式(2)所示的化合物1当量,优选0.05当量以上、更优选0.1当量以上、进一步优选0.2当量以上,而且,优选3当量以下、更优选1当量以下、进一步优选0.5当量以下。

[0100] 另外,乙醛或丙醛的添加量相对于式(2)所示的化合物1当量,优选1.0当量以上、更优选1.05当量以上,而且,优选1.5当量以下、更优选1.1当量以下。

[0101] 乙醛或丙醛的添加优选依次地进行或连续地经时间而进行,例如优选通过滴加加入。

[0102] 上述反应优选在溶剂中进行,作为要使用的溶剂,可以示例水混溶性的各种有机溶剂,具体而言,优选可以示例甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、叔丁醇、烯丙醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇等醇,更优选甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、叔丁醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇。

[0103] 反应温度没有特别限定,从反应速度的观点出发,优选0℃以上、更优选3℃以上、进一步优选5℃以上,而且,从抑制副反应的观点出发,优选50℃以下、更优选40℃以下、进一步优选30℃以下。

[0104] 反应时间没有特别限定,只要为缩合充分进行的时间即可,优选10分钟以上、更优选30分钟以上、进一步优选1小时以上,而且,优选24小时以下、更优选12小时以下、进一步优选6小时以下、更进一步优选3小时以下。

[0105] 反应的停止可以通过中和而进行,例如可以通过添加乙酸等酸而使反应停止。

[0106] 另外,从反应溶液中分离式(3)所示的化合物的方法没有特别限定,可以适宜组合分液和提取操作、色谱法等而进行。例如,可以如下进行分离:在反应液中添加低极性或非极性的有机溶剂,将式(3)所示的化合物移相至油相,将得到的油相例如用硫酸镁干燥后,使通过过滤得到的滤液浓缩,进而,用柱色谱法进行纯化,从而可以分离。

[0107] <工序(ii)>

[0108] 工序(ii)是将工序(i)中得到的、上述式(3)所示的化合物进行氢化得到上述式

(1)所示的化合物的工序。

[0109] 氢化的方法没有特别限定,可以通过使用氢化催化剂的公知的方法而进行。

[0110] 作为氢化催化剂,没有特别限定,可以使用公知的催化剂,例如使用:碳、二氧化硅、氧化铝、硅藻土等中负载有Ni、Pt、Pd、Ru等金属的负载型不均匀系氢化催化剂;使用Ni、Co、Fe、Cr等的有机酸盐或乙酰丙酮盐等过渡金属盐与有机铝等还原剂、所谓齐格勒型氢化催化剂;Ti、Ru、Rh、Zr等的有机金属化合物等所谓有机金属络合物等均匀系氢化催化剂。

[0111] 对于氢化反应的温度,从反应性和抑制副反应的观点出发,优选0℃以上、更优选10℃以上、进一步优选20℃以上,而且,优选200℃以下、更优选150℃以下、进一步优选100℃以下。

[0112] 氢化反应中使用的氢的压力优选0.01MPaG以上、更优选0.03MPaG以上、进一步优选0.05MPaG以上,而且,优选10MPaG以下、更优选3MPaG以下、进一步优选1MPaG以下、更进一步优选0.5MPaG以下。

[0113] 反应时间没有特别限定,优选3分钟以上、更优选10分钟以上、进一步优选30分钟以上,而且,优选24小时以下、更优选12小时以下、进一步优选8小时以下。

[0114] 氢化反应可以在溶剂的存在下进行。作为要使用的溶剂,只要不妨碍氢化反应就没有特别限定,可以示例戊烷、己烷、异戊烷、庚烷、辛烷、异辛烷等脂肪族烃;环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷等脂环式烃;苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等芳香族烃等烃溶剂。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0115] 从反应液中分离纯化式(1)所示的化合物的方法没有特别限定,可以适宜选择公知的方法而进行。具体而言,可以示例过滤、色谱法、蒸馏纯化等,可以将它们适宜组合而纯化。

[0116] 实施例

[0117] 以下,用实施例和比较例对本发明更具体地进行说明,但本发明不限于这些实施例。

[0118] <NMR光谱分析>

[0119] 装置:JEOL JNM-AL-400 400MHz (JEOL制)

[0120] 溶剂:氘代氯仿(CDC1₃)

[0121] 测定模式:¹H、¹³C

[0122] 内标物:四甲基硅烷(TMS)

[0123] <质谱>

[0124] 装置:GCMS-QP2010 Ultra (岛津制作所制)

[0125] 离子化法:EI

[0126] <香调评价>

[0127] 得到的化合物的香调如下评价:使得到的化合物浸渗于宽度8mm、长度15cm的滤纸,以使专业的评价人员闻嗅的方法评价。

[0128] [实施例]

[0129] 以下的实施例中,在合成量不足以作为下一合成的原料时,则通过多次重复同一合成来合成所需量。

[0130] <4-新戊基苯甲醛的合成>

[0131] 使用NAC drive式搅拌机以及在上部具备3个入口喷嘴、在底部具备1个出口喷嘴且能利用夹套控制内部温度的500mL的高压釜作为甲酰化反应器。

[0132] 使制冷剂在夹套中流动,在冷却至-25℃的高压釜中,投入氟化氢134.2g (6.71摩尔)。

[0133] 之后,边搅拌,边以温度不超过-25℃的方式进行调整,边加入三氟化硼70.6g (1.04摩尔)。

[0134] 加入三氟化硼后,保持高压釜内的温度为-25℃不变地由一氧化碳升压至2MPaG,加入新戊基苯(东京化成工业制)100.0g (0.67摩尔)。

[0135] 边保持温度-25℃、压力2MPaG边搅拌90分钟后,将高压釜内的反应混合液抽液于冰水中。将抽液后所得者充分振荡混合后,将油层分液。对得到的油层部进行中和水洗后,将得到的油层部蒸馏纯化(131℃、15Torr),以无色透明的液体的形式得到4-新戊基苯甲醛87.5g (0.50摩尔)。

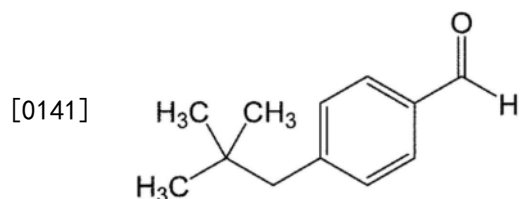
[0136] 得到的4-新戊基苯甲醛的结构式、NMR光谱和质谱的测定结果如以下所述。

[0137] (4-新戊基苯甲醛)

[0138] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 0.92 (9H, s), 2.58 (2H, s), 7.28-7.30 (2H, d, $J=8.0\text{Hz}$), 7.78-7.80 (2H, d, $J=8.0\text{Hz}$), 9.99 (1H, s)

[0139] ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 29.5, 32.1, 50.4, 129.3, 131.1, 134.5, 147.4, 192.2

[0140] MS (EI) : m/z (%) 57 (50), 91 (45), 120 (100), 161 (10), 176 (M^+ , 5)



[0142] <4-新戊基甲苯的合成>

[0143] 在200mL的高压釜中加入4-新戊基苯甲醛50.0g (0.28摩尔)、庚烷25.0g和10%Pd/C 2.5g (5wt%),将反应器内进行氮气置换后,进行氢气置换。用氢气升压至1.0MPaG,边搅拌边升温至50℃。升温后,保持1.0MPaG和50℃,反应10小时。

[0144] 将得到的粗反应液过滤,去除催化剂,将滤液在旋转蒸发器中浓缩。将得到的浓缩物蒸馏纯化(97℃、20Torr),以无色透明的液体的形式得到4-新戊基甲苯33.9g (0.21摩尔)。

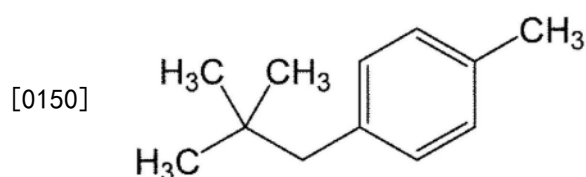
[0145] 得到的4-新戊基甲苯的结构式、NMR光谱和质谱的测定结果如以下所述。

[0146] (4-新戊基甲苯)

[0147] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 0.89 (9H, s), 2.31 (3H, s), 2.45 (2H, s), 6.99-7.02 (2H, d, $J=8.4\text{Hz}$), 7.05-7.07 (2H, d, $J=8.4\text{Hz}$)

[0148] ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 21.2, 29.5, 31.8, 50.0, 128.5, 130.5, 135.2, 136.8

[0149] MS (EI) : m/z (%) 57 (88), 77 (12), 91 (41), 106 (100), 147 (17), 162 (M^+ , 48)



[0151] <3-新戊基甲苯的合成>

[0152] 使用NAC drive式搅拌机以及在上部具备3个入口喷嘴、在底部具备1个出口喷嘴且能利用夹套控制内部温度的500mL的高压釜作为异构化反应器。

[0153] 使制冷剂在夹套中流动,在冷却至0℃的高压釜中投入氟化氢191.5g(9.57摩尔)。

[0154] 之后,边搅拌,边以温度不超过15℃的方式进行调整,边加入三氟化硼47.7g(0.70摩尔)。

[0155] 加入三氟化硼后,保持高压釜内的温度为15℃不变地加入4-新戊基甲苯38.5g(0.24摩尔)和己烷38.5g的混合溶液。

[0156] 边保持温度15℃,边搅拌4小时后,将高压釜内的反应混合液抽液于冰水中。将抽液后所得者充分振荡混合后,将油层分液,进行中和水洗。

[0157] 实施这些操作3次,将得到的油层部的总计在旋转蒸发器中浓缩。将得到的浓缩物蒸馏纯化(93℃、20Torr),以无色透明的液体的形式得到3-新戊基甲苯87.0g(0.53摩尔)。

[0158] 得到的3-新戊基甲苯的结构式、NMR光谱和质谱的测定结果如以下所述。

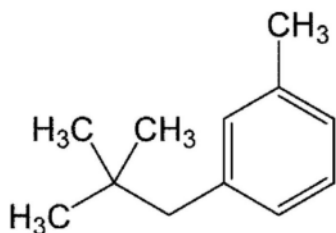
[0159] (3-新戊基甲苯)

[0160] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ 0.90(9H, s), 2.33(3H, s), 2.45(2H, s), 6.91-6.93(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$), 6.93(1H, s), 7.00-7.02(1H, d, $J=7.6\text{Hz}$), 7.13-7.17(1H, t, $J=7.6\text{Hz}$)

[0161] ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3) δ 21.6, 29.6, 31.8, 50.3, 126.6, 127.6, 127.7, 131.4, 137.1, 139.8

[0162] MS(EI): m/z (%) 57(96), 77(13), 91(45), 106(100), 147(16), 162(M^+ , 48)

[0163]



[0164] <2-甲基-4-新戊基苯甲醛的合成>

[0165] 使用NAC drive式搅拌机以及在上部具备3个入口喷嘴、在底部具备1个出口喷嘴且能利用夹套控制内部温度的500mL的高压釜作为甲酰化反应器。

[0166] 使制冷剂在夹套中流动,在冷却至-25℃的高压釜中投入氟化氢43.0g(2.15摩尔)。

[0167] 之后,边搅拌,边以温度不超过-25℃的方式进行调整,边加入三氟化硼29.5g(0.44摩尔)。

[0168] 加入三氟化硼后,保持高压釜内的温度为-25℃不变地由一氧化碳升压至2MPaG,加入3-新戊基甲苯47.1g(0.29摩尔)和庚烷47.1g的混合溶液。

[0169] 边保持温度-25℃、压力2MPaG,边搅拌120分钟后,将高压釜内的反应混合液抽液于冰水中。将抽液后所得者充分振荡混合后,将油层分液,将得到的油层部进行中和水洗。

[0170] 实施这些操作2次,将得到的油层部的总计在旋转蒸发器中浓缩后,将浓缩物蒸馏纯化(139℃、15Torr),以无色透明的液体的形式得到2-甲基-4-新戊基苯甲醛82.1g(0.43摩尔)。

[0171] 得到的2-甲基-4-新戊基苯甲醛的结构式、NMR光谱和质谱的测定结果如以下所

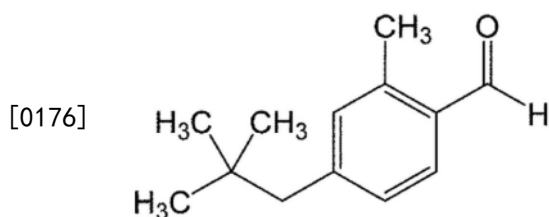
述。

[0172] (2-甲基-4-新戊基苯甲醛)

[0173] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 0.92 (9H, s), 2.52 (2H, s), 2.65 (3H, s), 7.01 (1H, s), 7.11-7.13 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$), 7.69-7.71 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$), 10.23 (1H, s)

[0174] ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 19.7, 29.5, 32.1, 50.3, 128.5, 131.8, 132.3, 133.9, 139.9, 146.4, 192.5

[0175] MS (EI): m/z (%) 57 (65), 77 (8), 91 (26), 105 (40), 134 (100), 175 (11), 190 (M^+ , 29)



[0177] <(E)-3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙烯醛的合成>

[0178] 在100mL的圆底烧瓶中,加入2-甲基-4-新戊基苯甲醛15.0g (0.08摩尔)、作为溶剂的甲醇15g、作为催化剂的50%NaOH水溶液2.1g (0.03摩尔),冷却至10℃。

[0179] 之后,边搅拌,边以不超过15℃的方式进行调整,边滴加乙醛3.9g (0.09摩尔),反应2小时后,加入乙酸2.0g (0.03摩尔)进行骤冷。

[0180] 骤冷后,用庚烷进行提取/分液操作,将得到的油层部用硫酸镁干燥,将过滤中得到的滤液在旋转蒸发器中浓缩。

[0181] 将得到的浓缩物用柱色谱法(硅胶、己烷:乙酸乙酯=93:7)纯化,以黄色的固体的形式得到(E)-3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙烯醛5.0g (0.02摩尔)。

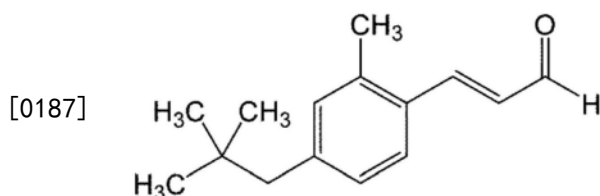
[0182] 得到的(E)-3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙烯醛的结构式、NMR光谱和质谱的测定结果如下所述。

[0183] ((E)-3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙烯醛)

[0184] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 0.92 (9H, s), 2.47 (3H, s), 2.49 (2H, s), 6.63-6.69 (1H, dd, $J=7.6\text{Hz}$, 16Hz), 7.01 (1H, s), 7.01-7.03 (1H, d, $J=9.6\text{Hz}$), 7.51-7.53 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$), 7.74-7.78 (1H, d, $J=16\text{Hz}$), 9.70-9.72 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$)

[0185] ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 19.9, 29.6, 32.1, 50.2, 126.3, 128.8, 129.0, 130.5, 133.3, 137.4, 143.7, 150.6, 194.1

[0186] MS (EI): m/z (%) 57 (71), 91 (11), 115 (16), 131 (17), 145 (100), 160 (70), 201 (29), 216 (M^+ , 16)



[0188] <3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛的合成>

[0189] 在200mL的高压釜中加入(E)-3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙烯醛0.7g (0.003摩尔)、作为溶剂的庚烷35.0g、作为催化剂的10%Pd/C 0.07g (10wt%),将反应器内进行氮气

置换后,进行氢气置换。之后,用氢气升压至0.1MPaG并搅拌。升压后,保持0.1MPaG和25℃,反应1小时。

[0190] 将得到的粗反应液过滤,去除催化剂,将滤液在旋转蒸发器中浓缩。将得到的浓缩物用柱色谱法(硅胶、己烷:乙酸乙酯=96:4)纯化,以无色透明的液体的形式得到3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛0.4g(0.002摩尔)。

[0191] 得到的3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛的结构式、NMR光谱和质谱的测定结果、以及香调如以下所述。

[0192] (3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛)

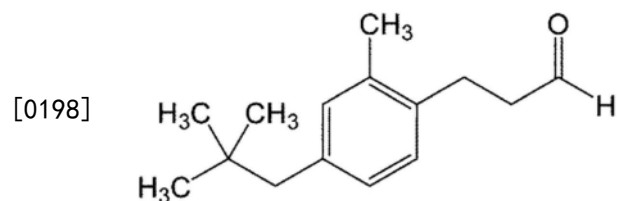
[0193] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ 0.89(9H, s), 2.29(3H, s), 2.42(2H, s), 2.71-2.75(2H, t, $J=7.8\text{Hz}$), 2.90-2.94(2H, t, $J=7.8\text{Hz}$), 6.89-6.91(1H, d, $J=7.6\text{Hz}$), 6.91(1H, s), 7.00-7.02(1H, d, $J=7.2\text{Hz}$), 9.85(1H, s)

[0194] ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3) δ 19.5, 25.2, 29.5, 31.8, 44.2, 49.8, 127.8, 128.4, 132.7, 135.1, 135.7, 138.0, 202.0

[0195] MS(EI): m/z (%) 57(100), 77(7), 91(19), 105(19), 118(57), 129(28), 144(90), 162(25), 203(8), 218(M^+ , 30)

[0196] 香调:铃兰、白花、醛、绿香

[0197] 需要说明的是,香调比铃兰醛有稍强的海洋调的油脂感,是铃兰醛和银醛的中间的香调。



[0199] <(E)-3-(2-甲基-4-新戊基苯基)-2-甲基丙烯醛的合成>

[0200] 在100mL的圆底烧瓶中,加入2-甲基-4-新戊基苯甲醛15.0g(0.08摩尔)、作为溶剂的甲醇15.0g、作为催化剂的50%NaOH水溶液2.0g(0.03摩尔),在25℃下保持。

[0201] 之后,边搅拌,边以不超过25℃的方式进行调整,边滴加丙醛5.0g(0.09摩尔),反应2小时后,加入乙酸1.6g(0.03摩尔)进行骤冷。

[0202] 骤冷后,用庚烷进行提取/分液操作,将得到的油层部用硫酸镁干燥,将过滤中得到的滤液在旋转蒸发器中进行浓缩。

[0203] 将得到的浓缩物用柱色谱法(硅胶、己烷:乙酸乙酯=95:5)纯化,以黄色的液体的形式得到(E)-3-(2-甲基-4-新戊基苯基)-2-甲基丙烯醛13.3g(0.06摩尔)。

[0204] 得到的(E)-3-(2-甲基-4-新戊基苯基)-2-甲基丙烯醛的结构式、NMR光谱和质谱的测定结果如以下所述。

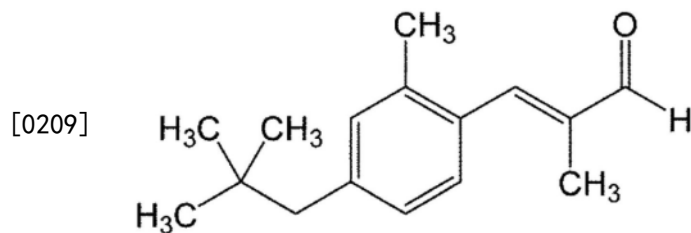
[0205] ((E)-3-(2-甲基-4-新戊基苯基)-2-甲基丙烯醛)

[0206] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ 0.93(9H, s), 1.98(3H, s), 2.35(3H, s), 2.49(2H, s), 7.01-7.03(1H, d, $J=6.4\text{Hz}$), 7.03(1H, s), 7.28-7.30(1H, d, $J=8.4\text{Hz}$), 7.43(1H, s), 9.63(1H, s)

[0207] ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3) δ 11.0, 19.9, 29.4, 31.8, 50.0, 127.9, 128.3, 131.4, 132.6, 136.5, 138.5, 141.3, 148.3, 195.5

[0208] MS(EI): m/z (%) 57(56), 91(7), 105(7), 115(10), 128(12), 145(11), 159(100),

174(33), 215(46), 230(M^+ , 12)



[0210] <3-(2-甲基-4-新戊基苯基)-2-甲基丙醛的合成>

[0211] 在200mL的高压釜中加入(E)-3-(2-甲基-4-新戊基苯基)-2-甲基丙烯醛13.3g(0.06摩尔)、5wt% Na_2CO_3 水溶液40.0g、和5% Pd/C 0.3g(2wt%), 将反应器内进行氮气置换后, 进行氢气置换。之后, 用氢气升压至0.4MPaG, 边搅拌边升温至75℃。升温后, 保持0.4MPaG和75℃, 反应7小时。

[0212] 将得到的粗反应液过滤, 去除催化剂, 将滤液在旋转蒸发器中浓缩。将得到的浓缩物用柱色谱法(硅胶、己烷:乙酸乙酯=96:4)纯化后, 进行蒸馏纯化(102℃、1Torr), 以无色透明的液体的形式得到3-(2-甲基-4-新戊基苯基)-2-甲基丙醛6.7g(0.03摩尔)。

[0213] 得到的3-(2-甲基-4-新戊基苯基)-2-甲基丙醛的结构式、NMR光谱和质谱的测定结果、以及香调如以下所述。

[0214] (3-(2-甲基-4-新戊基苯基)-2-甲基丙醛)

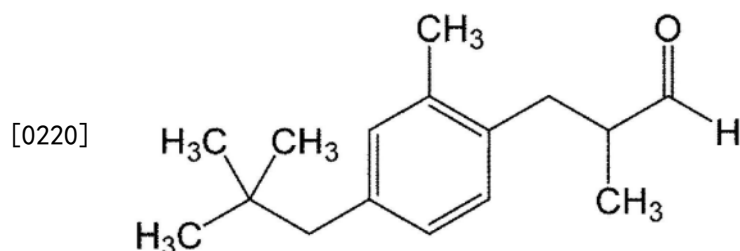
[0215] 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 0.89(9H, s), 1.10-1.12(3H, d, $J=6.8Hz$), 2.29(3H, s), 2.43(2H, s), 2.54-2.57(1H, dd, $J=8.4Hz, 14.0Hz$), 2.63-2.68(1H, m), 3.05-3.10(1H, dd, $J=6.0Hz, 14.0Hz$), 6.89-6.91(1H, d, $J=7.6Hz$), 6.92(1H, s), 6.99-7.01(1H, d, $J=7.6Hz$), 9.72(1H, s)

[0216] ^{13}C NMR(100MHz, $CDCl_3$) δ 13.6, 19.6, 29.5, 31.8, 33.7, 47.0, 49.8, 128.2, 129.0, 132.8, 134.4, 135.3, 138.0, 204.7

[0217] MS(EI): m/z (%) 57(93), 77(6), 91(12), 105(27), 119(100), 131(8), 143(24), 158(64), 175(25), 214(8), 232(M^+ , 38)

[0218] 香调: 铃兰、白花、绿香、木质

[0219] 需要说明的是, 香调如铃兰醛那样的海洋调的油脂感、醛感弱, 是偏木质琥珀调的干净的铃兰调。在香调方面, 被认为隐含有非常大的潜能。



[0221] <调和香料评价-1>

[0222] 由香调的评价结果表明, 3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛具有铃兰醛(Lilial)样、银醛(Silvial)样的香调。因此, 对于作为铃兰醛的模型配方的以下的3个配方, 添加3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛代替铃兰醛, 进行评价。

[0223] 以下的表中示出配方1~3。需要说明的是, 配方1为花粉系的香调, 配方2为铃兰

(Muguet) 系的香调,配方3为果花系的香调。

[0224] [表1-1]

配方 1					
No.	成分	质量份	No.	成分	质量份
1	乙酰异丁香酚	8	15	二氢茉莉酮酸甲酯	100
2	醛C-14	8	16	新洋茉莉醛	4
3	檀香208	25	17	天芥菜精	5
4	乙酸苄酯	6	18	意大利柠檬油	10
5	水杨酸苄酯	60	19	γ -甲基紫罗兰酮	40
6	香茅醇	10	20	麝香 (50 IPM)	120
7	香豆素	40	21	苯乙醇	20
8	仙客来醛	15	22	结晶玫瑰	5
9	乙酸二甲基苄基甲醇酯	3	23	乙酸苧品酯	5
10	二氢月桂烯醇	50	24	香兰素	10
11	二苯醚	3	25	乙酸苧品酯	40
12	乙基芳樟醇	35	26	铃兰醛	320
13	香叶醇	8		总计	1000
14	环十五烯内酯	50			

[0226] [表1-2]

配方 2					
No.	成分	质量份	No.	成分	质量份
1	乙酸苄酯	20	11	新洋茉莉醛	10
2	无佛手柑油	30	12	羟基香茅醛	40
3	肉桂醇	40	13	纯吲哚	2
4	顺式-3-己烯醇	3	14	芳樟醇	50
5	乙酸叶醇酯	2	15	苯乙醇	60
6	水杨酸顺式-3-己烯酯	20	16	保加利亚玫瑰油	2
7	香茅醇	80	17	STEMONE	3
8	二磷酸甘油酸 (DPG)	108	18	科摩罗特级依兰	10
9	FLOROL	70	19	铃兰醛	350
10	二氢茉莉酮酸甲酯	100		总计	1000

[0228] [表1-3]

配方 3					
No.	成分	质量份	No.	成分	质量份
1	醛C-10	2	19	β -紫罗兰酮	2
2	十一醛	2	20	女贞醛	10
3	醛C-14	20	21	芳樟醇	45
4	格蓬酯	2	22	母菊酯	60
5	八氢四甲基萘基乙酮	60	23	肉桂酸甲酯	1
6	水杨酸戊酯	10	24	γ -甲基紫罗兰酮	20
7	苯甲醛	1	25	苯乙酸甲酯	1
8	乙酸苄酯	20	26	γ -壬内酯	2
9	乙酸叶醇酯	4	27	甜橙萜烯	250
10	香茅醇	10	28	对甲基苯甲醚	1
11	丙酸三环癸烯酯	10	29	梨醇酯	5
12	乙酸二甲基苄基甲醇酯	4	30	玫瑰醚	6
13	δ -大马酮	4	31	乙酸苏合香酯	6
14	γ -癸内酯	6	32	甲基癸烯醇	1
15	邻甲氨基苯甲酸甲酯	1	33	乙酸邻叔丁基环己酯	100
16	二磷酸甘油酸 (DPG)	84	34	乙酸4-叔丁基环己酯	50
17	乙酸己酯	10	35	铃兰醛	50
18	己基肉桂醛	140		总计	1000

[0230] (配方1:实施例1-1和1-2)

[0231] 实施例1-1中,是在配方1中添加3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛320质量份代替铃兰醛320质量份,除此之外,同样地制作调和香料,对其香调进行评价。

[0232] 另外,实施例1-2中,是在配方1中添加3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛120质量份和一缩二丙二醇200质量份代替铃兰醛320质量份,除此之外,同样地制作调和香料,对其香调进行评价。即,实施例1-2中,将添加量减少至铃兰醛的37.5%,进行评价。

[0233] 需要说明的是,一缩二丙二醇无臭,是为了稀释3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛而添加的。

[0234] (配方2:实施例2-1和2-2)

[0235] 实施例2-1中,是在配方2中添加3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛350质量份代替铃兰醛350质量份,除此之外,同样地制作调和香料,对其香调进行评价。

[0236] 另外,实施例2-2中,是在配方2中添加3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛150质量份和一缩二丙二醇200质量份代替铃兰醛350质量份,除此之外,同样地制作调和香料,对其香调进行评价。即,实施例2-2中,将添加量减少至铃兰醛的42.9%进行评价。

[0237] (配方3:实施例3-1和3-2)

[0238] 实施例3-1中,是在配方3中添加3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛50质量份代替铃兰醛50质量份,除此之外,同样地制作调和香料,对其香调进行评价。

[0239] 另外,实施例3-2中,是在配方3中添加3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛20质量份和一缩二丙二醇30质量份代替铃兰醛50质量份,除此之外,同样地制作调和香料,对其香调进行评价。即,实施例3-2中,将添加量减少至铃兰醛的40%进行评价。

[0240] (香调评价)

[0241] 调和香料的香调的评价是使用柠檬酸三乙酯9000份将上述配方1~3稀释至10倍而进行的。

[0242] 浸渗于宽度8mm、长度15cm的滤纸,以使专业的评价人员闻嗅的方法评价。

[0243] 对于调和香料的香调进行评价,结果分别对比实施例1-1、2-1、3-1中制作的调和香料与配方1~3,结果感到了与添加有铃兰醛的调和香料的配方1~3同样的香调,但香气的强度更强。

[0244] 另外,减少了添加量的实施例1-2、2-2、3-2中,评价香调,结果感到了与添加有铃兰醛的情况同等程度的强度的香气,表明3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛是效价比铃兰醛更优异的香料。

[0245] <残香性评价>

[0246] 残香性通过与铃兰醛比较而评价。使3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛和铃兰醛分别浸渗于宽度8mm、长度15cm的滤纸的前端约1cm的部位,评价刚刚浸渗后的香气的强度。之后,在室温下放置,评价6小时后和18小时后的香气的强度。

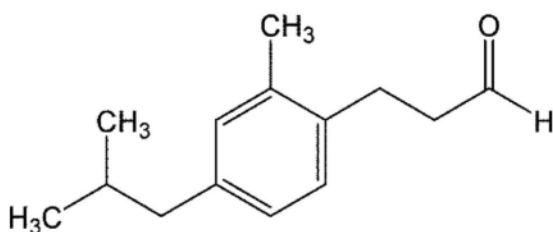
[0247] 评价残香性,结果感到3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛在6小时后仍具有充分的香气,比铃兰醛更强。另外,在18小时后,3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛仍具有香气,而铃兰醛为基本感觉不到的弱的香气。

[0248] <调和香料评价-2>

[0249] 作为铃兰醛的代替香料,日本特开2018-138550号公报中,记载了以下的化合物(以下,睡莲醛(Nymphaeal))。因此,对于作为前述睡莲醛的模型配方的以下2个配方,添加3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛代替睡莲醛进行评价。

[0250] 以下的表中示出配方4和5。需要说明的是,配方4为绿花系的香调,配方5为花果系的香调。

[0251]



睡莲醛

[0252] [表2-1]

[0253]

配方4				
No.	成分	质量份	No.	成分
1	八氢四甲基萘基乙酮	20	15	FLOROL
2	降龙涎香醚	0.1	16	香叶醇
3	檀香208	20	17	二氢茉莉酮酸甲酯
4	樟脑醇晶体	0.1	18	β -紫罗兰酮
5	顺式茉莉酮	1.2	19	女贞醛
6	顺式-3-己烯醇	8	20	芳樟醇
7	乙酸叶醇酯	2	21	佳乐麝香 (50 IPM)
8	柠檬醛二甲缩醛	0.4	22	苯乙醇
9	合成柠檬醛	0.2	23	玫瑰醚
10	香茅醛	0.1	24	苏合香醇
11	香茅醇	25	25	乙酸邻叔丁基环己酯
12	二氢月桂烯醇	30	26	睡莲醛
13	二磷酸甘油酸 (DPG)	128.6		总计
14	巴西酸乙二醇酯	80		1000

[0254] [表2-2]

[0255]

配方5				
No.	成分	质量份	No.	成分
1	醛C-10	4	16	新洋茉莉醛
2	己酸烯丙酯	4	17	乙酸己酯
3	乙酸苄酯	15	18	己基肉桂醛
4	顺式茉莉酮	0.4	19	水杨酸己酯
5	香茅醇	30	20	β -紫罗兰酮
6	仙客来醛	20	21	乙酸三环癸烯酯
7	丙酸三环癸烯酯	25	22	芳樟醇
8	乙酸二甲苄基甲醇酯	1.5	23	母菊酯
9	二苯醚	0.4	24	甜瓜醛
10	二磷酸甘油酸 (DPG)	270.7	25	γ -甲基紫罗兰酮
11	水杨酸乙酯	0.4	26	苯乙醇
12	海风醛	8	27	乙酸苏合香酯
13	FOLIONE	0.2	28	甲基癸烯醇
14	香叶醇	20	29	睡莲醛
15	乙酸香叶酯	40		总计
				1000

[0256] (配方4:实施例4)

[0257] 实施例4中,是在配方4中添加3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛50质量份代替睡莲醛50质量份,除此之外,同样地制作调和香料,对其香调进行评价。

[0258] (配方5:实施例5)

[0259] 实施例5中,是在配方5中添加3-(2-甲基-4-新戊基苯基)丙醛180质量份代替睡莲醛180质量份,除此之外,同样地制作调和香料,对其香调进行评价。

[0260] (香调评价)

[0261] 调和香料的香调的评价以上述配方4和5进行。

[0262] 浸渗于宽度8mm、长度15cm的滤纸,以使专业的评价人员闻嗅的方法进行评价。

[0263] 对于调和香料的香调进行评价,结果分别对比实施例4和实施例5中制作的调和香

料与配方4和5,结果发现实施例4和5在中调的冲击性、强度的方面更优异。更具体而言,在约30分钟后~3小时后,能更强烈地确认到坚实而强力的绿花感。

[0264] 产业上的可利用性

[0265] 本发明的式(1)所示的化合物作为香料(调和香料原料)是有用的,另外,期待作为铃兰醛的代替香料的应用。进而表明,本发明的式(1)所示的化合物与铃兰醛相比,是效价和残香性均优异的香料。另外表明,与作为铃兰醛的其他代替香料的睡莲醛相比,中调的强度也特别优异,是优异的香料。