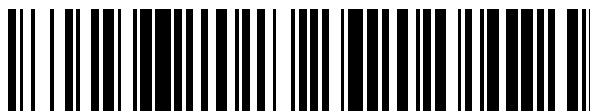


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 302**

51 Int. Cl.:

**C07C 69/753** (2006.01)

**C07C 67/38** (2006.01)

**C07B 61/00** (2006.01)

**C11B 9/00** (2006.01)

**A23L 1/20** (2006.01)

**A61K 8/37** (2006.01)

**A61Q 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2012 E 12765716 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2690086**

54 Título: **Compuesto de éster de ácido carboxílico, procedimiento para producir el compuesto y composición de fragancia que comprende el compuesto**

30 Prioridad:

**25.03.2011 JP 2011067952**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**25.02.2016**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.  
(100.0%)  
5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**KITAMURA, MITSU HARU**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 561 302 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

5 Compuesto de éster de ácido carboxílico, procedimiento para producir el compuesto y composición de fragancia que comprende el compuesto

### Campo técnico

10 La presente invención se refiere a un compuesto de éster de ácido carboxílico novedoso útil como componente de fragancia o un material para una fragancia de compuesto y un procedimiento para producir la misma, y una composición de fragancia que incluye el compuesto de éster de ácido carboxílico. La presente divulgación también se refiere a los fluoruros de acilo de los compuestos de 2,4-dimetil-biciclo[2.2.2]octano y los ésteres de los mismos, útiles como materias primas (incluyendo los intermedios en síntesis orgánica), por ejemplo, para medicamentos, productos químicos agrícolas, fragancias, resinas funcionales, materiales ópticos funcionales y materiales electrónicos funcionales.

### Técnica anterior

20 Hasta ahora se sabe que los ésteres incluyen compuestos útiles como fragancias. Por ejemplo, la literatura de no patente 1 describe la utilidad de los siguientes ésteres como material para una fragancia de compuesto: acetato de geranilo, que presenta un aroma similar a rosa, jasmonato de metilo, que presenta un aroma dulce similar a jazmín, fruitato, que presenta un aroma afrutado, y benzoato de metilo, que presenta un intenso aroma afrutado seco. La literatura de patente 1 describe 1,3,3,5-tetrametil-8-carbometoxi-biciclo[2.2.2]octano y biciclo[2.2.2]octanos adicionalmente sustituidos para su uso como fragancias.

### Lista de citas

Literatura de no patente

30 Literatura de no patente 1: "Basics of fragrance and perfuming," editado por Takashi Nakajima, 1995, pág. 215, pág. 235, y págs. 244-247, Sangyo Tosho Co.

Literatura de patente

35 Literatura de patente: documento US 3,914,322 A

### Sumario de la invención

40 Problema técnico

Recientemente, la preferencia de los consumidores se ha diversificado y las demandas de los consumidores se han extendido a los olores de los productos. Con el propósito de hacer frente a tal diversificación, se ha demandado el desarrollo de componentes de fragancia sin precedentes.

45 Los compuestos que presentan una voluminosa estructura de anillo, tales como norborneno y adamantano, se conocen como compuestos útiles como materias primas (incluyendo los intermedios en síntesis orgánica) para medicamentos, productos químicos agrícolas, resinas funcionales, materiales ópticos funcionales y materiales electrónicos funcionales. Por consiguiente, en estas aplicaciones, se ha solicitado la creación de compuestos novedosos que presenten tal voluminosa estructura de anillo.

50 La presente invención se ha logrado con el propósito de resolver tales problemas, y un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto de éster de ácido carboxílico novedoso útil como componente de fragancia o un material para una fragancia de compuesto y un procedimiento para producir el compuesto de éster de ácido carboxílico novedoso, y una composición de fragancia que incluya el compuesto de éster de ácido carboxílico. Otro objeto de la presente divulgación es proporcionar los fluoruros de acilo de los compuestos de 2,4-dimetil-biciclo[2.2.2]octano y los ésteres de los mismos, útiles como materias primas (incluyendo los intermedios en síntesis orgánica), por ejemplo, para medicamentos, productos químicos agrícolas, fragancias, resinas funcionales, materiales ópticos funcionales y materiales electrónicos funcionales.

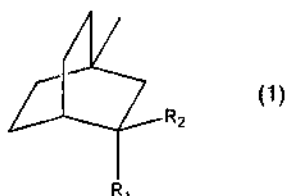
60 Solución al problema

Los presentes inventores efectuaron un diligente estudio con el propósito de resolver tales problemas, sintetizaron diversos compuestos y evaluaron las propiedades de los compuestos resultantes, y, en consecuencia, han alcanzado la presente invención al descubrir que los compuestos de éster de ácido carboxílico, que son compuestos novedosos, representados por la fórmula general (1), son útiles como componentes de fragancia o material para fragancias de compuesto. Los presentes inventores también han alcanzado la presente divulgación al descubrir que

los fluoruros de acilo de los compuestos recientemente sintetizados, compuestos de 2,4-dimetil-biciclo[2.2.2]octano, y los ésteres de los mismos se pueden usar de manera eficaz como materias primas (incluyendo los intermedios en síntesis orgánica), por ejemplo, para medicamentos, productos químicos agrícolas, fragancias, resinas funcionales, materiales ópticos funcionales y materiales electrónicos funcionales.

5

[Fórmula 1]



10 (En la fórmula, uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es un grupo metilo, y el otro de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es -COOR, y R es un grupo alquilo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono).

Específicamente, la presente invención proporciona los siguientes [1] a [3].

[1]

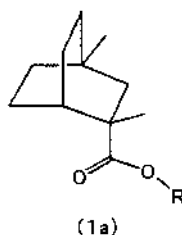
15

Un compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1).

[2]

20 El compuesto de éster de ácido carboxílico de acuerdo con el anterior [1], representado por la fórmula general (1a).

[Fórmula 2]



25 (En la fórmula, R es un grupo alquilo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono).

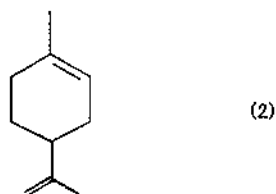
[3]

30 Una composición de fragancia que incluye el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1).

[4]

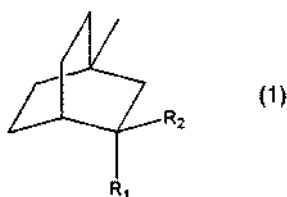
35 Un procedimiento para producir el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) al permitir que, en presencia de fluoruro de hidrógeno, el 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representado por la fórmula (2) reaccione con monóxido de carbono y un alcohol monovalente que presenta de 1 a 4 átomos de carbono.

[Fórmula 3]



40

[Fórmula 4]



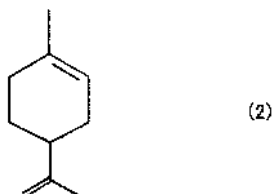
(En la fórmula, uno de  $R_1$  y  $R_2$  es un grupo metilo y el otro de  $R_1$  y  $R_2$  es  $-COOR$ , y  $R$  es un grupo alquilo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono).

5 La presente divulgación también proporciona el siguiente [4].

[4]

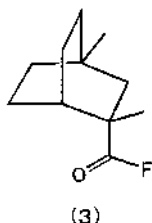
10 Un procedimiento para producir el fluoruro de acilo de 2,4-dimetil-biciclo[2.2.2]octano representado por la fórmula general (3) al permitir que, en presencia de fluoruro de hidrógeno, el 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representado por la fórmula (2) reaccione con monóxido de carbono.

[Fórmula 5]



15

[Fórmula 6]



#### Efectos ventajosos de la invención

20 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un compuesto de éster de ácido carboxílico novedoso que es novedoso en los aspectos de propiedades físicas, de tal manera que el compuesto de éster de ácido carboxílico novedoso presenta un aroma intenso provisto de tanto un aroma afrutado como de una sensación floral similar a rosa que evoca a damascona, y es relativamente excelente en la perdurabilidad del aroma. La presente invención también posibilita la producción de tal compuesto de éster de ácido carboxílico novedoso mediante un procedimiento industrialmente favorable, y, por ende, potencia la eficiencia económica y la productividad. El uso de tal compuesto de éster de ácido carboxílico como un componente que confiere fragancia o como un material para una fragancia de compuesto posibilita la diversificación de la fragancia en una amplia variedad de productos, tales como productos de perfumería y productos cosméticos, materiales sanitarios y para la salud, productos de conveniencia, fibras, productos de fibras, prendas de vestir, alimentos, productos parafarmacéuticos y suministros de medicamentos. Además, la presente invención proporciona un compuesto de 2,4-dimetil-biciclo[2.2.2]octano novedoso útil como materia prima (incluyendo los intermedios en síntesis orgánica) para medicamentos, productos químicos agrícolas, fragancias, resinas funcionales, materiales ópticos funcionales y materiales electrónicos funcionales.

#### 35 Descripción del modo de realización

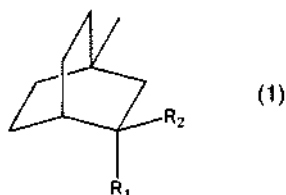
A continuación en el presente documento, se describen los modos de realización de la presente invención. Los siguientes modos de realización son una ejemplificación para describir la presente invención, y la presente invención no está limitada únicamente a los modos de realización de la misma.

40 [Compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1)]

El compuesto de éster de ácido carboxílico novedoso del presente modo de realización es un compuesto

representado por la fórmula general (1).

[Fórmula 7]

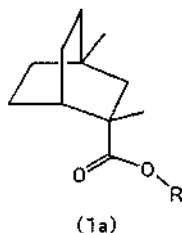


5 (En la fórmula, uno de  $R_1$  y  $R_2$  es un grupo metilo y el otro de  $R_1$  y  $R_2$  es  $-COOR$ , y  $R$  es un grupo alquilo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono).

10 Los ejemplos del grupo alquilo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono en la fórmula general (1) incluyen un grupo alquilo lineal y un grupo alquilo ramificado. Los ejemplos específicos de tales grupos alquilo incluyen, sin estar particularmente limitados a, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo y un grupo terc-butilo. Entre estos,  $R$  es preferentemente un grupo etilo y un grupo isopropilo.

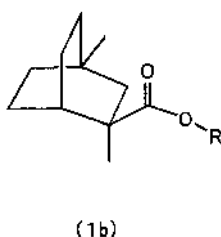
15 Como el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la anterior fórmula general (1), pueden existir los siguientes isómeros; sin embargo, el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) puede ser una única sustancia, en concreto, uno de estos isómeros, o puede ser una mezcla compuesta por estos isómeros en cualquier proporción.

20 [Fórmula 8]



(En la fórmula,  $R$  representa un grupo alquilo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono).

25 [Fórmula 9]



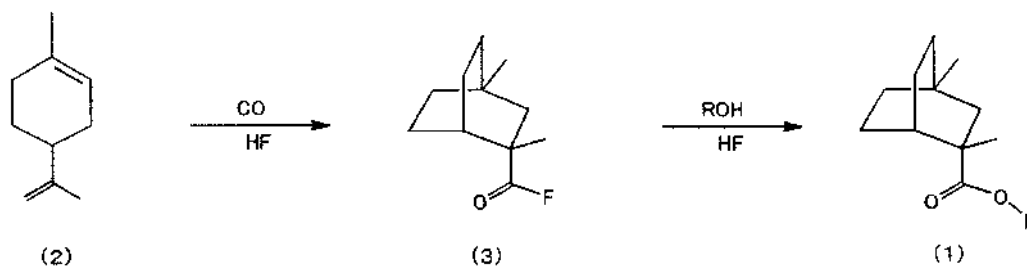
(En la fórmula,  $R$  representa un grupo alquilo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono).

30 [Procedimiento para producir un compuesto de éster de ácido carboxílico novedoso]

35 Un procedimiento preferente para producir el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) es un procedimiento de síntesis basado en la siguiente ruta de reacción. El procedimiento de síntesis basado en tal ruta de reacción es un procedimiento industrialmente favorable, y, por ende, la adopción del procedimiento de síntesis potencia particularmente la eficiencia económica y la productividad. A continuación en el presente documento, se describe en detalle tal procedimiento de síntesis preferente.

[Fórmula 10]

40



En el procedimiento de síntesis, el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) se sintetiza mediante la realización de las siguientes primera y segunda reacciones de etapa: la primera reacción de etapa (a continuación en el presente documento, también denominada simplemente "la reacción de carbonilación") para obtener el fluoruro de acilo del compuesto de 2,4-dimetil-biciclo[2.2.2]octano representado por la fórmula (3) usando el compuesto representado por la fórmula (2) como material de partida, y permitiendo que el compuesto representado por la fórmula (2) reaccione con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno para realizar principalmente la ciclación y carbonilación del compuesto representado por la fórmula (2); y la segunda reacción de etapa (a continuación en el presente documento, también denominada simplemente "la reacción de esterificación") para realizar la esterificación permitiendo que el fluoruro de acilo resultante representado por la fórmula (3) reaccione con un alcohol.

[Compuesto representado por la fórmula (2)]

El compuesto representado por la fórmula (2) es 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno (nombre genérico: limoneno). Como el 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno, existen tres tipos de especies, en concreto, el isómero d, el isómero l y el isómero d/l (dipenteno), y se puede usar cualquiera de estos. El limoneno está contenido de manera abundante en el aceite esencial natural obtenido a partir de la piel de la naranja, limón o pomelo, y, por ende, se puede obtener como un producto de un 98 % en pureza mediante destilación al vapor. El limoneno también se usa en otras aplicaciones y se produce industrialmente, y, por ende, puede estar disponible a precios bajos.

[Fluoruro de hidrógeno]

El fluoruro de hidrógeno (a continuación en el presente documento, también descrito simplemente como "HF") usado en la reacción de carbonilación funciona como un disolvente y un catalizador en la reacción de carbonilación, y también sirve como una materia prima auxiliar, y, por ende, preferentemente de manera sustancial es anhídrido (fluoruro de hidrógeno anhídrido o ácido fluorhídrico anhídrido). La cantidad usada de HF se puede fijar apropiadamente según sea necesario sin estar particularmente limitada; sin embargo, la cantidad usada de HF es preferentemente de 3 a 25 veces, y más preferentemente de 8 a 15 veces el número de moles del compuesto representado por la fórmula (2) que sirve como materia prima principal. La proporción molar de HF fijada en 3 veces o más y 25 veces o menos permite que prosiga de manera eficaz la reacción de carbonilación, suprime su reacción lateral, tal como desproporción o polimerización, y permite que el compuesto de carbonilo objetivo tienda a ser obtenido en un rendimiento alto.

[Monóxido de carbono]

Como el monóxido de carbono usado en la reacción de carbonilación, se puede usar apropiadamente el bien conocido gas monóxido de carbono distribuido como el gas industrial habitual, sin estar particularmente limitado. Por ejemplo, el gas monóxido de carbono que se va a usar puede contener, por ejemplo, un gas inerte, tal como nitrógeno o metano. La reacción de carbonilación descrita anteriormente se realiza bajo la presión parcial del monóxido de carbono fijada preferentemente en un intervalo de 0,5 a 5,0 MPa y más preferentemente en un intervalo de 1,0 a 3,0 MPa. La presión parcial del monóxido de carbono fijada en 0,5 MPa o más permite que prosiga suficientemente la reacción de carbonilación y suprime la reacción lateral, tal como desproporción o polimerización, y permite que el compuesto de carbonilo alicíclico objetivo tienda a ser obtenido en un rendimiento alto. La presión parcial del monóxido de carbono fijada en 5 MPa o menos permite que la carga ejercida sobre el sistema de reacción (aparato) tienda a ser reducida.

[Disolvente]

En la reacción de carbonilación, se puede usar un disolvente que disuelva el material de partida y que sea inerte a HF. Los ejemplos de tal disolvente incluyen, sin estar particularmente limitados a, compuestos de hidrocarburo saturado, tales como hexano, heptano y decano. El uso o no uso de un disolvente y la cantidad usada del disolvente se pueden fijar apropiadamente teniendo en cuenta otras condiciones de reacción y no están particularmente limitados. Desde el punto de vista de la potenciación del rendimiento mediante la supresión de la reacción de

polimerización, la cantidad usada del disolvente es preferentemente de 0,2 a 2,0 veces en masa la cantidad del compuesto, la materia prima principal, representada por la fórmula (2), y desde el punto de vista de la productividad y la eficiencia energética, la cantidad usada del disolvente es preferentemente de 0,5 a 1,0 veces en masa la cantidad del compuesto, la materia prima principal, representada por la fórmula (2).

[Alcohol]

En la reacción de carbonilación, también se puede usar un alcohol. Se añade preferentemente un alcohol para suprimir la reacción lateral en la reacción de carbonilación, como un agente de esterificación en el momento de la etapa de la reacción de carbonilación. Los ejemplos del alcohol que se puede usar en el presente documento incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y terc-butanol. El uso o no uso de un alcohol y la cantidad usada del alcohol en la reacción de carbonilación se pueden fijar apropiadamente teniendo en cuenta otras condiciones de reacción y no están particularmente limitados; sin embargo, la cantidad usada del alcohol es preferentemente de 0,1 a 0,9 veces, y más preferentemente de 0,2 a 0,7 veces el número de moles del compuesto, la materia prima principal, representado por la fórmula (2). La proporción molar del alcohol fijada en un intervalo de 0,1 a 0,9 veces el número de moles del compuesto representado por la fórmula (2) permite que prosiga suficientemente la reacción de carbonilación y suprime la reacción lateral, tal como desproporción o polimerización, y permite que el compuesto de carbonilo alicíclico objetivo (fluoruro de acilo) en la etapa tienda a ser obtenido en un rendimiento alto.

[Condiciones de reacción de carbonilación]

La temperatura de reacción en la reacción de carbonilación no está particularmente limitada, pero es preferentemente de -50 °C a 30 °C y más preferentemente de -30 °C a 20 °C, desde el punto de vista de incrementar el rendimiento al incrementar la velocidad de reacción y suprimir la reacción lateral y, adicionalmente, obtener el producto objetivo de alta pureza. El tiempo de reacción no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 1 a 5 horas, desde el punto de vista de permitir que prosiga suficientemente la reacción de carbonilación e incrementar la eficiencia. La reacción de carbonilación se realiza preferentemente en condiciones presurizadas desde el punto de vista de incrementar la eficiencia de reacción. La reacción de carbonilación se realiza preferentemente a presión normal o en condiciones presurizadas, en concreto, a una presión de 1,0 a 5,0 MPa, y más preferentemente a 1 a 3 MPa, desde el punto de vista de incrementar la eficiencia de reacción y reducir la carga del equipo. El tipo de reacción de carbonilación no está particularmente limitado, y puede ser cualquiera de, por ejemplo, una reacción de tipo discontinuo, una reacción de tipo semicontinuo y una reacción de tipo continuo. El punto final de la reacción no está particularmente limitado, pero se puede determinar con referencia al tiempo en el que ya no se observe ninguna absorción de monóxido de carbono.

La reacción de carbonilación descrita anteriormente da una solución mezclada (solución de producto de reacción de carbonilación) que incluye el fluoruro de acilo, el producto de reacción (intermedio) representado por la fórmula (3) y, adicionalmente, fluoruro de hidrógeno, y, según sea necesario, por ejemplo, el disolvente, el alcohol, y similares.

Sucesivamente, el compuesto de carbonilo alicíclico producido (fluoruro de acilo), representado por la fórmula (3), se permite que reaccione con un alcohol en presencia de HF para dar el éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1). La reacción de esterificación se puede realizar mediante la adición de un alcohol en presencia de HF después de que el fluoruro de acilo producido, representado por la fórmula (3), se aísla una vez y se purifica a partir de la anterior solución de producto de reacción de carbonilación de acuerdo con un procedimiento convencional; y, de manera alternativa, la reacción de esterificación también se puede realizar de manera continua a partir de la anterior reacción de carbonilación añadiendo adicionalmente HF y/o un alcohol a la anterior solución de producto de reacción de carbonilación.

La cantidad usada preferente de HF en la reacción de esterificación es la misma que la descrita para la reacción de carbonilación, y, por ende, se omite la descripción por duplicado.

Los ejemplos del alcohol como materia prima auxiliar usada en la esterificación incluyen los mismos alcoholes que los descritos para la reacción de carbonilación, en concreto, los alcoholes monovalentes, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y terc-butanol. La cantidad usada del alcohol en la reacción de esterificación es preferentemente tal que la cantidad total de los alcoholes usados en la reacción de carbonilación y la reacción de esterificación es de 1,0 a 2,0 veces el número de moles del compuesto, la materia prima principal, representado por la fórmula (2), desde el punto de vista de incrementar la eficiencia de reacción y obtener el producto objetivo de alta pureza. La cantidad usada del alcohol en la reacción de esterificación fijada en tal intervalo reduce la cantidad de fluoruro de acilo sin reaccionar que permanece en el producto de reacción, y tiende a suprimir la degradación de la pureza del producto debido al fluoruro de acilo que permanece en el producto de reacción junto con el compuesto de éster objetivo y, por otra parte, se reduce la proporción del alcohol sin reaccionar que permanece y se facilita la separación (aislamiento) del producto objetivo obtenido, y, por ende, la pureza del producto tiende ser incrementada.

La cantidad usada del alcohol fijada en el anterior intervalo preferente tiende a mitigar los siguientes problemas (1) y

(2) debido a la acumulación de agua en el HF recuperado a causa de que el agua se obtiene como subproducto mediante la reacción de deshidratación del alcohol sin reaccionar y el agua se destila de manera azeotrópica con HF.

- 5 (1) Un problema de un efecto adverso sobre la reacción  
 (2) Un problema de destacable corrosión de los materiales de equipo

10 Aquí, desde el punto de vista de lograr un rendimiento alto, se añade preferentemente alcohol en una cantidad predeterminada en cada reacción de carbonilación y reacción de esterificación. En este caso, es más preferente que en la reacción de carbonilación la cantidad usada del alcohol se fije en 0,1 a 0,5 veces el número de moles del compuesto, la materia prima principal, representado por la fórmula (2), y en la reacción de esterificación, la cantidad usada del alcohol se añade adicionalmente de tal manera que la cantidad total del alcohol, incluyendo la cantidad añadida en la reacción de carbonilación, se fije en 1,0 a 2,0 veces el número de moles del compuesto, la materia prima principal, representado por la fórmula (2). Desde el punto de vista de aislar de manera eficaz el producto objetivo obtenido, el alcohol usado en la reacción de esterificación y el alcohol opcionalmente usado en la reacción de carbonilación son preferentemente iguales entre sí.

[Condiciones de reacción de esterificación]

20 La temperatura de reacción en la reacción de esterificación no está particularmente limitada, pero es preferentemente de -20 °C o más alta y 20 °C o más baja, desde el punto de vista de suprimir la reacción lateral e incrementar el rendimiento, y desde el punto de vista de suprimir la obtención como subproducto de agua debido a la reacción de deshidratación del alcohol añadido. El tiempo de reacción no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 0,5 a 3 horas, desde el punto de vista de permitir que prosiga suficientemente la reacción de esterificación e incrementar la eficiencia. La reacción de esterificación se realiza preferentemente en condiciones presurizadas desde el punto de vista de incrementar la eficiencia de reacción. La reacción de esterificación se realiza preferentemente a presión normal o en condiciones presurizadas, en concreto, a una presión de 0,1 a 5,0 MPa, y más preferentemente a 1 a 3 MPa, desde el punto de vista de incrementar la eficiencia de reacción y reducir la carga del equipo. El tipo de reacción de esterificación no está particularmente limitado, y puede ser cualquiera de, por ejemplo, una reacción de tipo discontinuo, una reacción de tipo semicontinuo y una reacción de tipo continuo. El punto final de la reacción no está particularmente limitado, pero se puede determinar con referencia al tiempo en el que ya no se observe ningún incremento del calor de reacción.

35 La anterior reacción de esterificación da una solución mezclada (solución de producto de reacción de esterificación) que incluye el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1), HF y, si fuera necesario, por ejemplo, el disolvente y el alcohol. La solución de producto de reacción de esterificación puede incluir el complejo entre el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) y HF; sin embargo, el HF se puede separar mediante gasificación, recuperar y reusar al descomponer el enlace entre el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) y HF. La operación de descomposición del complejo se realiza preferentemente tan rápido como sea posible, desde el punto de vista de suprimir, por ejemplo, el deterioro térmico o la isomerización del producto. Con el propósito de permitir que prosiga rápidamente la descomposición térmica del complejo es preferente calentar la solución de producto de reacción de esterificación, por ejemplo, a reflujo de un disolvente inerte a HF (por ejemplo, un hidrocarburo alifático saturado, tal como heptano, o un hidrocarburo aromático, tal como benceno).

45 El aislamiento del compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) se puede realizar de acuerdo con un procedimiento convencional, y el procedimiento no está particularmente limitado. Por ejemplo, la solución de producto de reacción de esterificación se extrae en agua helada y se separa en la fase oleosa y la fase acuosa; a continuación, se lava de manera alternativa la fase oleosa con una solución acuosa de hidróxido de sodio y agua destilada, y se deshidrata con sulfato de sodio anhidro; a partir de la fase oleosa, por ejemplo, se retiran las sustancias de bajo punto de ebullición con un evaporador; a continuación, rectificando la fase oleosa con una columna de rectificación que presente un número de platos teóricos de 20 o más se puede obtener el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) con una pureza relativamente alta.

55 El compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) obtenible de esta manera presenta un intenso aroma provisto tanto de un aroma afrutado como de una sensación especiada floral similar a rosa que evoca a damascona y es relativamente excelente en la perdurabilidad del aroma; por consiguiente, como un componente de fragancia (componente que confiere fragancia) o un material para una fragancia de compuesto, el compuesto de éster de ácido carboxílico se puede usar de manera eficaz en varias aplicaciones, por ejemplo, en productos de perfumería y productos cosméticos, materiales sanitarios y para la salud, productos de conveniencia, fibras, productos de fibras, prendas de vestir, alimentos, productos parafarmacéuticos y suministros de medicamentos. El compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) también se puede usar de manera eficaz como una materia prima (incluyendo los intermedios en síntesis orgánica), aprovechando la voluminosa estructura de anillo, rigidez, transparencia óptica, Tv alta y lubricidad (liposolubilidad) del 2,4-dimetil-biciclo[2.2.]octano, por ejemplo, para medicamentos, productos químicos agrícolas, resinas funcionales y materiales ópticos funcionales y materiales funcionales electrónicos, tales como cristales líquidos y



agentes protectores.

[Composición de fragancia ]

5 La composición de fragancia del presente modo de realización incluye el compuesto de éster de ácido carboxílico novedoso representado por la fórmula general (1). La composición de fragancia del presente modo de realización puede incluir cualquier otro componente siempre que la composición de fragancia incluya el compuesto de éster de ácido carboxílico novedoso representado por la fórmula general (1). Por ejemplo, la composición de fragancia del presente modo de realización puede incluir, como otro componente, un componente de fragancia (componente que confiere fragancia) distinto del compuesto de éster de ácido carboxílico novedoso representado por la fórmula general (1).

15 Según lo anterior, se conocen otros componentes de fragancia, por ejemplo, aldehídos, fenoles, alcoholes, éteres, ésteres, hidrocarburos, cetonas, lactonas, almizcles, fragancias que presentan un esqueleto de terpeno, fragancias naturales, aceites esenciales naturales, extractos vegetales y fragancias animales; por ejemplo, se describen diversos componentes de fragancia en Koryo Kagaku Soran (Fragrance Chemistry Comprehensive Bibliography) 1, 2, 3, (de Osamu Okuda, publicado por Hirokawa Shoten), Gosei Koryo (Synthetic Fragrance) (de Genichi Indoh, publicado por Kagaku Kogyo Nippo (The Chemical Daily) Co., Ltd.), y el "Boletín Oficial de la Oficina de Patentes, Colección de técnicas anteriores bien conocidas, Parte III, Perfumes, págs. 26-103, publicado el 15 de junio de 2001".

25 Los ejemplos específicos de tales componentes de fragancia incluyen, sin estar particularmente limitados a: tensioactivos, tales como polioxietileno lauril éter sulfato; disolventes, tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, etilenglicol, propilenglicol, miristato de metilo y citrato de trietilo; hidrocarburos, tales como limoneno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, terpineno, cedreno, longifoleno y valenceno; alcoholes, tales como linalool, citronelol, geraniol, nerol, terpineol, dihidromircenol, etilinalool, farnesol, nerolidol, cis-3-hexenol, cedrol, mentol, borneol,  $\beta$ -feniletanol, alcohol bencílico, fenilhexanol, 2,2,6-trimetilciclohexil-3-hexanol, 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol, 4-isopropilciclohexanometanol, 4-metil-2-(2-metilpropil) tetrahidro-2H-piran-4-ol, 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol, 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol, isocanfilciclohexanol, 3,7-dimetil-7-metoxioctan-2-ol; fenoles tales como eugenol, timol y vainillina; ésteres, tales como formiato de linalilo, formiato de citronelilo, formiato de geraniol, acetato de n-hexilo, acetato de cis-3-hexenilo, acetato de linalilo, acetato de citronelilo, acetato de geraniol, acetato de nerilo, acetato de terpinilo, acetato de nopilo, acetato de bornilo, acetato de isobornilo, acetato de o-t-butilciclohexilo, acetato de p-t-butilciclohexilo, acetato de triciclodecenilo, acetato de bencilo, acetato de estiralilo, acetato de cinamilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de 3-pentiltetrahidropiran-4-ilo, propionato de citronelilo, propionato de triciclodecenilo, propionato de alilciclohexilo, 2-ciclohexilpropionato de etilo, propionato de bencilo, butirato de citronelilo, n-butilato de dimetilbencilcarbinilo, isobutirato de triciclodecenilo, 2-nonenoato de metilo, benzoato de metilo, benzoato de bencilo, cinamato de metilo, salicilato de metilo, salicilato de n-hexilo, salicilato de cis-3-hexenilo, tigolato de geraniol, tigolato de cis-3-hexenilo, jasmonato de metilo, dihidrojasmonato de metilo, benzoato de metil-2,4-dihidroxi-3,6-dimetilo, glicidato de etilmetilfenilo, antranilato de metilo, fruitato; aldehídos, tales como n-octanal, n-decanal, n-dodecanal, 2-metilundecanal, 10-undecenal, citronelal, citral, hidroxicitronelal, dimetiltetrahidrobenzaldehído, 4(3)-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, 2-ciclohexilpropanal, aldehído p-t-butil- $\alpha$ -metilhidrocinnámico, aldehído p-isopropil- $\alpha$ -metilhidrocinnámico, aldehído p-etil- $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilhidrocinnámico, aldehído  $\alpha$ -amilcinnámico, aldehído  $\alpha$ -hexilcinnámico, piperonal, aldehído  $\alpha$ -metil-3,4-metilenodioxihidrocinnámico; cetonas, tales como metilheptanona, 4-metileno-3,5,6,6-tetrametil-2-heptanona, amilciclopentanona, 3-metil-2-(cis-2-penten-1-il)-2-ciclopenten-1-ona, metilciclopentenona, rosa-cetona,  $\gamma$ -metilionona,  $\alpha$ -ionona, carvona, mentona, alcanfor, nootkatona, bencilacetona, anisilacetona, metil- $\beta$ -naftilcetona, 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona, maltol, 7-acetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,1,6,7-tetrametilnafataleno, muscona, civetona, ciclopentadecanona y ciclohexadecanona; acetales y cetales, tales como acetaldehído etilfenilpropilacetal, citral dietilacetal, fenilacetaldehído glicerolacetal, etilene-glicolcetales de etilacetoacetato; éteres, tales como anetol, éter metil- $\beta$ -naftílico, éter etil- $\beta$ -naftílico, óxido de limoneno, óxido de rosa, 1,8-cineol, y dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametilnafto[2,1-b]furano racémico u ópticamente activo; nitrilos, tales como citronelilnitrilo; lactonas, tales como  $\gamma$ -nonalactona,  $\gamma$ -undecalactona,  $\sigma$ -decalactona,  $\gamma$ -jasmolactona, cumarina, ciclopentadecanolido, ciclohexadecanolido, ambretólido, brasilato de etileno y 11-oxahexadecanolido; aceites esenciales naturales y extractos naturales de naranja, limón, bergamota, mandarina, menta, hierbabuena, lavanda, manzanilla, romero, eucalipto, salvia, albahaca, rosa, geranio, jazmín, flor de cananga, anís, clavo, jengibre, nuez moscada, cardamomo, cedro, ciprés hinoki, vetiver, aceite y ládano. Cada uno de estos se puede usar solo o en combinación de dos o más de los mismos.

60 La composición de fragancia del presente modo de realización puede incluir, si fuera necesario, además de estos componentes de fragancia, diversos aditivos (que no funcionan como componentes de fragancia) usados, por ejemplo, en productos de perfumería y productos cosméticos, materiales sanitarios y para la salud, productos de conveniencia, fibras, productos de fibras, prendas de vestir, alimentos, productos parafarmacéuticos y suministros de medicamentos. Los ejemplos específicos de los diversos aditivos incluyen, sin estar particularmente limitados a: disolventes, medios de dispersión, partículas finas (polvo), grasas y aceites líquidos y aceites sólidos, ceras, 65 componentes solubles en aceite, siliconas, hidrocarburos, ácidos grasos superiores, alcoholes superiores, alcoholes inferiores, alcoholes polihídricos, ésteres, glicoles, éteres de alcohol, sacáridos, aminoácidos, aminas orgánicas,

emulsiones poliméricas, ajustadores de pH, nutrientes para la piel, vitaminas, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos no iónicos, absorbentes de ultravioleta, agentes gelificantes de aceite, hidratantes, componentes acuosos, propulsores, antioxidantes, coadyuvantes de antioxidantes, ingredientes cosméticos, conservantes, polímeros solubles en agua, agua, ingredientes de formación de película, agentes antidecoloración, retenedores de fragancia, espesantes, agentes antiespumantes, desinfectantes, desodorantes, tintes, pigmentos, agentes nacarantes, agentes quelantes y agentes gelificantes. Cada uno de estos se puede usar solo o en combinación de dos o más de los mismos.

La composición de fragancia del presente modo de realización se puede usar en cualquier forma, de acuerdo con las propiedades del componente aceptor de fragancia y los diversos aditivos mezclados, si fuera necesario, y la forma de uso de los mismos no está particularmente limitada. La composición de fragancia del presente modo de realización se puede usar en formas similar a líquida, similar a gel, similar a semisólida, similar a gelatina, similar a sólida, similar a polvo, similar a vapor, similar a aerosol, similar a emulsión y similar a suspensión. La composición de fragancia del presente modo de realización también se puede usar en las formas pulverizadas sobre, aplicadas a, absorbidas sobre, mezcladas con, dispersadas en, emulsionadas en, amasadas con, soportadas sobre, penetradas en o impregnadas en materiales de base, tales como hilos, productos tejidos no tejidos, tela no tejida, fibras orgánicas e inorgánicas, tales como papeles, resinas, materiales para prendas de vestir y prendas de vestir. Además, la composición de fragancia del presente modo de realización se puede conferir a componentes aceptores de fragancia usando, por ejemplo, microcápsulas. El compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) y la composición de fragancia del presente modo de realización permiten que la fragancia de los mismos se pulverice o difunda mediante el uso de un difusor.

El contenido del compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) en la composición de fragancia del presente modo de realización se puede fijar apropiadamente, sin estar particularmente limitado, de acuerdo con, por ejemplo, el tipo e intensidad pretendidos del aroma, el tipo y la cantidad del otro componente de fragancia usado en combinación, la perdurabilidad del aroma pretendido y la forma de uso; sin embargo, el contenido del anterior compuesto de éster de ácido carboxílico es preferentemente de un 0,01 a un 90 % en masa y más preferentemente de un 0,1 a un 50 % en masa en relación con la cantidad total de la composición de fragancia.

[Aplicaciones]

El compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1), a diferencia del fruitato conocido hasta el momento, que presenta un único aroma afrutado, o el acetato de geranilo conocido hasta el momento, que presenta un aroma similar a rosa, presenta un aroma novedoso intensamente provisto tanto de un aroma afrutado como de una sensación especiada floral similar a rosa que evoca a damascona y es relativamente excelente en la perdurabilidad del aroma en comparación con otros ésteres o acetato de geranilo conocidos hasta el momento; por consiguiente, el anterior compuesto de éster de ácido carboxílico se puede usar ampliamente solo como el componente de fragancia (componente que confiere fragancia) o un material para una fragancia de compuesto, en diversos productos, tales como productos de perfumería y productos cosméticos, materiales sanitarios y para la salud, productos de conveniencia, fibras, productos de fibras, prendas de vestir, alimentos, productos parafarmacéuticos y suministros de medicamentos, y también se puede usar para mejorar el aroma de un objeto con el que se mezcla la fragancia.

Los ejemplos específicos de los diversos productos incluyen productos de fragancia, productos básicos de cuidado de la piel, productos cosméticos de maquillaje, productos de cosmética y para el cuidado del cabello, productos cosméticos para el cabello, productos cosméticos para el cuidado de la piel, productos cosméticos para tratar quemaduras solares, productos cosméticos medicinales, jabones, limpiadores corporales, aditivos para el agua de baño, detergentes, suavizante, blanqueante, detergentes desinfectantes, detergentes desodorantes, agentes para el cuidado de muebles, diversos agentes de limpieza, limpiadores de vidrio, limpiadores de muebles, limpiadores de suelos, desinfectantes, insecticidas, blanqueantes, aerosoles, desodorantes, agentes aromáticos, agentes aromáticos desodorantes, repelentes de y otros productos variados.

Más específicamente, los ejemplos de los diversos productos incluyen: perfumante, perfume, agua de perfume, agua de baño, colonias, fragancia en polvo, perfumante sólido, champú, acondicionadores, aclarador, champú dos en uno, tónico capilar, cremas capilares, brillantina, loción de fijación, gomina, mascarilla sólida para el cabello, aceite para el cabello, espuma para el cabello, gel para el cabello, cera para el cabello, líquido para el cabello, laca para el cabello, coloración para el cabello, revitalizante del cabello, regenerador para el crecimiento del cabello, tinte para el cabello, loción, loción hidratante, loción corporal, polvos corporales, jabón corporal, jabón de manos, crema de manos, crema corporal, aceite aromatizada, suero, crema, loción hidratante, revitalizante, base de maquillaje, polvos faciales, barra de labios, espuma limpiadora, crema limpiadora, desmaquillante, revitalizante, crema evanescente, crema limpiadora, crema fría, crema de masaje, papel secante de aceite, base de maquillaje, sombra de ojos, delineador de ojos, rímel, barra de labios, base para maquillaje, polvos, polvos compactos faciales, polvos de talco, crema labial, colorete, lápiz de cejas, parches para el contorno de ojos, esmalte de uñas, quitaesmaltes, jabón de tocador, jabón de baño, jabón perfumado, jabón transparente, jabón sintético, jabón líquido, sales de baño, pastilla para el baño, líquido para el baño, espuma de baño, aceite de baño, cápsula de baño, baño de leche, gelatina de baño, bombas de baño, antitranspirantes, crema labial, espuma de afeitado, loción para después del afeitado, gel de afeitado, loción

para el crecimiento del cabello, loción para ondas permanentes, jabón medicinal, champú medicinal, productos cosméticos medicinales para la piel, detergente para lavavajillas, detergente para cocinas, detergente para la vajilla, detergente para lavar ropa, detergente de uso industrial para prendas de vestir, detergente para prendas de vestir delicadas, detergente líquido, detergente compacto, jabón en polvo, suavizantes, agente para el cuidado de muebles, detergentes desinfectantes, detergentes desodorantes, detergente para el drenaje de tuberías, blanqueante de tipo oxidación, blanqueante de tipo reducción, blanqueante óptico, aerosoles, desodorante en forma de sólido/gel/líquido, aromático en forma de sólido/gel/líquido, desodorante aromático en forma de sólido/gel/líquido, limpiador de vidrio, limpiador de muebles, limpiador de cuero, limpiador de suelos, limpiahogar, detergente para fibras, detergente para cuero, detergente para el inodoro, detergente para el baño, limpiador de vidrio, agente eliminador de hongos, agente para el cuidado de muebles, limpiador de vidrio, limpiador de muebles, limpiador de suelos, desinfectante, insecticida, pasta de dientes, enjuague bucal, aditivo para el agua de baño, antitranspirante, crema bronceadora, solución permanente, depilatorio, bálsamo, cataplasma, pomada, parche, tónico para el crecimiento del cabello, enjuague bucal, papel higiénico, pañuelo de papel, papel con fragancia, fragancia para habitaciones, vela aromática y aceite aromatizada.

La cantidad usada de cada uno de estos diversos productos se puede fijar apropiadamente, sin estar particularmente limitada, de acuerdo con el tipo de aroma objetivo y la intensidad objetivo del aroma, el tipo y la cantidad de otro componente de fragancia usado en combinación, la perdurabilidad del aroma pretendido, la forma de uso y el entono de uso; sin embargo, la cantidad usada de cada uno de estos diversos productos es preferentemente de un 0,001 a un 50 % en masa y más preferentemente de un 0,01 a un 20 % en masa, en términos del compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1).

### Ejemplos

A continuación en el presente documento, se describe en más detalle la presente invención con referencia a los ejemplos, pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos. Se ha de advertir que a continuación en el presente documento el término "partes" quiere decir "partes en masa", a menos que se especifique lo contrario.

A continuación en el presente documento, se describen los procedimientos de medida en los ejemplos.

<Condiciones de análisis de cromatografía de gases>

Se realizó la cromatografía de gases usando el cromatógrafo de gases GC-17A fabricado por Shimadzu Corp. y la columna capilar ULBON HR-1 (0,32 mm(Φ) x 25 m x 0,50 μm) fabricada por Shinwa Chemical Industries Ltd. Las condiciones de incremento de temperatura fueron tales que la temperatura se incrementó desde 100 °C a 300 °C a una velocidad de incremento de temperatura de 5 °C/min.

Detector: FID (temperatura de detector: 310 °C)

Columna: columna capilar HR-1

Temperatura de columna: 100 °C (velocidad de incremento de temperatura: 5 °C/min)

Gas portador: N<sub>2</sub> (caudal: 1,8 ml/min)

Temperatura de inyección de muestra: 310 °C

Cantidad inyección de muestra: 0,2 μl, temperatura de entrada de inyección: 310 °C

Tiempo de retención: 0 min

<Rendimiento y proporción de isómeros del compuesto de éster de ácido carboxílico>

En base al análisis de cromatografía de gases, se determinaron las proporciones del área (% de CG) del compuesto representado por la fórmula (4), un producto objetivo, y un isómero del mismo como un subproducto (el isómero no se incluye en el compuesto representado por la fórmula (4)). A continuación en el presente documento, la mezcla compuesta por el compuesto representado por la fórmula (4) y el isómero del mismo también se denomina "el compuesto de éster de ácido carboxílico que contiene isómeros".

Posteriormente, en base a un procedimiento de patrón interno, se determinaron respectivamente el rendimiento del compuesto representado por la fórmula (4) y el rendimiento del compuesto de éster de ácido carboxílico que contiene isómeros, y, a continuación, se determinaron respectivamente el rendimiento del compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula (4) y la proporción de isómeros en base a las siguientes fórmulas.

(Rendimiento)

Rendimiento (% en mol) del compuesto de éster de ácido carboxílico que contiene isómeros =  $100 \times (\text{masa adquirida total de compuesto de éster de ácido carboxílico que contiene isómero}/210,3)/(\text{masa introducida de compuesto representado por la fórmula (2)}/136,2)$  Rendimiento (% en mol) de compuesto representado por la fórmula (4) =  $100 \times (\text{masa adquirida de compuesto representado por la fórmula (4)}/210,3)/(\text{masa introducida de compuesto representado por la fórmula (2)}/136,2)$

(Proporción de isómeros)

Proporción de isómeros (%) =  $100 \times \text{proporción del área (\% de CG) del compuesto representado por la fórmula (4)}/\text{proporción del área (\% de CG) del compuesto de éster de ácido carboxílico que contiene isómeros}$

<CG-EM>

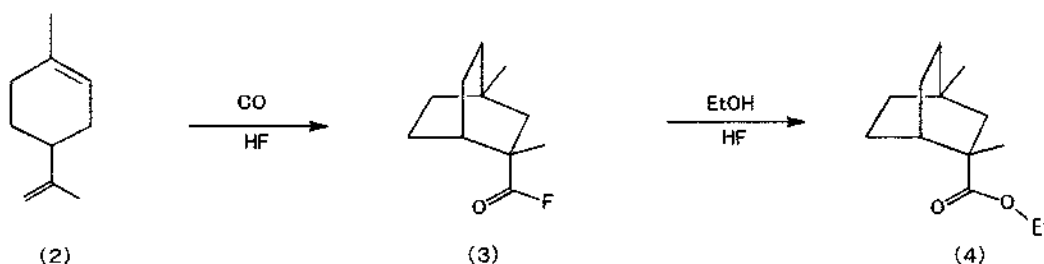
La CG-EM se realizó usando el espectrómetro de CG-EM POLARIS Q fabricado por Thermo ELECTRON Corp.

<Análisis del espectro de RMN de  $^1\text{H}$ >

Se midieron los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  mediante el uso del espectrómetro de RMN de  $^1\text{H}$  EX-270 BRUKER AVANCEII 600 fabricado por JEOL Ltd. (Sustancia patrón interno: tetrametilsilano (TMS)).

<Ejemplo 1> Procedimiento para sintetizar un compuesto novedoso, éster etílico de ácido 2,4-dimetilbicyclo[2.2.2]octano-2-carboxílico

[Fórmula 11]



Se realizó un experimento usando una autoclave de acero inoxidable que presentaba un volumen interno de 500 ml, que estaba equipada con un agitador de tipo accionado por imán, tres boquillas de entrada en la parte superior de la misma y una boquilla de extracción en la parte inferior de la misma, y que podía regular la temperatura interna con ayuda de una camisa.

En primer lugar, se reemplazó el aire en el interior de la autoclave por monóxido de carbono, a continuación, se introdujo 160 g (8,0 mol) de fluoruro de hidrógeno anhidro en el interior de la autoclave, se fijó la temperatura del líquido a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , y, a continuación, se presurizó la parte interior de la autoclave a 2,0 MPa con monóxido de carbono.

Sucesivamente, mientras que la temperatura en el interior de la autoclave se mantuvo a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  y la presión en el interior de la autoclave se mantuvo a 2,0 MPa, se introdujo una solución mezclada compuesta por 72,6 g (0,53 mol) de 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno, 48,4 g de heptano y 6,1 g (0,13 mol) de etanol se desde la parte superior de la autoclave; después de la finalización de introducción de las materias primas, se matuvo la agitación de la mezcla de reacción durante 1 hora hasta que ya no se encontró absorción de monóxido de carbono (la etapa de reacción de carbonilación).

Entonces, siguiendo a la reacción carbonilación, en la condición de 2,0 MPa, la temperatura en el interior dentro de la autoclave disminuyó; mientras se mantuvo la temperatura en el interior de la autoclave en  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , se introdujo 30,7 g (0,67 mol) de etanol desde la parte superior de la autoclave; después de la finalización de la introducción de la materia prima, la mezcla de reacción se agitó de manera continua durante 1 hora (la etapa de reacción de esterificación).

Posteriormente, se extrajo en agua helada el producto de reacción desde la parte inferior de la autoclave, se permitió que la fase oleosa y la fase acuosa se separan, a continuación, se recogió la fase oleosa, se lavó dos veces la fase oleosa con 100 ml de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 2 % en masa y dos veces con 100 ml de agua destilada, y, además, la fase oleosa se deshidrató con 10 g de sulfato de sodio anhidro. Se tomó una muestra de la solución obtenida finalmente, y usando la muestra, se realizó un análisis de cromatografía de gases en base a un procedimiento de patrón interno.

Por consiguiente, se encontró que el rendimiento del compuesto de éster de ácido carboxílico que contiene isómeros fue de un 33,2 % en mol (con referencia al 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno), y el rendimiento del compuesto representado por la fórmula (4), identificado por el análisis de CG-EM y análisis del espectro de RMN de <sup>1</sup>H descritos a continuación, en concreto, se encontró que el éster etílico de ácido 2,4-dimetil-biciclo[2.2.2]octano-2-carboxílico fue de un 17,8 % en mol (con referencia al 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno). Se encontró que la proporción de isómeros fue de un 53,6 %.

Después que retirar la sustancia de bajo punto de ebullición de la solución obtenida con un evaporador, se rectificó la solución obtenida (temperatura de destilación: 164 °C, grado de vacío: 60 torr (7999,34 Pa)) con una columna de rectificación que presentaba un número de platos teóricos de 20, y, en consecuencia, se obtuvo una fracción de destilación principal de un 53,3 % de CG en términos de análisis de cromatografía de gases en una cantidad de 33,4 g (rendimiento de destilación: 90,0 % en mol).

La solución rectificada se separó adicionalmente con una columna de rectificación que presentaba un número de platos teóricos de 50 para aislar el producto principal. Se ha verificado la fracción obtenida como sigue:

- (1) la fracción obtenida, a diferencia del fruitato conocido hasta el momento, que presenta un único aroma afrutado, o el acetato de geranilo conocido hasta el momento, que presenta un aroma similar a rosa, presenta un aroma novedoso intenso provisto tanto de un aroma afrutado como de una sensación especiada floral similar a rosa que evoca a damascona: y
- (2) la fracción obtenida es relativamente excelente en la perdurabilidad del aroma en comparación con otros ésteres o acetato de geranilo conocidos hasta el momento

El producto objetivo se analizó con un CG-EM, y, en consecuencia, se encontró que el peso molecular del producto objetivo fue de 210,3.

Se encontró que los valores de desplazamiento químico ( $\delta$  ppm, con referencia a TMS) de la RMN de <sup>1</sup>H en un disolvente de cloroformo fueron: 1,16 (s, 3H), 1,24 (m, 2H), 1,27 (m, 2H), 1,30 (t, 3H), 1,34 (s, 3H), 1,49 (m, 2H), 1,52 (m, 2H), 1,54 (s, 1H), 1,79 (s, 1H), 2,05 (m, 1H) y 4,12 (m, 2H).

A partir de los resultados descritos anteriormente, se identificó la fracción obtenida como éster etílico de ácido 2,4-dimetil-biciclo[2.2.2]octano-2-carboxílico representado por la fórmula (4).

#### <Ejemplo 2>

La etapa de reacción de carbonilación, la etapa de reacción de esterificación y el tratamiento de la solución del producto de reacción se realizaron de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque la etapa de reacción de carbonilación se realizó a -25 °C.

Se analizó la solución obtenida con cromatografía de gases, y, en consecuencia, se encontró que el rendimiento del compuesto de éster de ácido carboxílico que contiene isómeros fue de un 36,9 % en mol (con referencia al 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno), y se encontró que el rendimiento del compuesto representado por la fórmula (4) fue de un 17,8 % en mol (con referencia al 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno). Se encontró que la proporción de isómeros fue de un 48,2%.

#### <Ejemplo 3>

La etapa de reacción de carbonilación, la etapa de reacción de esterificación y el tratamiento de la solución del producto de reacción se realizaron de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque la etapa de reacción de carbonilación se realizó en condiciones presurizadas, en concreto, en 1,5 MPa de monóxido de carbono.

Se analizó la solución obtenida con cromatografía de gases, y, en consecuencia, se encontró que el rendimiento del compuesto de éster de ácido carboxílico que contiene isómeros fue de un 36,3 % en mol (con referencia al 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno), y se encontró que el rendimiento del compuesto representado por la fórmula (4) fue de un 17,4 % en mol (con referencia al 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno). Se encontró que la proporción de isómeros fue de un 47,9%.

#### <Ejemplo 4 > Composición de fragancia de tipo albaricoque

En primer lugar, se preparó la composición de fragancia (sustancia de control) que presenta la composición mostrada en la tabla 1. Entonces, se añadieron a 90 partes en masa de la sustancia de control, 10 partes en masa de éster etílico de ácido 2,4-dimetil-biciclo[2.2.2]octano-2-carboxílico representado por la fórmula (4), obtenido en el ejemplo 1, para preparar la composición de fragancia del ejemplo 4.

Se evaluó la fragancia de la composición de fragancia obtenida del ejemplo 4 por un saborista y se verificó que era una fragancia de tipo albaricoque que presentaba ligereza, un agradable matiz floral y dulzura.

[Tabla 1]

Ingredientes	partes en masa
Aldehído hexilcinámico	25
Linalol	20
Brasilato de etilo	15
$\gamma$ -undecalactona	10
$\gamma$ -decalactona	6
Acetato de bencilo	5
Malonato de dietilo	2
$\beta$ -ionona	2
Acetato de o-terc-butilo	2
Acetato de cis-3-hexenilo	1
Limoneno	1
$\gamma$ -nonalactona	1
Total	90

<Ejemplo 5 > Composición de fragancia de tipo frutal

5

En primer lugar, se preparó la composición de fragancia (sustancia de control) que presenta la composición mostrada en la tabla 2. Entonces, se añadieron a 90 partes en masa de la sustancia de control, 10 partes en masa de éster etílico de ácido 2,4-dimetil-biciclo[2.2.2]octano-2-carboxílico representado por la fórmula (4), obtenido en el ejemplo 1, para preparar la composición de fragancia del ejemplo 5.

10

Se evaluó la fragancia de la composición de fragancia obtenida del ejemplo 5 por un saborista y se verificó que era una fragancia de tipo frutal que evocaba la fresca y exquisita sensación de una manzana.

[Tabla 2]

15

Ingredientes	partes en masa
Acetato de o-terc-butilciclohexilo	30
Brasilato de etileno	14
Heptanoato de alilo	10
Acetato de dimetilbencilcarbinilo	10
$\gamma$ -undecalactona	10
$\alpha$ -ionona	5
Ciclohexilpropionato de alilo	2
Aldehído $\alpha$ -amilcinámico	2
Acetoacetato de etilo	2
Triplal (nombre comercial de IFF)	2

cis-3-hexenol	1
Acetato de cis-3-hexenilo	1
Limoneno	1
Total	90

#### Aplicabilidad industrial

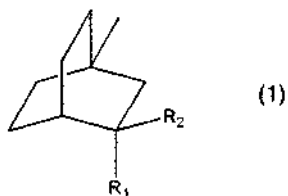
5 Como se describe anteriormente, el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) de la presente invención presenta un intenso aroma provisto tanto de un aroma afrutado como de una sensación especiada floral similar a rosa que evoca a damascona y, adicionalmente, también es comparativamente excelente en la perdurabilidad del aroma; por ende, el compuesto de éster de ácido carboxílico se puede usar ampliamente y de manera eficaz como un componente que confiere fragancia o un material para una fragancia de compuesto en un extenso intervalo de campos, y se puede usar particularmente de manera eficaz en aplicaciones, por ejemplo, en 10 productos de perfumería y productos cosméticos, materiales sanitarios y para la salud, productos de conveniencia, fibras, productos de fibras, prendas de vestir, alimentos, productos parafarmacéuticos y suministros de medicamentos. El compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) de la presente invención presenta características, tales como voluminosa estructura de anillo, rigidez, transparencia óptica, T<sub>v</sub> alta y lubricidad (liposolubilidad) debido al 2,4-dimetil-biciclo[2.2.2]octano, y se puede usar ampliamente y de manera 15 eficaz como una materia prima (incluyendo los intermedios en síntesis orgánica), por ejemplo, para medicamentos, productos químicos agrícolas, fragancias, resinas funcionales y materiales ópticos funcionales y materiales electrónicos funcionales.

20 La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente japonesa (solicitud de patente n.º 2011-067952) presentada el 25 de marzo de 2011.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1).

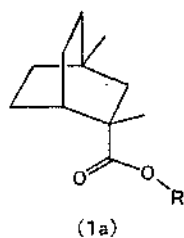
5 [Fórmula 1]



10 (En la fórmula, uno de  $R_1$  y  $R_2$  es un grupo metilo y el otro de  $R_1$  y  $R_2$  es  $-COOR$ , y R es un grupo alquilo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono).

2. El compuesto de éster de ácido carboxílico de acuerdo con la reivindicación 1, representado por la fórmula general (1a).

15 [Fórmula 2]

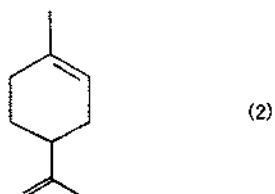


(En la fórmula, R es un grupo alquilo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono).

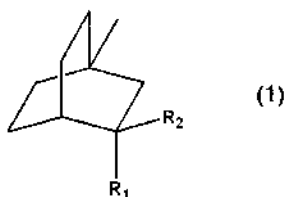
20 3. Una composición de fragancia que comprende el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1).

25 4. Un procedimiento para producir el compuesto de éster de ácido carboxílico representado por la fórmula general (1) al permitir que, en presencia de fluoruro de hidrógeno, el 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representado por la fórmula (2) reaccione con monóxido de carbono y un alcohol monovalente que presenta de 1 a 4 átomos de carbono.

[Fórmula 3]



30 [Fórmula 4]



(En la fórmula, uno de  $R_1$  y  $R_2$  es un grupo metilo y el otro de  $R_1$  y  $R_2$  es  $-COOR$ , y R es un grupo alquilo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono).