

## 明 細 書

発明の名称：

香料組成物、及び 1－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法

### 技術分野

[0001] 香料組成物、及び 1－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] エステル化合物は香料として広く使用されている。特にギ酸エステルや酢酸エステル等は天然にも広く存在し、果物様の香りを有するものが多い。エステル化合物である合成香料も知られている。

たとえば、非特許文献 1 には、1－メチル－3－シクロヘキセンカルボン酸メチルが菊ないしツヨン様の複雑な香気を有し、香料として用いられることが記載されている。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0003] 非特許文献 1：印藤元一著、「増補改訂版 合成香料 化学と商品知識」、1996 年、672 ページ、化学工業日報社

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 前記のようにエステル化合物は、多くの化合物が天然香料あるいは合成香料として用いられているが、フレグランス製品、化粧品、洗剤、衛生用製品、雑貨、医薬品、食品等の製品の価値を高めるため、新たな香りが必要とされている。通常、香料は複数の香料を混合した調合香料として用いられ、特に他の香料と混合したときに優れた効果を発揮する香料成分が求められている。

更に、香りは製造過程で生じる不純物等によっても影響を受けるため、工業的に実用的でありながらも、香りに優れる香料を得られる製造方法も求められている。

そこで、本発明の課題は、新規な香りと性質を有する香料組成物、及び香料組成物に新規な香りと性質を付与することができる化合物の使用、賦香方法、及び当該化合物の製造方法を提供することである。

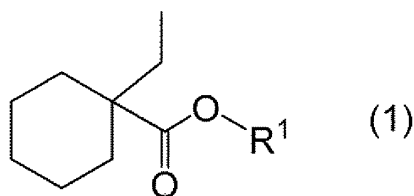
### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、香料組成物が特定のエステル化合物を有効成分として含有することで、新規な香りと性質を有すること、当該エステル化合物が香料として優れること、及び当該エステル化合物の効率的な製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1] 下記一般式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを有効成分として含有する香料組成物。

[化1]



(式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1～3のアルキル基を示す。)

[2] 更に、式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質を含有する、前記[1]に記載の香料組成物。

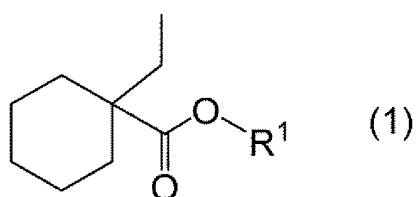
[3] 式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質が、炭化水素類、アルコール類、フェノール類、アルデヒド類、ケトン類、アセタール類、ケタール類、エーテル類、ニトリル類、ラクトン類、天然精油、天然抽出物、及び式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外のエステル類からなる群より選ばれる少なくとも1つである、前記[2]に記載の香料組成物。

〔４〕  $R^1$ がメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも１つである、前記〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の香料組成物。

〔５〕  $R^1$ がエチル基である、前記〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の香料組成物。

〔６〕 下記一般式（１）で表される１-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの香料としての使用。

〔化２〕



（式（１）中、 $R^1$ は炭素数１～３のアルキル基を示す。）

〔７〕  $R^1$ がメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも１つである、前記〔６〕に記載の使用。

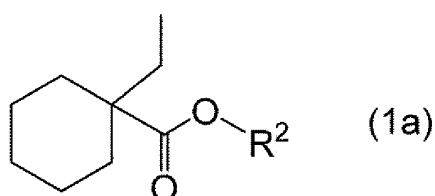
〔８〕 式（１）で表される１-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルがハーバル香を付与する、前記〔６〕又は〔７〕に記載の使用。

〔９〕  $R^1$ がエチル基である、前記〔６〕～〔８〕のいずれか１つに記載の使用。

〔１０〕 式（１）で表される１-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルがハーバル香とフルーティー香を付与する、前記〔９〕に記載の使用。

〔１１〕 下記式（１a）で表される１-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルによってハーバル香を付与する、賦香方法。

〔化３〕

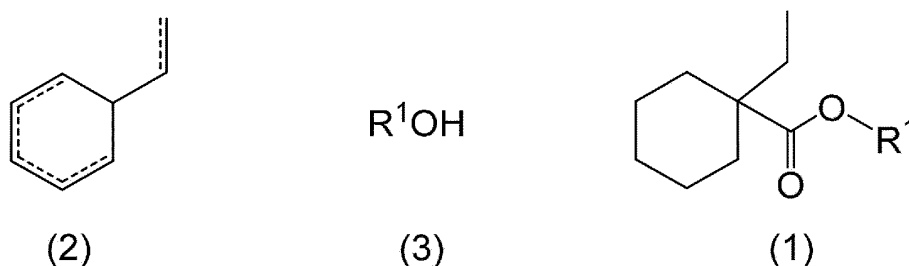


(式(1a)中、 $R^2$ はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも1つを示す。)

[12]  $R^2$ がエチル基であり、前記式(1a)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルがハーバル香とフルーティー香を付与する、前記[11]に記載の賦香方法。

[13] 下記一般式(2)で表される化合物に対し、フッ化水素存在下、一酸化炭素及び下記一般式(3)で表されるアルコールを反応させて下記一般式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを得る、1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法。

[化4]



(式(2)中、破線を含む炭素-炭素結合のうち、1カ所は二重結合であり、その他は単結合である。式(3)中、 $R^1$ は炭素数1~3のアルキル基を示す。式(1)中、 $R^1$ は式(3)の $R^1$ と同じであり、炭素数1~3のアルキル基を示す。)

[14]  $R^1$ がメチル基、エチル基、*n*-プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも1つである、前記[13]に記載の1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法。

[15]  $R^1$ がエチル基である、前記[13]又は[14]に記載の1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法。

[16] 前記一般式(2)で表される化合物が、ビニルシクロヘキサン及び4-エチルシクロヘキセンからなる群より選ばれる少なくとも1つである、前記[13]~[15]のいずれか1つに記載の1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法。

[17] 4-ビニルシクロヘキセンを水素化して4-エチルシクロヘキセンを得る工程を有し、前記一般式(2)で表される化合物が、4-エチルシクロヘキセンである、前記[13]～[16]のいずれか1つに記載の1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法。

### 発明の効果

[0007] 本発明によれば、ハーバル香を付与することができ、更に香りの拡散性を付与することができる1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを有効成分として含有することで、ハーバル感を有し、香りの拡散性に優れる香料組成物、1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの香料としての使用、及び1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法を提供することができる。

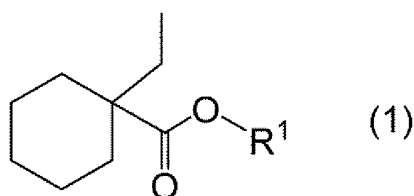
### 発明を実施するための形態

[0008] 以下、本明細書において、「XX～YY」の記載は、「XX以上YY以下」を意味する。

[0009] [香料組成物]

本発明の香料組成物は、下記一般式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを有効成分として含有する香料組成物である。

[化5]



(式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1～3のアルキル基を示す。)

[0010] 本発明の香料組成物は、ハーバル香を付与することができ、更に香りの拡散性を付与することができる1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを有効成分として含有するため、ハーバル感を有し、香りの拡散性に優れる。そのため、各種製品の香気成分として有用である。

[0011] <1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル>

式（１）中、 $R^1$ は炭素数１～３のアルキル基を示す。具体的には、 $R^1$ は、好ましくはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも１つであり、より好ましくはメチル基及びエチル基からなる群より選ばれる少なくとも１つであり、更に好ましくはエチル基である。

$R^1$ がエチル基であると、ハーバル香に加え、フルーティー香を有するため、香料組成物の有効成分として非常に有用である。

[0012] 上記式（１）で表される１-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、香料組成物の有効成分として有用であり、ハーバル香を有し、香料組成物にハーバル香を付与することができ、更に香りの拡散性を付与することができる。

$R^1$ がメチル基であるとき、特に拡散性のよいハーバル香を有する。

$R^1$ がエチル基であるとき、特に拡散性のよいハーバル香、およびフルーティー香を有する。

$R^1$ が $n$ -プロピル基であるとき、特に拡散性のよいハーバル香を有する。

$R^1$ がイソプロピル基であるとき、特に拡散性のよいハーバル香を有する。

[0013] 本発明の香料組成物における前記１-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの含有量は、香料組成物の種類、目的とする香気の種類及び香気の強さ等により適宜調整すればよく、好ましくは０．０１～９０質量％であり、より好ましくは０．１～５０質量％であり、更に好ましくは０．０２～３０質量％であり、更に好ましくは０．０５～２０質量％であり、より更に好ましくは０．１～１０質量％であり、より更に好ましくは０．５～１０質量％であり、より更に好ましくは０．８～７質量％である。

[0014] <他の成分及び使用できる製品>

前記１-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを含有する香料組成物に含有される、前記１-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外のその他の成分としては、式（１）で表される１-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質、界面活性剤、溶媒、酸化防止剤及び着色剤等

が挙げられ、式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質、界面活性剤、溶媒、酸化防止剤及び着色剤からなる群から選ばれる少なくとも１つが好ましく、式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質、及び溶媒からなる群から選ばれる少なくとも１つがより好ましく、式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質が更に好ましい。すなわち、本発明の好ましい香料組成物は、式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを有効成分として含有し、式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質を含有する。

式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質を含有することで、目的の製品に合わせて香りを調整することができる。また、溶媒を含有することで、目的の製品に溶解、含浸させることが容易となり、香りの強さや香りの持続性を調整することができる。

なかでも、式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質により、フローラルタイプの香料組成物を構成することが好ましく、式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、フローラルタイプの香料組成物の有効成分として含有することが好ましい。

[0015] 式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質は、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。

[0016] 式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質としては、炭化水素類、アルコール類、フェノール類、アルデヒド類、ケトン類、アセタール類、ケタール類、エーテル類、ニトリル類、ラクトン類、天然精油、天然抽出物、及び式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外のエステル類からなる群より選ばれる少なくとも１つであることが好ましく、アルコール類、アルデヒド類、及び式（

1) で表される 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外のエステル類からなる群より選ばれる少なくとも 1 つであることがより好ましく、アルコール類、及びアルデヒド類からなる群より選ばれる少なくとも 1 つであることが更に好ましい。

[0017] 炭化水素類としては、リモネン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、テルピネン、セドレン、ロンギフォレン、バレンセン等が挙げられる。

アルコール類としては、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、 $\beta$ -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ンメタノール、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-オール等が挙げられる。

フェノール類としては、オイゲノール、チモール、バニリン等が挙げられる。

エステル類としては、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-ペンチルトトラヒドロピラン-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、フルテート等が挙げられる。

[0018] アルデヒド類としては、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、ジメチルトトラヒドロベンズアルデヒド、4-(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- $\alpha$ -メチルヒドロシンナミックアルデヒド、p-t-ブチルヒドロシンナミックアルデヒド、p-イソプロピル- $\alpha$ -メチルヒドロシンナミックアルデヒド、p-エチル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルヒドロシンナミックアルデヒド、 $\alpha$ -アミルシンナミックアルデヒド、 $\alpha$ -ヘキシルシンナミックアルデヒド、ピペロナール、 $\alpha$ -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が挙げられる。

ケトン類としては、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、 $\gamma$ -メチルヨノン、 $\alpha$ -ヨノン、カルボン、メントン、ショウ脳、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 $\beta$ -ナフチルケトン、2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3 (2H)-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が挙げられる。

アセタール類及びケタール類としては、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等が挙げられる。

エーテル類としては、アネトール、 $\beta$ -ナフチルメチルエーテル、 $\beta$ -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-3a, 6, 6, 9a-テトラメチルナフト[2, 1-b]フラン等が挙げられる。

ニトリル類としては、シトロネリルニトリル等が挙げられる。

ラクトン類としては、 $\gamma$ -ノナラクトン、 $\gamma$ -ウンデカラクトン、 $\sigma$ -デカラクトン、 $\gamma$ -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が挙げられる。

天然精油や天然抽出物としては、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、ラブダナム等が挙げられる。

[0019] また、溶媒としては、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が挙げられる。

界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリル硫酸エーテル等が挙げ

られる。

[0020] 前記一般式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを含有する香料組成物は、各種製品の香気成分として使用することができる。

香料組成物を使用することができる製品としては、例えば、香水、コロン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；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；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；食品等が挙げられる。これらのなかでも、一般式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを含有する香料組成物は、衣料用洗淨料や身体用洗淨料をはじめとしたトイレタリー製品に使用することが好ましい。

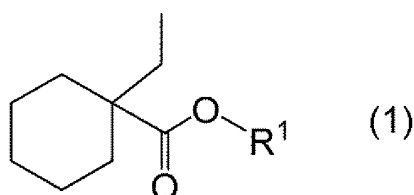
[0021] 上記製品中の香料組成物の配合量は特に限定されず、賦香すべき製品の種類、性質及び官能的効果などに応じて、香料組成物の配合量を選択することができる。例えば、製品中の香料組成物の配合量は、好ましくは0.00001質量%以上であり、より好ましくは0.0001質量%以上であり、更に好ましくは0.001質量%以上である。また、好ましくは80質量%以下であり、更に好ましくは60質量%以下であり、より更に好ましくは40質量%以下である。

なお、香料組成物をアロマオイル、香水等として用いる場合には、製品中の香料組成物の配合量は、80質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。

[0022] [香料としての使用]

下記一般式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、優れたハーバル香を有することから、香料として使用することができる。下記一般式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの香料としての使用も本発明に含まれる。

[化6]



（式（１）中、R<sup>1</sup>は炭素数１～３のアルキル基を示す。）

[0023] 式（１）中、R<sup>1</sup>は炭素数１～３のアルキル基を示す。具体的には、R<sup>1</sup>は、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも１つであり、より好ましくはメチル基及びエチル基からなる群より選ばれる少なくとも１つであり、更に好ましくはエチル基である。

R<sup>1</sup>がエチル基であると、ハーバル香に加え、フルーティー香を有するため、香料としてより好適に使用することができる。

[0024] 上記式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、優れたハーバル香を有する。したがって、式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの使用は、ハーバル香を付与する。R<sup>1</sup>がエチル基であると、ハーバル香に加え、フルーティー香を有するため、R<sup>1</sup>がエチル基である場合、式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの使用は、ハーバル香とフルーティー香を付与する。

R<sup>1</sup>がメチル基であるとき、特に拡散性のよいハーバル香を有する。

R<sup>1</sup>がエチル基であるとき、特に拡散性のよいハーバル香、およびフルーティー香を有する。

R<sup>1</sup>が*n*-プロピル基であるとき、特に拡散性のよいハーバル香を有する。

R<sup>1</sup>がイソプロピル基であるとき、特に拡散性のよいハーバル香を有する。

[0025] 式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、各種製品の香気成分として使用することができる。なお、式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを各種製品の香気成分として使用する場合、前記香料組成物の一成分として、使用してもよい。

式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを使用することができる製品としては、例えば、香水、コロン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；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；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；食品等が挙げられる。

[0026] 上記製品中の式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル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、式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの配合量を選択することができる。例えば、製品中の式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの配合量は、好ましくは0.00001質量%以上であり、より好ましくは0.0001質量%以上であり、更に好ましくは0.001質量%以上である。また、好ましくは80質量%以下であり、更に好ましくは60質量%以下であり、より更に好ましくは40質量%以下である。

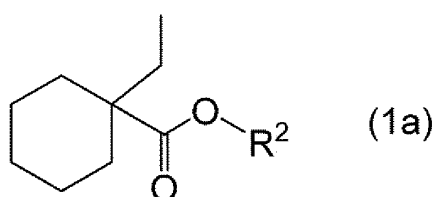
なお、式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルをアロマオイル、香水等として用いる場合には、製品中の式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの配合量は、80質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。

## [0027] [賦香方法]

下記一般式（1 a）で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、優れたハーバル香を有することから、様々な製品にハーバル香を付与することができる。下記一般式（1 a）で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルによってハーバル香を付与する、賦香方法も本発明に含まれる。

製品にハーバル香を付与する方法としては、製品が固体である場合、塗布、噴霧、浸漬等を行えばよく、製品が液体の場合、混合すればよい。なお、式（1 a）で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルによってハーバル香を付与する場合、式（1 a）で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを前記香料組成物の一成分として、様々な製品にハーバル香を付与してもよい。

## [化7]



（式（1 a）中、R²はメチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも1つを示す。）

[0028] 式（1 a）中、R¹は、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、より好ましくはメチル基及びエチル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、更に好ましくはエチル基である。

R¹がエチル基であると、ハーバル香に加え、フルーティー香を有するため、様々な製品にハーバル香とフルーティー香を付与することができる。

[0029] 上記式（1 a）で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、優れたハーバル香を有することから、様々な製品にハーバル香を付与することができる。R¹がエチル基であると、ハーバル香に加え、フルーティー

香を有するため、 $R^1$ がエチル基である場合、式(1a)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、様々な製品にハーバル香とフルーティー香を付与することができる。

$R^1$ がメチル基であるとき、特に拡散性のよいハーバル香を有し、製品にハーバル香を付与する。

$R^1$ がエチル基であるとき、特に拡散性のよいハーバル香、およびフルーティー香を有し、製品にハーバル香およびフルーティー香を付与する。

$R^1$ がn-プロピル基であるとき、特に拡散性のよいハーバル香を有し、製品にハーバル香を付与する。

$R^1$ がイソプロピル基であるとき、特に拡散性のよいハーバル香を有し、製品にハーバル香を付与する。

[0030] 式(1a)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルによってハーバル香を付与することができる製品としては、例えば、香水、コロン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料；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料；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；食品等が挙げられる。

[0031] 上記製品中の式(1a)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル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、式(1a)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの配合量を選択することができる。例えば、製品中の式(1a)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの配合量は、好ましくは0.00001質量%以上であり、より好ましくは0.0001

質量%以上であり、更に好ましくは0.001質量%以上である。また、好ましくは80質量%以下であり、更に好ましくは60質量%以下であり、より更に好ましくは40質量%以下である。

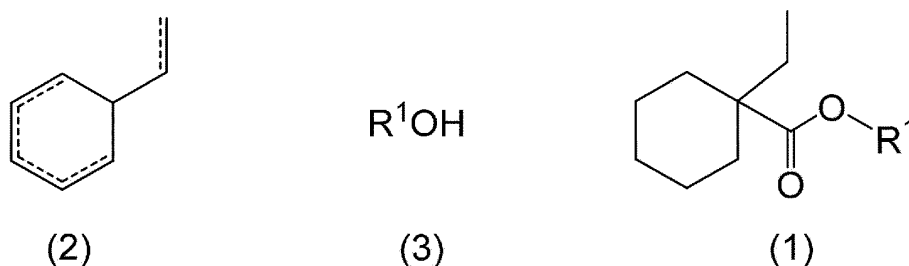
なお、式(1a)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルをアロマオイル、香水等として用いる場合には、製品中の式(1a)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの配合量は、80質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。

[0032] [1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法]

本発明の香料組成物に有効成分として含有される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法には制限がないが、次に示す製造方法によって得ることが好ましい。なお、次に示す製造方法によって得られた1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、前記のとおり、香料として使用することも好ましく、前記賦香方法に用いることも好ましい。また、次に示す製造方法も本発明に含まれる。

[0033] 本発明の1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法は、下記一般式(2)で表される化合物に対し、フッ化水素存在下、一酸化炭素及び下記一般式(3)で表されるアルコールを反応させて下記一般式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを得る、1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法である。

[化8]



(式(2)中、破線を含む炭素-炭素結合のうち、1ヵ所は二重結合であり、その他は単結合である。式(3)中、 $R^1$ は炭素数1~3のアルキル基を示す。式(1)中、 $R^1$ は式(3)の $R^1$ と同じであり、炭素数1~3のアルキル

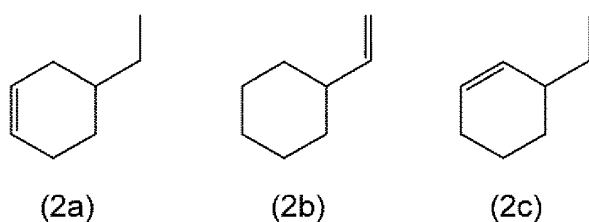
基を示す。)

[0034] <式(2)で表される化合物>

式(2)で表される化合物は、下記式(2a)で表される化合物、下記式(2b)で表される化合物、下記式(2c)で表される化合物のいずれかであるが、好ましくは下記式(2a)で表される化合物及び下記式(2b)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、より好ましくは下記式(2a)で表される化合物である。

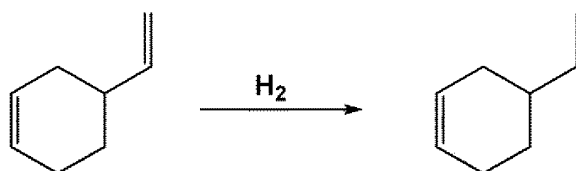
式(2a)で表される化合物は、4-エチルシクロヘキセンであり、式(2b)で表される化合物は、ビニルシクロヘキサンである。したがって、式(2)で表される化合物は、好ましくはビニルシクロヘキサン及び4-エチルシクロヘキセンからなる群より選ばれる少なくとも1つであり、より好ましくは4-エチルシクロヘキセンである。

[化9]



[0035] 式(2a)で表される化合物は、4-ビニルシクロヘキセンの水素化によって得てもよい。すなわち、本製造方法においては、好ましくは式(2)で表される化合物が、4-エチルシクロヘキセンである場合、4-ビニルシクロヘキセンを水素化して4-エチルシクロヘキセンを得る工程を有する。下記にその反応式を示す。

[化10]



[0036] 前記水素化の反応条件には特に制限はないが、通常不飽和結合の水素化に用いられる反応条件で行えばよい。

[0037] 水素化には触媒を用いることが好ましい。水素化触媒であれば特に限定されないが、周期表第8～11族金属から選ばれる少なくとも1種を含有する触媒が好ましい。

具体的には鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、オスミウム、イリジウム、白金、金のうち少なくとも1種を含有する触媒が挙げられる。

水素化触媒は、固体触媒でも均一系触媒でもよいが、反応物との分離性の観点から固体触媒が好ましい。

[0038] 固体触媒としては、非担持型金属触媒や担持金属触媒などが例示され、非担持型金属触媒としてはラネーニッケル、ラネーコバルト、ラネー銅などのラネー触媒や白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの酸化物やコロイド触媒が好ましい。

[0039] 担持金属触媒としては、マグネシア、ジルコニア、セリア、ケイソウ土、活性炭、アルミナ、シリカ、ゼオライト、チタニアなどの担体に鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、オスミウム、イリジウム、白金、金のうち少なくとも1種を担持あるいは混合したものが例示され、銅－クロム触媒（Adkins触媒）、銅－亜鉛触媒または銅－鉄等の銅触媒を担体に担持した担持銅触媒、Pt/CやPt/アルミナ等の担持白金触媒、Pd/CやPd/アルミナ等の担持パラジウム触媒、Ru/CやRu/アルミナ等の担持ルテニウム触媒、Rh/CやRh/アルミナ等の担持ロジウム触媒等が好ましい。これらのうち、反応活性、および選択性の点で、銅を含有する触媒を使用することがより好ましい。

[0040] 水素化触媒の使用量は触媒の種類によって異なるが、原料である4－ビニルシクロヘキセンに対して、0.001～100質量%、好ましくは0.01～30質量%、さらに好ましくは0.1～20質量%が適当である。

[0041] 水素の圧力は、常圧、加圧下のいずれにおいても行うことができるが、通常、0.1～4.0MPaが挙げられ、好ましくは0.1～3.0MPa、更に好ましくは0.1～2.0MPaの範囲である。

[0042] 水素化反応は無溶媒で行うことができるが溶媒を使用してもよい。溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物類、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグライム等のエーテル類あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0043] 水素化反応における溶媒の使用量は、原料である4-ビニルシクロヘキセンに対し、通常0.1～30質量倍であり、好ましくは0.2～20質量倍である。

[0044] 水素化反応の反応温度は、通常-90℃～200℃であり、好ましくは20℃～150℃であり、さらに好ましくは20℃～100℃である。

[0045] 水素化反応の形式は、接触水素化反応が可能であれば特に限定されるものでなく、通常用いられる公知のものでよい。例えば触媒を流体で流動化させて接触水素化反応を行う懸濁床反応器、触媒を充填固定化し流体を供給することで接触水素化反応を行う固定床反応器等が挙げられる。

[0046] <式(3)で表されるアルコール>

式(3)で表されるアルコールは、炭素数1～3のアルキル基を有する1価のアルコールである。式(3)のR<sup>1</sup>は炭素数1～3のアルキル基であり、具体的には、R<sup>1</sup>は、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、より好ましくはメチル基及びエチル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、更に好ましくはエチル基である。具体的には、式(3)で表されるアルコールは、好ましくはメタノール、エタノール、1-プロパノール又は2-プロパノールであり、より好ましくはエタノールである。

[0047] <カルボニル化反応>

本発明の製造方法は、式(2)で表される化合物に対し、フッ化水素存在下、一酸化炭素及び式(3)で表されるアルコールを反応させて式(1)で

表される 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを得るものであるが、まず、一酸化炭素を用いてカルボニル化され、得られたカルボニル化合物とアルコールが反応して式(1)で表される 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを得るものである。

まず、カルボニル化反応について説明し、次にエステルへの変換について説明する。

[0048] カルボニル化反応に用いられるフッ化水素は、反応の溶媒であり、触媒であり、かつ副原料となるため、実質的に無水のものを用いる。フッ化水素の使用量は、原料の式(2)で表される化合物に対して好ましくは4～15モル倍であり、より好ましくは6～10モル倍である。フッ化水素のモル比が4モル倍以上あれば、反応は効率良く進行し、不均化や重合等の副反応を抑制でき、高収率で目的物である式(1)で表される 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを得ることができる。また、原料コスト及び生産性の観点からフッ化水素のモル比は15モル倍以下であることが好ましい。

[0049] カルボニル化反応に使用する一酸化炭素は、窒素やメタン等の不活性ガスが含まれていてもよいが、反応時の一酸化炭素分圧は、好ましくは0.5～5 MPaであり、より好ましくは1～3 MPaである。一酸化炭素分圧が0.5 MPaより高ければ、カルボニル化反応が十分に進行し、不均化や重合等の副反応が併発せず、高収率に目的物である式(1)で表される 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを得ることができる。また一酸化炭素分圧は5 MPa以下であることが設備負荷の観点から好ましい。

[0050] カルボニル化反応の形式には特に制限なく、回分式、半連続式、連続式等のいずれの方法でも良い。

カルボニル化反応の反応温度は、好ましくは-50℃～30℃であり、より好ましくは-40℃～0℃であり、更に好ましくは-50～-25℃である。カルボニル化反応の反応温度が30℃以下であれば収率が良好である。

また、反応速度の観点から-50℃以上で行なうことが好ましい。

[0051] カルボニル化反応では、フッ化水素と一酸化炭素により酸フロライドが生

成する。生成した酸フロライド反応液は過剰のフッ化水素を留去した後、蒸留等の常法により精製して用いても良いが、そのままアルコールと反応させてエステルに変換することが好ましい。

[0052] <エステルへの変換>

前記のとおり、カルボニル化反応で生成した反応液をアルコールと反応させてエステルを合成する場合、酸フロライドを一旦分離した後、再度フッ化水素触媒下でアルコールと反応させてもよいが、好ましくは、酸フロライドの分離なしにそのままアルコールと反応させ、エステルを得る。反応装置の腐食性の観点から、この際、酸フロライド反応液に所定量のアルコールを添加していく方法が好ましい。

[0053] 式(3)で表されるアルコールの使用量は、カルボニル化工程の原料の式(2)で表される化合物に対して好ましくは0.5～2.0モル倍であり、より好ましくは0.8～1.5モル倍である。アルコールのモル比が0.5モル倍以上であれば、未反応フロライドの残量が少なく、後工程での装置腐食が小さいことから好ましく、アルコール分子間からの脱水反応抑制による装置腐食抑制の観点から2.0モル倍以下が好ましい。

[0054] 酸フロライドとアルコールとの反応温度はエステルの分解抑制の観点から20℃以下が好ましい。20℃以下であれば、アルコール分子間からの脱水反応を抑制できることから好ましい。

[0055] 得られたエステルからフッ化水素を留去した後、蒸留等の常法により精製し、式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルが得られる。得られた1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、優れたハーバル香を有するため、香料として好適に使用することができ、香料組成物に有効成分として含有させることでハーバル感を有し、香りの拡散性に優れる香料組成物を得ることができる。また、本製造方法によれば、効率的に1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを得ることができるため、工業的に実用的でありながらも、香りに優れる香料を得られる。

## 実施例

[0056] 以下に示す実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

[0057] [分析・評価]

＜純度（GC分析）＞

実施例1～4で得られた1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの純度は、ガスクロマトグラフィー分析（GC分析）を用いた。GC分析の条件を以下に示す。

[GC分析条件]

試料（実施例の生成物）100mgを、ジエチルエーテル（富士フイルム和光純薬株式会社製）2mLで希釈した。測定装置はAgilent Technologies社「GC-6850」、カラムはJ&W社製「DB-1（内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25μm）」を用いた。昇温条件は80℃から300℃まで10℃/分とした。

[0058] ＜化合物の同定（GC-MS分析、NMRスペクトル分析）＞

実施例1～4で得られた1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの同定は、ガスクロマトグラフ質量分析（GC-MS分析）、及びNMRスペクトル分析を用いた。各分析の条件を以下に示す。

[GC-MS分析条件]

試料（1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル）10mgを、ジエチルエーテル（富士フイルム和光純薬株式会社製）2mLで希釈した。測定装置はAgilent technologies 5977B GC/MSD、カラムはJ&W社製「HP-5（内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25μm）」を用いた。昇温条件は80℃から300℃まで10℃/分とした。MSDのイオン化法はEIとした。

[NMRスペクトル分析条件]

試料（1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル）10mgを、クロロホルム-d（重水素化率99.8%、0.05vol%TMS含有、富士フイルム和光純薬株式会社製）0.8mLで希釈し、Varian社製、A

g i l e n t - N M R - v n m r s 4 0 0 により、 $^1\text{H}$ -NMR 及び  $^{13}\text{C}$ -NMR を測定した。

[0059] <香り評価>

実施例で得られた 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル、並びに実施例及び比較例で得られた香料組成物を、匂い試験紙を用いて官能評価を行った。官能評価は 5 年以上の評価経験のある専門パネル 4 名にて行った。

[0060] [原料の合成]

製造例 1 (4-エチルシクロヘキセンの合成)

磁力誘導式攪拌機と上部に 3 個の入口ノズル、底部に 1 個のフィルター付き抜き出しノズルを備え、ジャケットにより内部温度を制御できる内容積 5 L のステンレス製オートクレーブに、Cu-Cr 触媒 (日揮触媒化成株式会社製、商品名「N-203S」) を 2.0 g、ヘプタン (富士フィルム和光純薬株式会社製; 特級) を 100 g 仕込み、170℃、水素圧 2 MPa 下で 1 時間の活性化を行った。

冷却後、底部のフィルター付き抜き出しノズルからヘプタンのみ抜き出し、4-ビニルシクロヘキセン (東京化成工業株式会社製) を 50 g、ヘプタン (富士フィルム和光純薬株式会社製; 特級) を 6.25 g 仕込み、50℃、水素圧 1 MPa、5 時間攪拌して水素化反応を行った。反応液を濾過して触媒を除き、得られた反応液を理論段数 20 の蒸留塔で精製し、4-エチルシクロヘキセンを 45 g 得た。

[0061] [1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造]

実施例 1 (1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチルの製造)

<カルボニル化工程>

磁力誘導式攪拌機と上部に 3 個の入口ノズル、底部に 1 個の抜き出しノズルを備え、ジャケットにより内部温度を制御できる内容積 500 mL のステンレス製オートクレーブを用いて実験を行った。

まずオートクレーブ内部を窒素で置換した後、フッ化水素 120 g (6 モル) を導入し、液温 -10℃ とした後、一酸化炭素にて 2 MPa まで加圧し

た。

反応温度を $-10^{\circ}\text{C}$ に保持し、かつ反応圧力を $2\text{ MPa}$ に保ちながら、製造例1で得た4-エチルシクロヘキセン $67\text{ g}$  ( $0.6\text{ mol}$ )とヘプタン $67\text{ g}$ の混合液をオートクレーブ上部より45分かけて供給してカルボニル化反応を行った。供給終了後、一酸化炭素の吸収が認められなくなるまで約20分間攪拌を継続した。

[0062] <エステル化工程>

引き続き、反応温度を $-10^{\circ}\text{C}$ に保持しながら、エタノールをオートクレーブ上部より $41.7\text{ g}$  ( $0.9\text{ mol}$ )を15分かけて供給して、攪拌下にて1時間エステル化を行った。

反応液をオートクレーブ底部より氷水中に抜き出し、油相と水相を分離した後、油相を2%苛性ソーダ水溶液 $100\text{ mL}$ で1回、蒸留水 $100\text{ mL}$ で2回洗浄し、 $10\text{ g}$ の無水硫酸ナトリウムで脱水した。得られた油相部を理論段数20の蒸留塔で精製し、1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチルを無色透明の液体として $78\text{ g}$ 得た。得られた1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチルの香り評価の結果を表1に示す。

[0063] [1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチル]

GC分析の結果、主生成物の純度は $99.7\%$ であった。主生成物についてGC-MS分析した結果、 $184$  ( $10, \text{M}^+$ )、 $156$  ( $25$ )、 $129$  ( $24$ )、 $111$  ( $100$ )、 $69$  ( $74$ )、 $55$  ( $25$ )であり、目的物の分子量 $184$ と合致することを確認した。また、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、 $400\text{ MHz}$ 、 $\delta\text{ ppm}$ )の分析値は、 $0.81$  (t、 $J=7.6\text{ Hz}$ 、 $3\text{ H}$ )、 $1.10$ – $1.40$  (m、 $8\text{ H}$ )、 $1.46$ – $1.61$  (m、 $5\text{ H}$ )、 $2.01$ – $2.11$  (m、 $2\text{ H}$ )、 $4.15$  (q、 $J=7.1\text{ Hz}$ 、 $2\text{ H}$ )、さらに、 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、 $400\text{ MHz}$ 、 $\delta\text{ ppm}$ )の分析値は $8.5$  ( $\text{CH}_3$ )、 $14.3$  ( $\text{CH}_3$ )、 $23.3$  ( $\text{CH}_2$ )、 $26.0$  ( $\text{CH}_2$ )、 $33.3$  ( $\text{CH}_2$ )、 $33.8$  ( $\text{CH}_2$ )、 $47.2$  (C)、 $59.9$  ( $\text{OCH}_2$ )、 $176.8$  (CO)であり、主生成物は1-エチルシクロヘキ

サンカルボン酸エチルであると同定した。

[0064] 実施例 2 (1-エチルシクロヘキサンカルボン酸メチルの製造)

実施例 1 のエステル化工程で用いたエタノール 41.7 g (0.9 モル) をメタノール 27 g (0.84 モル) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、1-エチルシクロヘキサンカルボン酸メチルを無色透明の液体として 72 g 得た。得られた 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸メチルの香り評価の結果を表 1 に示す。

[0065] [1-エチルシクロヘキサンカルボン酸メチル]

GC 分析の結果、主生成物の純度は 99.8% であった。主生成物について GC-MS 分析した結果、170 (13,  $M^+$ )、142 (25)、115 (44)、102 (20)、69 (100)、55 (37) であり、目的物の分子量 170 と合致することを確認した。また、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、400 MHz、 $\delta$  ppm) の分析値は、0.79 (t、 $J=7.4$  Hz、3 H)、1.12–1.38 (m、5 H)、1.47–1.62 (m、5 H)、2.01–2.12 (m、2 H)、3.68 (s、3 H)、さらに、 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、400 MHz、 $\delta$  ppm) の分析値は、8.6 ( $\text{CH}_3$ )、23.3 ( $\text{CH}_2$ )、26.0 ( $\text{CH}_2$ )、33.3 ( $\text{CH}_2$ )、33.8 ( $\text{CH}_2$ )、47.5 (C)、51.4 ( $\text{OCH}_3$ )、177.3 (CO) であり、主生成物は 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸メチルであると同定した。

[0066] 実施例 3 (1-エチルシクロヘキサンカルボン酸プロピルの製造)

実施例 1 のエステル化工程で用いたエタノール 41.7 g (0.9 モル) を 1-プロパノール 49 g (0.82 モル) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、1-エチルシクロヘキサンカルボン酸プロピルを無色透明の液体として 78 g 得た。得られた 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸プロピルの香り評価の結果を表 1 に示す。

[0067] [1-エチルシクロヘキサンカルボン酸プロピル]

GC 分析の結果、主生成物の純度は 98.7% であった。主生成物について

GC-MS分析した結果、198 (5、M<sup>+</sup>)、170 (15)、157 (18)、143 (12)、111 (100)、101 (20)、69 (68)、55 (23)であり、目的物の分子量198と合致することを確認した。また、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、400MHz、δ ppm)の分析値は、0.80 (t、J=7.6 Hz、3H)、0.95 (t、J=7.4 Hz、3H)、1.11-1.39 (m、5H)、1.47-1.71 (m、7H)、2.02-2.12 (m、2H)、4.04 (t、J=6.6 Hz、2H)であり、さらに、<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>、400MHz、δ ppm)の分析値は8.5 (CH<sub>3</sub>)、10.6 (CH<sub>3</sub>)、22.1 (CH<sub>2</sub>)、23.3 (CH<sub>2</sub>)、26.1 (CH<sub>2</sub>)、33.3 (CH<sub>2</sub>)、33.8 (CH<sub>2</sub>)、47.4 (C)、65.6 (OCH<sub>2</sub>)、176.9 (CO)であり、主生成物は1-エチルシクロヘキサンカルボン酸プロピルであると同定した。

[0068] 実施例4 (1-エチルシクロヘキサンカルボン酸イソプロピルの製造)

実施例1のエステル化工程で用いたエタノール41.7 g (0.9モル)を2-プロパノール46 g (0.76モル)に変更した以外は、実施例1と同様にして、1-エチルシクロヘキサンカルボン酸イソプロピルを無色透明の液体として71 g得た。得られた1-エチルシクロヘキサンカルボン酸イソプロピルの香り評価の結果を表1に示す。

[0069] [1-エチルシクロヘキサンカルボン酸イソプロピル]

GC分析の結果、主生成物の純度はGC分析：99.9%であった。主生成物についてGC-MS分析した結果、198 (5、M<sup>+</sup>)、170 (15)、111 (100)、1013 (30)、69 (78)、55 (24)であり、目的物の分子量198と合致することを確認した。また、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、400MHz、δ ppm)の分析値は、0.80 (t、J=7.6 Hz、3H)、1.08-1.22 (m、3H)、1.22 (d、J=6.0 Hz、6H)、1.26-1.40 (m、2H)、1.46-1.61 (m、5H)、2.02-2.10 (m、2H)、5.04 (dq、1H、J=6.3 Hz、6.3 Hz)であり、さらに、<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>、4

00MHz、 $\delta$  ppm) の分析値は8.4 (CH<sub>3</sub>)、21.9 (CH<sub>3</sub>)、23.3 (CH<sub>2</sub>)、23.3 (CH<sub>2</sub>)、26.1 (CH<sub>2</sub>)、33.4 (CH<sub>2</sub>)、33.8 (CH<sub>2</sub>)、47.0 (C)、66.9 (OCH<sub>2</sub>)、176.2 (CO) であり、主生成物は1-エチルシクロヘキサンカルボン酸イソプロピルであると同定した。

[0070] [表1]

| 表1   |                         |                        |                             |
|------|-------------------------|------------------------|-----------------------------|
|      | 化合物名                    | 式(1)におけるR <sup>1</sup> | 香り評価                        |
| 実施例1 | 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチル    | エチル基                   | 拡散性のよいハーバル香、およびフルーティー香を有する。 |
| 実施例2 | 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸メチル    | メチル基                   | 拡散性のよいハーバル香を有する。            |
| 実施例3 | 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸プロピル   | n-プロピル基                | 拡散性のよいハーバル香を有する。            |
| 実施例4 | 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸イソプロピル | イソプロピル基                | 拡散性のよいハーバル香を有する。            |

[0071] 実施例1～4で得られた1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、ハーバル香を有し、更に香りの拡散性を有するため、香料として好適に使用できることがわかる。更に実施例1～4で得られた1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、ハーバル香を付与する賦香方法に好適に用いることができることがわかる。なかでも、実施例1で得られた1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチルは、ハーバル香に加え、フルーティー香も有するため、香料として好適に使用できることがわかる。

[0072] 実施例5～8及び比較例1（香料組成物）

実施例1～4で得られた1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを配合成分として含むフローラルタイプの香料組成物を調製した。なお、比較例として、1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを溶媒であるジプロピレングリコールに置き換えた香料組成物を調製した。前記フローラルタイプの香料組成物の組成を表2に示す。前記フローラルタイプの香料組成物の香り評価の結果を表3に示す。

[0073]

[表2]

表2

| 配合成分                                       | (質量部) |      |      |      |      |
|--------------------------------------------|-------|------|------|------|------|
|                                            | 比較例1  | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
| 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチル(実施例1)                 | —     | 50   | —    | —    | —    |
| 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸メチル(実施例2)                 | —     | —    | 50   | —    | —    |
| 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸プロピル(実施例3)                | —     | —    | —    | 50   | —    |
| 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸イソプロピル(実施例4)              | —     | —    | —    | —    | 50   |
| ジプロピレングリコール                                | 233   | 183  | 183  | 183  | 183  |
| ジヒドロミルセノール                                 | 50    | 50   | 50   | 50   | 50   |
| トリプラー <sup>1)</sup>                        | 4     | 4    | 4    | 4    | 4    |
| マグノール <sup>2)</sup>                        | 2     | 2    | 2    | 2    | 2    |
| ウンデカベルトール <sup>3)</sup>                    | 2     | 2    | 2    | 2    | 2    |
| o-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート                     | 20    | 20   | 20   | 20   | 20   |
| ボワレネート <sup>4)</sup>                       | 2     | 2    | 2    | 2    | 2    |
| ラズベリーケトン                                   | 5     | 5    | 5    | 5    | 5    |
| フルテート <sup>5)</sup>                        | 2     | 2    | 2    | 2    | 2    |
| トリシクロデセニルプロピオネート                           | 100   | 100  | 100  | 100  | 100  |
| ゲラニオール                                     | 100   | 100  | 100  | 100  | 100  |
| ローズオキサイド                                   | 1     | 1    | 1    | 1    | 1    |
| $\alpha$ -ヘキシルシンナミックアルデヒド                  | 100   | 100  | 100  | 100  | 100  |
| メチルジヒドロジャスモネート                             | 50    | 50   | 50   | 50   | 50   |
| ジメチルアンスラニレート                               | 5     | 5    | 5    | 5    | 5    |
| メチル $\beta$ -ナフチルケトン                       | 5     | 5    | 5    | 5    | 5    |
| リリアール <sup>6)</sup>                        | 100   | 100  | 100  | 100  | 100  |
| リナロール                                      | 50    | 50   | 50   | 50   | 50   |
| ターピネオール                                    | 50    | 50   | 50   | 50   | 50   |
| フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール                      | 4     | 4    | 4    | 4    | 4    |
| アンバーコア <sup>7)</sup>                       | 30    | 30   | 30   | 30   | 30   |
| イソボルニルシクロヘキサノール                            | 20    | 20   | 20   | 20   | 20   |
| ガラクソリド50%IPM <sup>8)</sup>                 | 60    | 60   | 60   | 60   | 60   |
| アンブロキサン <sup>9)</sup> 5%DPG <sup>10)</sup> | 4     | 4    | 4    | 4    | 4    |
| ヘリオトロピルアセトン                                | 1     | 1    | 1    | 1    | 1    |
| 計                                          | 1000  | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |

- [0074] 1) トリプラー：I F F 社（商品名）、化合物名：2, 4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-カルボキシルアルデヒド
- 2) マグノール：花王株式会社（商品名）、エチルノルボルニルシクロヘキサノールを主成分とする混合物
- 3) ウンデカベルトール：G i v a u d a n 社（商品名）、化合物名：4-メチル-3-デセン-5-オール

- 4) ポワレネート：花王株式会社（登録商標）、化合物名：エチル 2－シクロヘキシルプロピオネート
- 5) フルテート：花王株式会社（登録商標）、化合物名：エチルトリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン－2－カルボキシレート
- 6) リリアール：G i v a u d a n 社（商品名）、化合物名：p－t e r t－ブチル－ $\alpha$ －メチルヒドロシナミックアルデヒド
- 7) アンバーコア：花王株式会社（登録商標）、化合物名：1－（2－t e r t－ブチルシクロヘキシルオキシ）－2－ブタノール
- 8) 50% I P M：50%ミリスチン酸イソプロピル（I P M）溶液
- 9) アンブロキサン：花王株式会社（登録商標）、化合物名：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
- 10) 5% D P G：5%ジプロピレングリコール（D P G）溶液

[0075] [表3]

| 表3   |                               |                        |                                            |
|------|-------------------------------|------------------------|--------------------------------------------|
|      | 添加した1－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル     | 式(1)におけるR <sup>1</sup> | フローラルタイプ香料組成物の香り評価                         |
| 比較例1 | なし(ジプロピレングリコール)               | －                      | フローラル様。                                    |
| 実施例5 | 1－エチルシクロヘキサンカルボン酸エチル(実施例1)    | エチル基                   | ハーバル感とフルーティー感が付与され、拡散性とナチュラル感が改善されたフローラル様。 |
| 実施例6 | 1－エチルシクロヘキサンカルボン酸メチル(実施例2)    | メチル基                   | ハーバル感が付与され、拡散性が改善されたフローラル様。                |
| 実施例7 | 1－エチルシクロヘキサンカルボン酸プロピル(実施例3)   | n－プロピル基                | ハーバル感が付与され、拡散性が改善されたフローラル様。                |
| 実施例8 | 1－エチルシクロヘキサンカルボン酸イソプロピル(実施例4) | イソプロピル基                | ハーバル感が付与され、拡散性が改善されたフローラル様。                |

[0076] 実施例 9 及び比較例 2（香料組成物）

実施例 1 で得られた 1－エチルシクロヘキサンカルボン酸エチルを配合成分として含むスイートピーの香りの香料組成物を調製した。なお、比較例として、1－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを溶媒であるジプロピレングリコールに置き換えた香料組成物を調製した。前記スイートピーの香りの香料組成物の組成を表 4 に示す。前記スイートピーの香りの香料組成物

の香り評価の結果を表5に示す。

[0077] [表4]

表4

| 配合成分                                 |       |       |
|--------------------------------------|-------|-------|
|                                      | 比較例2  | 実施例9  |
| 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチル(実施例1)           | –     | 12    |
| ジプロピレングリコール                          | 203.8 | 191.8 |
| AMBERONE(ISO E SUPER(登録商標))          | 30    | 30    |
| AMBROXAN(登録商標)                       | 0.2   | 0.2   |
| BENZYL ACETATE                       | 5     | 5     |
| CIS-3-HEXENOL                        | 2     | 2     |
| CITRONELLOL                          | 50    | 50    |
| DAMASCONE BETA                       | 0.5   | 0.5   |
| ETHYL LINALOOL                       | 20    | 20    |
| EXALTOLIDE TOTAL                     | 20    | 20    |
| FLOROL(登録商標)                         | 50    | 50    |
| GERANIOL                             | 30    | 30    |
| GERANYL ACETATE                      | 10    | 10    |
| HEDIONE(登録商標)                        | 150   | 150   |
| HELIONAL(登録商標)                       | 5     | 5     |
| HELIOTROPINE                         | 5     | 5     |
| HEXYL SALICILATE                     | 60    | 60    |
| INDOLAROME                           | 0.5   | 0.5   |
| IONONE BETA                          | 20    | 20    |
| LINALOOL(登録商標)                       | 50    | 50    |
| LINALYL ACETATE                      | 15    | 15    |
| METHYL ISO EUGENOL                   | 5     | 5     |
| MUSK 50 IPM(GALAXOLIDE(登録商標) 50 IPM) | 140   | 140   |
| PHENOXANOL                           | 50    | 50    |
| PHENYL ETHYL ALCOHOL                 | 20    | 20    |
| ROSE OXIDE                           | 1     | 1     |
| SANDALORE(登録商標)                      | 2     | 2     |
| STYRALLYL ACETATE                    | 5     | 5     |
| TERPINEOL                            | 50    | 50    |
| 計                                    | 1000  | 1000  |

## [0078] [表5]

表5

|      | 添加した1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル  | 式(1)におけるR <sup>1</sup> | スイートピーの香りの香料組成物の香り評価        |
|------|----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| 比較例2 | なし(ジプロピレングリコール)            | —                      | 拡散性のないスイートピーの香り。            |
| 実施例9 | 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチル(実施例1) | エチル基                   | トップにメリハリが付き拡散性が出るスイートピーの香り。 |

## [0079] 実施例10及び比較例3(香料組成物)

実施例1で得られた1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチルを配合成分として含むピーチ(桃)タイプの香料組成物を調製した。なお、比較例として、1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを溶媒であるジプロピレングリコールに置き換えた香料組成物を調製した。前記ピーチ(桃)タイプの香料組成物の組成を表6に示す。前記ピーチ(桃)タイプの香料組成物の香り評価の結果を表7に示す。

## [0080] [表6]

表6

| 配合成分                       |      |       |
|----------------------------|------|-------|
|                            | 比較例3 | 実施例10 |
| 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチル(実施例1) | —    | 40    |
| ジプロピレングリコール                | 709  | 669   |
| ALDEHYDE C-14              | 4    | 4     |
| ALLYL IONONE               | 5    | 5     |
| BENZYL ACETATE             | 30   | 30    |
| CIS-3-HEXENOL              | 0.5  | 0.5   |
| D.M.P.E CARBINOL           | 100  | 100   |
| DAMASCONE BETA             | 2    | 2     |
| DECALACTONE GAMMA          | 5    | 5     |
| ETHYL LINALOOL             | 40   | 40    |
| GERANIOL                   | 20   | 20    |
| IONONE BETA                | 20   | 20    |
| LIGUSTRAL                  | 4    | 4     |
| LINALOOL OXIDE             | 20   | 20    |
| METHYL ISO EUGENOL         | 40   | 40    |
| VANILLIN                   | 0.5  | 0.5   |
| 計                          | 1000 | 1000  |

[0081] [表7]

表7

|       | 添加した1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル  | 式(1)におけるR <sup>1</sup> | ピーチ(桃)タイプ香料組成物の香り評価             |
|-------|----------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 比較例3  | なし(ジブロピレングリコール)            | —                      | Fruity感が低く拡散性のないPeachの香り。       |
| 実施例10 | 1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチル(実施例1) | エチル基                   | 明るくFruityな甘さが見え、拡散性のあるPeachの香り。 |

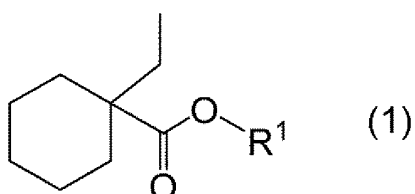
[0082] 実施例の香料組成物は、比較例の香料組成物に比べ、ハーバル感を有し、香りの拡散性を改善できていた。表3、5及び7に示すように、実施例の香料組成物は、拡散性に富んだ優れた香氣特性を有することから、特に衣料用洗淨料や身体用洗淨料をはじめとして、幅広いトイレタリー製品の賦香成分として有用である。なかでも、1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エチルを有効成分として含有する香料組成物は、実施例5及び10に示されるように、拡散性に優れたフルーティー感も有するため、賦香成分として非常に有用である。

[0083] 以上の結果から、実施例の香料組成物は、ハーバル感を有し、香りの拡散性に優れることがわかる。また、実施例に用いた特定の1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルが、ハーバル香を有し、更に香りの拡散性を付与することができるため、香料として使用できることがわかる。更に実施例に用いた特定の1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルは、ハーバル香を付与する賦香方法に好適に用いることができることがわかる。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを有効成分として含有する香料組成物。

[化1]



（式（１）中、R<sup>1</sup>は炭素数１～３のアルキル基を示す。）

[請求項2] 更に、式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質を含有する、請求項１に記載の香料組成物。

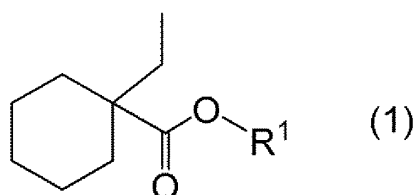
[請求項3] 式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外の香料物質が、炭化水素類、アルコール類、フェノール類、アルデヒド類、ケトン類、アセタール類、ケタール類、エーテル類、ニトリル類、ラクトン類、天然精油、天然抽出物、及び式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステル以外のエステル類からなる群より選ばれる少なくとも１つである、請求項２に記載の香料組成物。

[請求項4] R<sup>1</sup>がメチル基、エチル基、n－プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも１つである、請求項１～３のいずれか１つに記載の香料組成物。

[請求項5] R<sup>1</sup>がエチル基である、請求項１～４のいずれか１つに記載の香料組成物。

[請求項6] 下記一般式（１）で表される１－エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの香料としての使用。

[化2]



(式(1)中、R¹は炭素数1～3のアルキル基を示す。)

[請求項7] R¹がメチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項6に記載の使用。

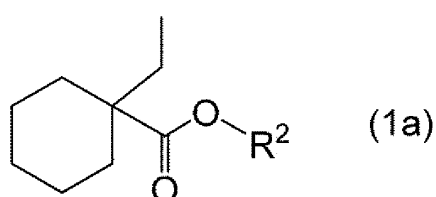
[請求項8] 前記式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルがハーバル香を付与する、請求項6又は7に記載の使用。

[請求項9] R¹がエチル基である、請求項6～8のいずれか1つに記載の使用。

[請求項10] 前記式(1)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルがハーバル香とフルーティー香を付与する、請求項9に記載の使用。

[請求項11] 下記式(1a)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルによってハーバル香を付与する、賦香方法。

[化3]

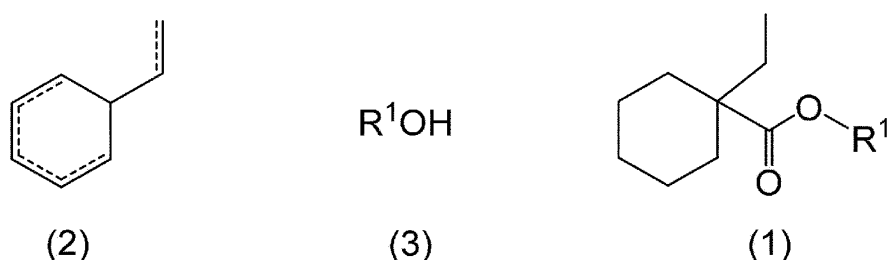


(式(1a)中、R²はメチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも1つを示す。)

[請求項12] R²がエチル基であり、前記式(1a)で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルがハーバル香とフルーティー香を付与する、請求項11に記載の賦香方法。

[請求項13] 下記一般式（2）で表される化合物に対し、フッ化水素存在下、一酸化炭素及び下記一般式（3）で表されるアルコールを反応させて下記一般式（1）で表される1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルを得る、1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法。

[化4]



（式（2）中、破線を含む炭素－炭素結合のうち、1ヵ所は二重結合であり、その他は単結合である。式（3）中、 $R^1$ は炭素数1～3のアルキル基を示す。式（1）中、 $R^1$ は式（3）の $R^1$ と同じであり、炭素数1～3のアルキル基を示す。）

[請求項14]  $R^1$ がメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項13に記載の1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法。

[請求項15]  $R^1$ がエチル基である、請求項13又は14に記載の1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法。

[請求項16] 前記一般式（2）で表される化合物が、ビニルシクロヘキサン及び4-エチルシクロヘキセンからなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項13～15のいずれか1つに記載の1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法。

[請求項17] 4-ビニルシクロヘキセンを水素化して4-エチルシクロヘキセンを得る工程を有し、前記一般式（2）で表される化合物が、4-エチルシクロヘキセンである、請求項13～16のいずれか1つに記載の1-エチルシクロヘキサンカルボン酸エステルの製造方法。