



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103502189 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 201180068681.X

代理人 刘新宇 李茂家

(22) 申请日 2011.12.27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 31/135(2006.01)

2010-292939 2010.12.28 JP

C07C 29/149(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C11B 9/00(2006.01)

2013.08.28

C07B 61/00(2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2011/080149 2011.12.27

EP 0328116 A1, 1989.08.16,

(87) PCT国际申请的公布数据

US 3993604 A, 1976.11.23,

W02012/090977 JA 2012.07.05

JP 200589399 A, 2005.04.07,

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

JP 2009149577 A, 2009.07.09,

地址 日本东京都

US 2006205970 A1, 2006.09.14,

(72) 发明人 北村光晴 安宅由晴 福田和之

CN 1587250 A, 2005.03.02,

US 2009163733 A1, 2009.06.25,

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

审查员 滕锦林

务所(普通合伙) 11277

权利要求书1页 说明书11页

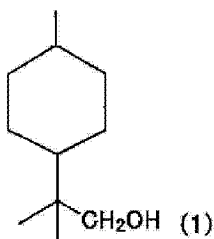
(54) 发明名称

新型脂环族醇

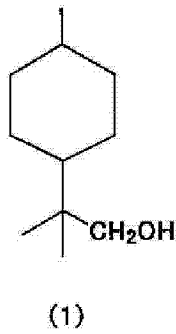
(57) 摘要

本发明目的在于提供可用作调合香料原料的、具有爽朗且带清新感的优异花卉-植物般香气的脂环族醇化合物、其制造方法和含有该脂环族醇化合物的香料组合物,发现化学式(1)所示的特定结构的脂环族醇化合物具有爽朗且带清新感的优异花卉-植物般香气,并找到用来制造化学式(1)所示的脂环族醇化合物的方法,该方法为:在氟化氢的存在下,使4-异丙基-1-甲基环己烯与一氧化碳反应,将所得4-异丙基-1-甲基环己烷酰氟异构化,形成2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酰氟,使之与醇反应,获得环己烷羰基化合物,然后将环己烷羰基化合物还原。

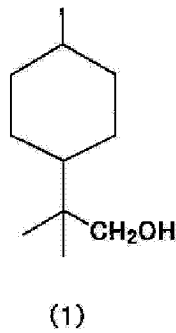
CN 103502189 B



1. 一种脂环族醇化合物,其如化学式 (1) 所示:



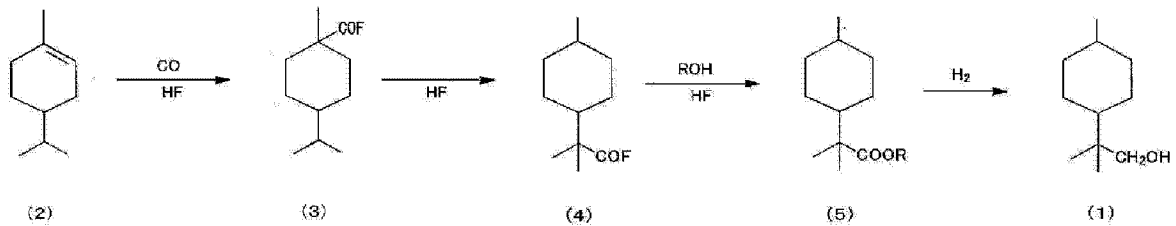
2. 一种香料组合物,其含有化学式 (1) 所示的脂环族醇化合物:



3. 一种脂环族醇化合物的制造方法,其是下述方法:

在氟化氢的存在下,使化学式 (2) 所示的 4-异丙基-1-甲基环己烯与一氧化碳反应,将所得化学式 (3) 所示的 4-异丙基-1-甲基环己烷酰氟异构化,形成化学式 (4) 所示的 2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酰氟,然后使之与醇反应,获得通式 (5) 所示的环己烷羰基化合物,

然后将通式 (5) 所示的环己烷羰基化合物用氢气还原来制造化学式 (1) 所示的脂环族醇化合物,



式中, R 是碳原子数 1 ~ 4 的烷基。

新型脂环族醇

技术领域

[0001] 本发明涉及可用作调合香料原料等的脂环族醇、其制造方法和含有该脂环族醇化合物的香料组合物。

背景技术

[0002] 在脂环族醇中,已知有一些可用作调合香料原料。例如,非专利文献 1 中记载了:出自植物的带铃兰般香气的 Mayol、带铃兰般淡花调香气的 Mugetanol、出自广藿香的带木质般香气的 Patchone 等可用作调合香料原料。

[0003] 现有技术文献

[0004] 非专利文献

[0005] 非专利文献 1:中岛基贵编,“香料和调香的基础知识(「香料と調香の基礎知識」)”,1995 年,141 ~ 144 页,产业图书株式会社

发明内容

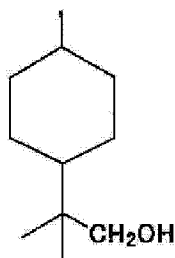
[0006] 发明要解决的问题

[0007] 本发明的课题在于提供可用作调合香料原料的、具有花卉-植物般香气的新型脂环族醇化合物、其制造方法和含有该脂环族醇化合物的香料组合物。

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] 本发明人等合成了各种化合物并研究了其香气,结果发现,属于新型化合物的化学式(1)所示的新型脂环族醇化合物具有爽朗且带清新感的优异花卉-植物般香气。

[0010]



(1)

[0011] 即,本发明涉及新型脂环族醇、其制造方法和含有该脂环族醇化合物的香料组合物,包含以下技术方案。

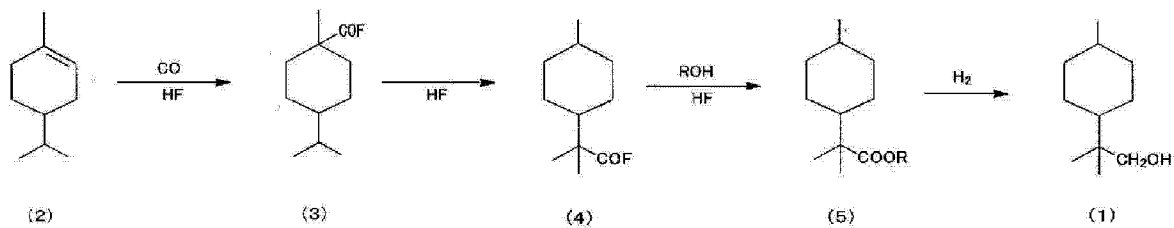
[0012] [1] 化学式(1)所示的脂环族醇化合物。

[0013] [2] 含有化学式(1)所示的脂环族醇化合物的香料组合物。

[0014] [3] 在氟化氢的存在下,使化学式(2)所示的 4-异丙基-1-甲基环己烯与一氧化碳反应,将所得化学式(3)所示的 4-异丙基-1-甲基环己烷酰氟异构化,形成化学式(4)所示的 2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酰氟,然后使之与醇反应,获得通式(5)所示的环己烷羰基化合物,然后将通式(5)所示的环己烷羰基化合物还原来制造化学式(1)所示的脂环

族醇化合物的方法。

[0015]



[0016] 式中, R 是碳原子数 1 ~ 4 的烷基。

[0017] 发明的效果

[0018] 从具有爽朗且带清新感的优异花卉-植物般香气的观点来看,本发明的新型脂环族醇化合物是新型的,由于具有优异的香气持续性,因此可用作化妆品、肥皂、衣料用洗涤剂广泛制品中的赋香成分。另外,根据本发明的脂环族醇化合物的制造方法,可以用工业上有利的方法制造该脂环族醇化合物。

具体实施方式

[0019] [化学式(1)所示的新型脂环族醇]

[0020] 本发明的新型脂环族醇用化学式(1)表示。其中,在化学式(1)所示的结构中,根据环己烷环的 1、4 位的取代形式,可存在顺式、反式异构体,作为本发明中使用的新型脂环族醇的结构,可以单独使用顺式体、反式体的任一种,另外,还可以以混合物形式使用。上述化学式(1)所示的新型脂环族醇具有爽朗且带清新感的优异花卉-植物般香气,可以单独或与其它成分组合来用作肥皂、洗发精、护发素、洗涤剂、化妆品、喷雾制品、芳香剂、香水、沐浴剂等的赋香成分。

[0021] [香料组合物]

[0022] 本发明的香料组合物是将化学式(1)所示的新型脂环族醇配合到通常使用的其它香料成分、所需组成的调合香料中而获得的。其配合量根据调合香料的种类、目标香气的种类和香气的强度等而不同,优选在调合香料中添加 0.01 ~ 90 质量%,更优选添加 0.1 ~ 50 质量%。

[0023] 作为可与本发明的新型脂环族醇组合使用的香料成分,可列举出烃类、醇类、酚类、酯类、碳酸酯类、醛类、酮类、缩醛类、醚类、腈类、羧酸类、内酯类等的天然精油、天然提取物、合成香料。

[0024] [新型脂环族醇的制造方法]

[0025] 本发明的制造方法包括:

[0026] (a) 在氟化氢(以下也称为 HF)存在下,使化学式(2)所示的单烯烃化合物与一氧化碳反应而获得酰氟(化学式(3))的工序(以下也简称为“羰基化工序”);

[0027] (b) 异构化为化学式(4)所示的酰氟的工序(以下也简称为“异构化工序”);

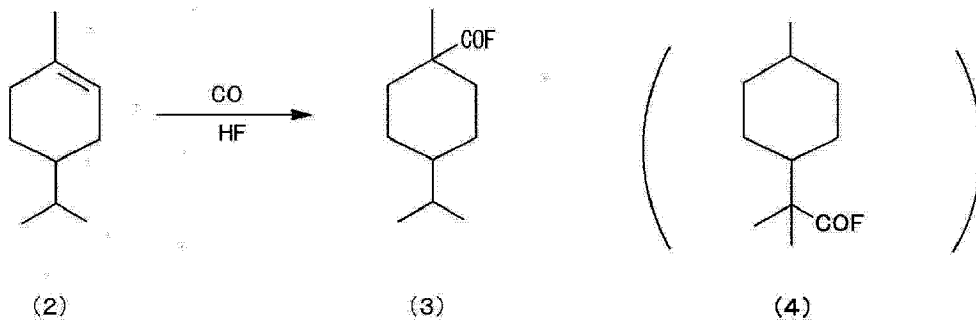
[0028] (c) 接着,与醇反应而获得通式(5)所示的环己烷羰基化合物的工序(以下也简称为“酯化工序”);以及

[0029] (d) 将所得环己烷羰基化合物还原,获得化学式(1)所示的脂环族醇的工序(以下也简称为“羰基的还原工序”)。

[0030] <(a) 羰基化工序>

[0031] 单烯烃化合物的羰基化反应在 HF 的存在下、在一氧化碳的加压下实施。由此,获得式(3)所示的脂环族羰基化合物以及各种副产物(包括其它异构体)。

[0032]



[0033] [单烯烃化合物]

[0034] 化学式(2)所示的单烯烃化合物例如也可以借助加氢催化剂将对应的二烯化合物部分加氢来合成。

[0035] 合成的单烯烃化合物可以在利用过滤等除去催化剂、通过蒸馏等进行精制后使用,但通常仅除去催化剂,不进行单烯烃化合物反应工序中使用的溶剂的分离和作为反应副产物的完全加氢副产物的分离就直接使用,进行羰基化反应。

[0036] (单烯烃化合物的合成)

[0037] 作为用于合成单烯烃化合物的二烯化合物(以下也简称为“二烯化合物”),优选使用具有六元环骨架的烃而仅该六元环骨架的 1、4 位分别具有甲基和异丙基的烃基且分子内具有 2 个双键的化合物。具体而言,可例示出脂环族烃类、萜烯系烃类等,优选例示出柠檬烯、 α -松油烯、 β -松油烯、 γ -松油烯、异柠檬烯、 α -水芹烯、 β -水芹烯、孟罔烯(menogene)、异松油烯、双戊烯,更优选例示出柠檬烯、 α -松油烯、 γ -松油烯、 α -水芹烯、异松油烯、双戊烯,从获得容易程度考虑,进一步优选例示出柠檬烯。由橙子、柠檬或西柚的皮中获得的天然精油中大量含有柠檬烯,通过水蒸气蒸馏可容易获得纯度 98% 的柠檬烯。另外,柠檬烯还具有其它用途且被工业化生产,因此可廉价地获得。

[0038] 二烯化合物的加氢催化剂只要是用于不饱和键的加氢的通常的催化剂即可,对其没有特别限制,优选含有选自周期表第 8 ~ 11 族金属中的至少一种的催化剂。

[0039] 具体而言,可列举出含有选自铁、钴、镍、铜、钇、铈、钡、银、钼、铌、铂和金中的至少一种的催化剂。

[0040] 加氢催化剂可以是固体催化剂,也可以是均相催化剂,从与反应物的分离性的观点考虑,优选固体催化剂。

[0041] 作为固体催化剂,可列举出非负载型金属催化剂、负载金属催化剂等,作为非负载型金属催化剂,优选(1)雷尼镍、雷尼钴、雷尼铜等雷尼催化剂,(2)铂、钯、铑、钇等的氧化物、胶体催化剂。

[0042] 作为负载金属催化剂,可例示出氧化镁、氧化锆、氧化铈、硅藻土、活性炭、氧化铝、二氧化硅、沸石、二氧化钛等载体上负载或混合有铁、钴、镍、铜、钇、铈、钡、银、钼、铌、铂、金中的至少一种的催化剂,优选载体上负载有铜-铬催化剂(Adkins 催化剂)、铜-锌催化剂、铜-铁催化剂等铜催化剂的负载铜催化剂,Pt/C、Pt/氧化铝等负载铂催化剂,Pd/C、Pd/氧

化铝等负载钨催化剂, Ru/C、Ru/ 氧化铝等负载钨催化剂, 或者 Rh/C、Rh/ 氧化铝等负载铑催化剂等。在这些当中, 从反应活性和选择性的观点来看, 更优选使用含有铜的催化剂。

[0043] 另外, 使用铜系催化剂时, 在二烯化合物的反应前, 通过使用庚烷等溶剂, 在 140 ~ 200°C、氢气压力 1 ~ 3MPa 下进行 1 ~ 3 小时的活化, 可以改善反应活性和选择性。

[0044] 加氢催化剂的用量根据催化剂的种类而不同, 相对于作为原料的二烯化合物, 适宜为 0.001 ~ 100 质量%, 优选为 0.01 ~ 30 质量%, 进一步优选为 0.1 ~ 20 质量%。

[0045] 氢气的压力可以是常压、加压下的任一种, 通常可列举出 0.1 ~ 4.0MPa 的范围, 优选为 0.1 ~ 3.0MPa 的范围, 进一步优选为 0.1 ~ 2.0MPa 的范围。

[0046] 加氢反应可以在无溶剂下进行, 但也可以使用溶剂, 作为溶剂, 可列举出水, 甲酸、醋酸等有机酸类, 苯、邻二氯苯、甲苯、二甲苯等芳香族化合物类, 己烷、庚烷、环己烷等烃类, 甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、乙二醇、二甘醇等醇类, 二噁烷、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚等醚类, 或它们的混合物。

[0047] 加氢反应中使用溶剂时的溶剂量相对于作为原料的二烯化合物通常可采用 0.1 ~ 30 质量倍的范围, 优选列举出 0.2 ~ 20 质量倍。

[0048] 加氢反应的反应温度通常可以为 -90°C ~ 200°C, 优选为 20°C ~ 150°C, 进一步优选为 20°C ~ 100°C。

[0049] 加氢反应的形式只要可进行催化加氢反应即可, 对其没有特别限制, 可以是常用的公知形式。例如, 可列举出用流体使催化剂流化、进行催化加氢反应的悬浮床反应器, 将催化剂填充固定化并供给流体从而进行催化加氢反应的固定床反应器等。

[0050] [一氧化碳]

[0051] 本发明的羰基化工序中使用的一氧化碳也可以含有氮气、甲烷等非活性气体, 在 0.5 ~ 5MPa、优选 1 ~ 3MPa 范围的一氧化碳分压下实施。如果一氧化碳分压高于 0.5MPa, 则羰基化反应充分进行, 不并发非均相、聚合等副反应, 能够以高收率获得作为目标物的脂环族羰基化合物。另外, 从设备负荷的观点考虑, 一氧化碳分压优选为 5MPa 以下。

[0052] [氟化氢]

[0053] 羰基化工序中使用的 HF 是反应的溶剂、催化剂, 并且为副原料, 因此使用实质上无水的氟化氢。HF 的用量相对于原料的单烯烃化合物为 4 ~ 15 摩尔倍, 优选为 6 ~ 10 摩尔倍。如果 HF 的摩尔比为 4 摩尔倍以上, 则羰基化反应可有效地进行, 可抑制非均相、聚合等副反应, 能够以高收率获得作为目标物的脂环族羰基化合物。另外, 从原料成本和生产率的观点来看, 优选使用 15 摩尔倍以下的 HF。

[0054] [反应条件]

[0055] 对羰基化反应的形式没有特别限制, 可以是间歇式、半连续式、连续式等的任何一种方法。

[0056] 在羰基化反应的反应温度为 -50°C ~ 30°C, 优选为 -40°C ~ 0°C, 特别优选为 -30°C ~ -25°C 的范围实施。羰基化反应的反应温度如果为 30°C 以下, 尤其是 -25°C 以下, 则选择性是良好的。另外, 从反应速度的观点考虑, 优选在 -50°C 以上进行反应。

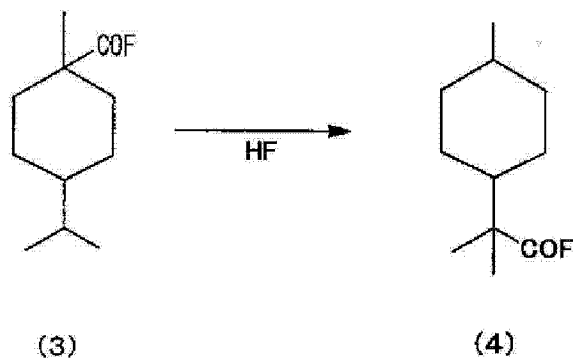
[0057] <(b) 异构化工序>

[0058] 由式(3)所示的酰氟异构化为式(4)所示的酰氟时, 可先分离酰氟, 然后再次在 HF 催化剂的存在下实施异构化反应, 但通常不分离酰氟, 使羰基化反应中获得的反应液直

接进行异构化反应。异构化反应在常压~一氧化碳微压下进行。此时在 0.1 ~ 2MPa、优选 0.1 ~ 1MPa 范围的一氧化碳分压下实施。如果一氧化碳分压高于 2MPa, 则异构化反应没有充分地进行, 从收率的观点考虑, 一氧化碳分压越低越优选。另外, 一氧化碳分压低于 0.1MPa 时, 酰氟发生变质, 因此优选为 0.1MPa 以上。

[0059] 另外, 考虑到反应速度、抑制酰氟分解以及抑制异构化为其它异构体等, 异构化工序的反应温度在 0 ~ 50°C 的范围、优选 10 ~ 30°C 的范围内选择。

[0060]

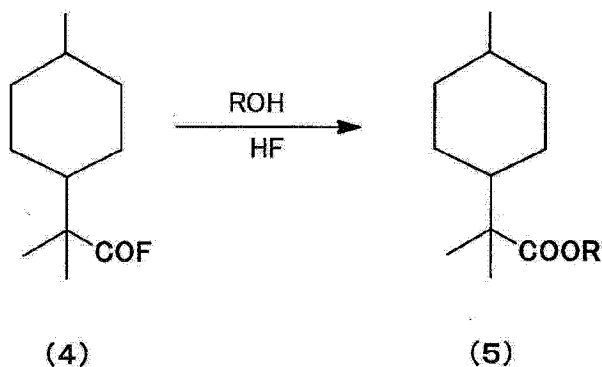


[0061] <(c) 酯化工序>

[0062] 使异构化反应中生成的酰氟反应液与碳原子数 1 ~ 4 的醇反应, 形成脂环族酯化合物。从反应装置的腐蚀性的观点考虑, 此时, 在酰氟反应液中添加规定量的醇的方法是优选的。

[0063] 另外, 代替该酯化工序, 对于异构化反应中生成的酰氟反应液可以: (I) 在蒸馏掉过剩的 HF 之后, 通过蒸馏等常法精制, 酰氟直接作为下一工序即羰基的还原工序的原料使用; (II) 在蒸馏掉过剩的 HF 之后, 使之水解, 获得相应的羧酸, 通过蒸馏等常法将该羧酸精制, 然后作为下一工序即羰基的还原工序的原料使用。

[0064]



[0065] 式中, R 是碳原子数 1 ~ 4 的烷基。

[0066] 作为酯化工序中使用的具体的醇, 可列举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇。在这些当中, 从反应性的观点考虑, 甲醇或乙醇是优选的。

[0067] 醇的用量相对于羰基化工序的原料单烯烃化合物为 0.5 ~ 2.0 摩尔倍, 优选为 0.8 ~ 1.5 摩尔倍。如果醇的摩尔比为 0.5 摩尔倍以上, 则未反应氟化物的残留量少, 后续工序的装置腐蚀小, 因此是优选的, 从通过抑制源自醇分子之间的脱水反应来抑制装置腐蚀的观点来看, 优选为 2.0 摩尔倍以下。

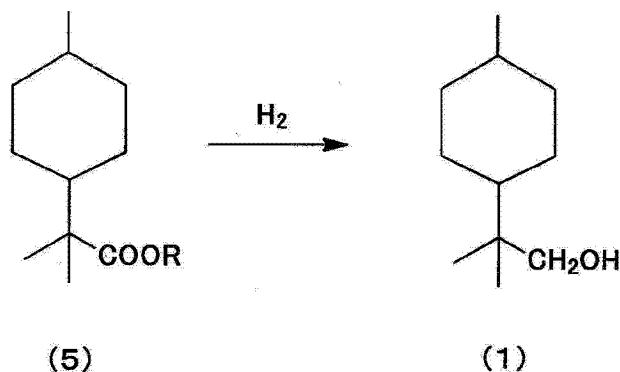
[0068] 从抑制通式(5)所示的环己烷羰基化合物的分解的观点考虑,酰氟与醇的反应温度为 -40°C 以上且 20°C 以下。低于 -40°C 时,酯化速度缓慢,收率降低。而高于 20°C 时,由于发生酯的分解、添加的醇的脱水反应等,体系内副产水的危险性增大。

[0069] 从所得通式(5)所示的环己烷羰基化合物中蒸馏掉HF之后,通过蒸馏等常法来精制。

[0070] <(d) 羰基的还原工序>

[0071] 酯化工序中获得的通式(5)所示的环己烷羰基化合物的还原可以使用任何方法,只要是将羰基化合物还原为醇时通常使用的方法即可,对其没有特别限制。例如,可以任意使用《实验化学讲座》第5版14卷(丸善株式会社)11~27页记载的加氢还原、利用金属和金属盐的还原、催化加氢等,从经济性的观点考虑,基于催化加氢的还原是优选的。

[0072]



[0073] 用于环己烷羰基化合物的催化加氢的催化剂只要是用于羰基化合物的加氢的常规催化剂即可,对其没有特别限制,优选含有选自周期表第8~11族金属中的至少一种的催化剂。

[0074] 具体而言,可列举出含有选自铁、钴、镍、铜、钌、铑、钯、银、钼、铱、铂和金中的至少一种的催化加氢催化剂。

[0075] 催化加氢催化剂可以是固体催化剂,也可以是均相催化剂,从与反应物的分离性的观点考虑,固体催化剂是优选的。作为固体催化剂,可例示出非负载型金属催化剂、负载金属催化剂等。

[0076] 作为非负载型金属催化剂,优选(1)雷尼镍、雷尼钴、雷尼铜等雷尼催化剂,(2)铂、钯、铑、钌等的氧化物或胶体催化剂。

[0077] 作为负载金属催化剂,可例示出氧化镁、氧化锆、氧化铈、硅藻土、活性炭、氧化铝、二氧化硅、沸石、或二氧化钛等载体上负载或混合有铁、钴、镍、铜、钌、铑、钯、银、钼、铱、铂、金中的至少一种的催化剂,优选铜-铬催化剂(Adkins催化剂)、铜-锌催化剂、铜-铁等负载铜催化剂,Pt/C、Pt/氧化铝等负载铂催化剂,Pd/C、Pd/氧化铝等负载钯催化剂,Ru/C、Ru/氧化铝等负载钌催化剂,或者Rh/C、Rh/氧化铝等负载铑催化剂等。

[0078] 在这些当中,从反应活性的观点来看,更优选使用至少含有选自镍和铜中的一种的催化剂。

[0079] 催化加氢催化剂的用量根据催化剂的种类而不同,相对于作为原料的环己烷羰基化合物适宜为1~100质量%,优选为3~30质量%。

[0080] [溶剂]

[0081] 本发明的羰基的还原工序可以在无溶剂的情况下进行,但也可以使用溶剂。

[0082] 作为本发明的羰基的还原工序的溶剂,可列举出水,甲酸、醋酸等有机酸类,苯、邻二氯苯、甲苯、二甲苯等芳香族化合物类,己烷、庚烷、环己烷等烃类,甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、乙二醇、二甘醇等醇类,二噁烷、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚等醚类,或它们的混合物。在这些当中,优选无溶剂,使用苯、邻二氯苯、甲苯、二甲苯等芳香族化合物类,己烷、庚烷、环己烷等烃类,甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、乙二醇、二甘醇等醇类,二噁烷、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚等醚类或它们的混合物。

[0083] 本发明的羰基的还原工序中使用溶剂时,溶剂的量相对于酯化工序中获得的通式(5)所示的环己烷羰基化合物通常可采用 0 ~ 30 质量倍的范围,优选列举出 0 ~ 20 质量倍。

[0084] [反应条件]

[0085] 从使反应平衡移动到醇侧的观点考虑,本发明的羰基的还原工序中的氢气的压力越高越优选,但考虑到设备成本,优选为 1 ~ 30MPa,更优选为 2 ~ 20MPa,进一步优选为 5 ~ 10MPa。

[0086] 从获得充分的反应速度的观点考虑,本发明的羰基的还原工序中的反应温度优选为 100℃ 以上,更优选为 150℃ 以上。另外,从抑制所生成的脂环族醇与通式(5)所示的环己烷羰基化合物的酯交换反应的观点考虑,优选为 300℃ 以下,更优选为 280℃ 以下,进一步优选为 250℃ 以下。

[0087] 对本发明的羰基的还原工序的形式没有特别限制。采用催化加氢进行时,只要可进行催化加氢反应就没有特别限制,可以是常用的公知形式。例如,可列举出用流体使催化剂流化、进行催化加氢反应的悬浮床反应器,将催化剂填充固定化并供给流体从而进行催化加氢反应的固定床反应器等。

[0088] 在反应中副产了碳原子数 1 ~ 4 的醇。反应可以在使它们存在的状态下进行,也可以在反应中连续或断续除去它们的同时进行反应。

[0089] 从这样获得的脂环族醇产物中分离加氢催化剂之后,按照蒸馏等常法进行精制,可以获得高纯度的化学式(1)所示的新型脂环族醇化合物。

[0090] 实施例

[0091] 以下通过实施例来具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限制。需要说明的是,以下的“%”是指质量%,除非另有规定。

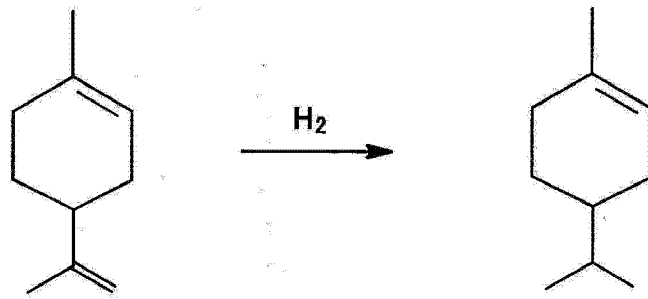
[0092] <气相色谱法分析条件>

[0093] 分析单烯烃化合物和脂环族醇时,气相色谱仪为“GC-17A”(商品名;(株)岛津制作所制)和毛细柱使用“HR-1”(商品名;信和化工(株)制;0.32mm ϕ \times 25m)。升温条件为以 2℃ / 分钟的速度从 100℃ 升温至 250℃。

[0094] 分析环己烷羰基化合物时,气相色谱仪为“GC-17A”(商品名;(株)岛津制作所制)和毛细柱使用“DBWAX”(商品名;J&W 制;0.32mm ϕ \times 30m \times 0.25 μ m)。升温条件为以 5℃ / 分钟的速度从 100℃ 升温至 250℃。

[0095] <制备例 1> 利用柠檬烯的加氢来制备 4-异丙基-1-甲基环己烯(以下简称为“DH-松油烯”)

[0096]



柠檬烯

4-异丙基-1-甲基环己烯

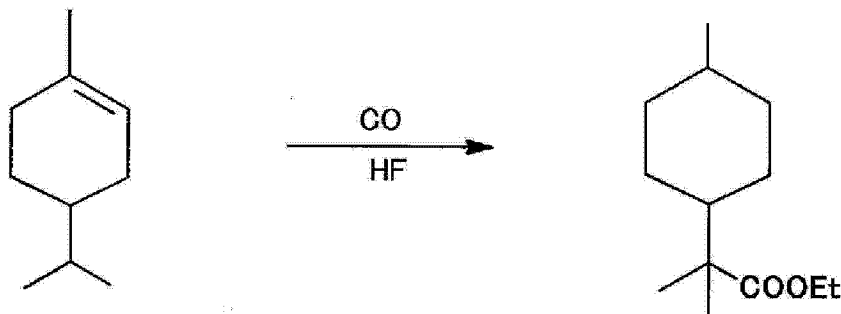
[0097] 在具备铰节传动式(ナックドライブ式)搅拌机、上部有3个入口管嘴、底部有1个排出管嘴且可通过夹套控制内部温度的内部容积5L的不锈钢制高压釜中,加入50.0g Cu-Cr 催化剂(日挥触媒化成(株)制,商品名“N-203S”)、500.0g 庚烷(和光纯药工业(株)制;特级),在170℃、氢气压力2MPa下进行1小时的活化。

[0098] 冷却后,加入500.0g 柠檬烯(YASUHARA CHEMICAL CO.,LTD. 制),在95℃、氢气压力2MPa下搅拌3小时,进行加氢反应。将反应液过滤,除去催化剂,获得含有浓度49.0%的4-异丙基-1-甲基环己烯、浓度1.4%的4-异丙基-1-甲基环己烷、浓度49.6%的庚烷的反应液957.4g(收率为92.5%)。

[0099] < 实施例 1 >

[0100] 通过DH-松油烯的羰基化、异构化和酯化来制造2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酸乙酯(以下简称为“DHT-酯”)

[0101]



4-异丙基-1-甲基环己烯

2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酸乙酯

[0102] < 羰基化工序 >

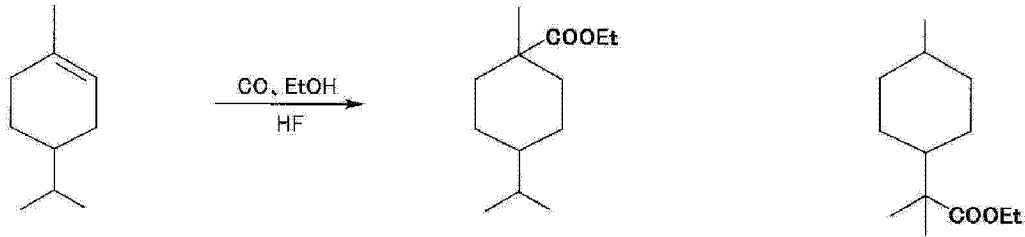
[0103] 使用具备铰节传动式搅拌机、上部有3个入口管嘴、底部有1个排出管嘴且可通过夹套控制内部温度的内部容积500ml的不锈钢制高压釜进行实验。

[0104] 首先,用一氧化碳将高压釜内部置换之后,导入105g 氟化氢(5.3摩尔),将液温设定为-30℃,然后用一氧化碳加压至2MPa。

[0105] 将反应温度保持在-30℃,且将反应压力保持在2MPa,同时从高压釜上部供给211.3g(含有0.75摩尔的4-异丙基-1-甲基环己烯)在制备例1中制备的反应液(浓度49.0%的4-异丙基-1-甲基环己烯、浓度1.4%的4-异丙基-1-甲基环己烷、浓度49.6%的庚烷),进行羰基化反应。供给结束之后,继续搅拌约10分钟,直到确认不到一氧化碳的吸收。

[0106] 将一部分所得反应液取样到冷却的乙醇中,添加水,分离油相和水相。将油相中和及水洗之后,用气相色谱仪分析所得油相,结果获得了 4-异丙基-1-甲基环己烷羧酸乙酯异构体比率为 93.5 (顺式体与反式体的合计) %、2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酸乙酯异构体比率为 2.2% 以及其它异构体为 4.2% 的混合物。

[0107]



4-异丙基-1-甲基环己烯

4-异丙基-1-甲基环己烷羧酸乙酯

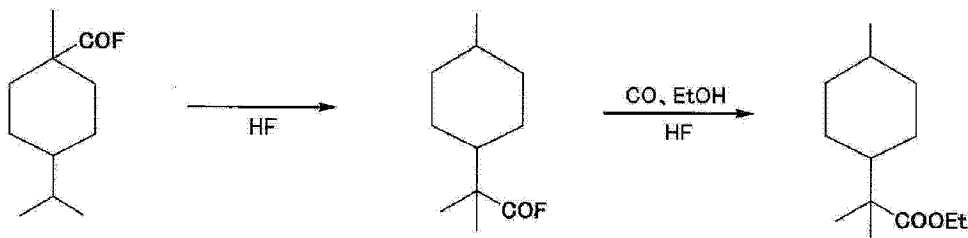
2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酸乙酯

[0108] < 异构化工序、酯化工序 >

[0109] 接着,边将一氧化碳压力保持在 1MPa,边将反应液温度升温至 25℃,维持该温度 24 小时。24 小时之后,将反应温度冷却至 0℃,从高压釜上部供给 51.8g(1.12 摩尔)乙醇,在搅拌下进行 1 小时酯化。

[0110] 从高压釜底部将反应液排出到冰水中,将油相与水相分离之后,对于油相用 100ml 2% 苛性钠水溶液洗涤 2 次、用 100ml 蒸馏水洗涤 2 次,用 10g 无水硫酸钠脱水。用气相色谱仪分析所得液体,结果获得了 4-异丙基-1-甲基环己烷羧酸乙酯异构体比率为 52.4 (顺式体与反式体的合计) %、2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酸乙酯异构体比率为 40.3% 以及其它异构体为 7.2% 的混合物。

[0111]



4-异丙基-1-甲基环己烷酰氟

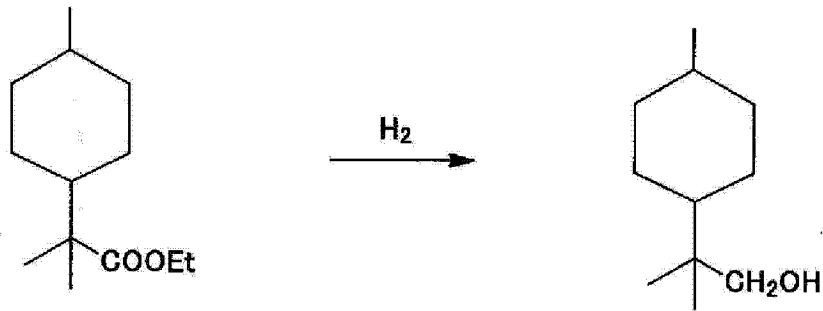
2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酰氟

2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酸乙酯

[0112] 所得液体利用蒸发器除去低沸物,然后使用理论塔板数 20 块的精馏塔进行精馏(馏出温度 150℃、真空度 60 托),结果作为主馏分获得 4-异丙基-1-甲基环己烷羧酸乙酯异构体比率为 52.1 (顺式体与反式体的合计) %、2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酸乙酯异构体比率为 40.8% 以及其它异构体为 7.1% 的酯混合物 136.1g (2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酸乙酯的收率为 34.9 摩尔 %,以 4-异丙基-1-甲基环己烯为基准)。

[0113] < 通过 DHT-酯的还原来制造 DHT-醇 {2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙烷-1-醇} (羰基的还原工序) >

[0114]



2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酸乙酯

2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙烷-1-醇

[0115] 在不锈钢制高压釜中,加入 5.3g 负载于氧化铝的铜-锌催化剂(日挥触媒化成制)、105g 的得自上述主馏分的酯混合物(包含:4-异丙基-1-甲基环己烷羧酸乙酯异构体比率为 52.1%、2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酸乙酯异构体比率为 40.8% 以及其它异构体为 7.1%),在无溶剂的情况下,边使氢气流通边在 10MPa 的氢气压力下、260℃ 下搅拌 14 小时,进行还原反应。

[0116] 将反应液过滤,除去催化剂,制造 68g 含有 41.0% 的(顺-4-异丙基-1-甲基环己基)甲醇和 39.0% 的 2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙烷-1-醇的制品(混合物)(2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙烷-1-醇的收率为 77.2 摩尔%,以 2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙酸乙酯为基准)。

[0117] 所得液体利用蒸发器除去低沸物,然后使用理论塔板数 50 块的精馏塔,通过精馏分离主产物,结果,所得馏分的纯度为 84.3%,具有爽朗且带清新感的优异花卉-植物般香气。用 GC-MS 分析,结果显示目标物的分子量为 170。此外,氘化氯仿溶剂中的 $^1\text{H-NMR}$ 化学位移值(δ ppm, TMS 基准)为 3.38(s, 2H)、1.69-1.75(m, 2H)、1.67-1.71(m, 2H)、1.38(br, 1H)、1.21-1.30(m, 1H)、1.15-1.23(m, 1H)、0.98-1.08(m, 2H)、0.85-0.94(m, 2H)、0.86(d, $J=6.4\text{Hz}$, 3H)、0.83(s, 6H),由此可以鉴定为化学式(1)的 2-甲基-2-(4-甲基环己基)丙烷-1-醇。

[0118] < 实施例 2> 花卉型香料组合物

[0119] 在 90 质量份的具有表 1 所示组成的香料组合物中,加入 10 质量份的实施例 1 中获得的化学式(1)的脂环族醇化合物,可以获得使人联想到铃兰、以清爽气味为特征的花卉型香料组合物。

[0120] [表 1]

[0121]

香料名称	质量份
苯基己醇	30
苯乙醇	20
二氢茉莉酮酸甲酯	10
乙基芳樟醇	8

香叶油	6
醋酸邻叔丁基环己脂	5
乙酰基柏木烯	5
环十五内脂	5
顺-3-己烯醇	0.8
吡啶	0.2
合计	90

[0122] <比较例 1> 花卉型香料组合物

[0123] 在 90 质量份的具有表 1 所示组成的香料组合物中添加 10 质量份萜品醇, 结果为具有樟脑印象的缺少清爽的气味。

[0124] <比较例 2>

[0125] 在 90 质量份的具有表 1 所示组成的香料组合物中添加 10 质量份环亚甲基香茅醇 (cyclomethylene citronellol, Firmenich 公司, 商品名), 结果为强烈玫瑰香的气味。

[0126] 实施例 1 中获得的脂环族醇化合物由于兼有爽朗的清新感, 因此能够更加强调铃兰的气味。

[0127] 产业上的可利用性

[0128] 从具有爽朗且带清新感的优异花卉-植物般香气的观点来看, 本发明的新型脂环族醇是新型的, 由于具有优异的香气持续性, 因此, 可用作化妆品、肥皂、衣料用洗涤剂 etc 广泛制品中的赋香成分。另外, 根据本发明的脂环族醇的制造方法, 可以用工业上有利的方法制造该脂环族醇。