(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 570 827**

(51) Int. Cl.:

C07C 31/135 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)
C07C 29/147 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2011 E 11852350 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2660232**

(54) Título: **Nuevo alcohol alicíclico**

(30) Prioridad:

28.12.2010 JP 2010292939

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.05.2016

(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, MITSUHARU;
ATAKA, YOSHIHARU y
FUKUDA, KAZUYUKI

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 570 827 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

Nuevo alcohol alicíclico

La presente invención se refiere a un compuesto de alcohol alicíclico que se puede usar como materia prima para perfumes compuestos, a un método para fabricar los mismos, y a una composición de perfume que contiene dicho compuesto de alcohol alicíclico.

Se sabe que algunos de los compuestos de alcohol alicíclico son útiles para materia prima para perfumes compuestos. Por ejemplo, el documento 1 no de patente describe que Mayol que tiene fragancia verde y de tipo muguet, Mugetanol que tiene fragancia floral ligera de tipo muguet, Pachone que tiene fragancia leñosa del tipo de pachuli y similares son útiles como materia prima para perfumes compuestos.

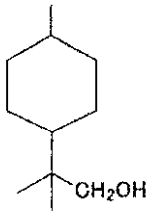
El documento 1 no de patente: “Fundamentals of perfume and fragrance preparation”, edited by Mototaka Nakajima, 1995, páginas 141-144, Sangyo-Tosho Publishing Co., Ltd.

El documento US 3,993,604 A describe compuestos alicíclicos, su uso y un procedimiento para producir los mismos.

El documento JP 2009-149577 A describe un ciclohexilalcanol.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo alcohol alicíclico que tiene fragancia de tipo floral-verde útil para una materia prima para perfumes compuestos, un método para fabricar los mismos y una composición de perfume que contiene dicho compuesto de alcohol alicíclico.

Como resultado de sintetizar varios compuestos y estudiar sus fragancias, los presentes inventores han encontrado que el compuesto de alcohol alicíclico representado por la siguiente fórmula química (1) que es un nuevo compuesto tiene excelente fragancia del tipo floral-verde con una sensación viva y fresca.



(1)

Esto es, la presente invención se refiere a un nuevo compuesto de alcohol alicíclico, a un método para fabricar el mismo y a una composición de perfume que contiene dicho compuesto de alcohol alicíclico, como sigue:

[1] Un compuesto de alcohol alicíclico representado por la fórmula química (1).

[2] Una composición de perfume que contiene un compuesto de alcohol alicíclico representado por la fórmula química (1)

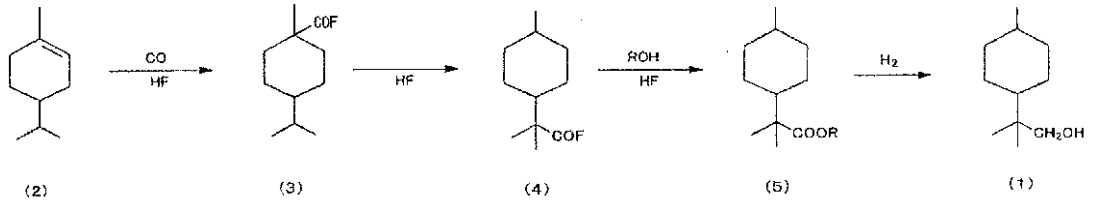
[3] Un método para fabricar un compuesto de alcohol alicíclico representado por la fórmula química (1)

haciendo reaccionar, en presencia de fluoruro de hidrógeno, 4-isopropil-1-metilciclohexeno representado por la fórmula química (2) con monóxido de carbono,

Isomerizando el fluoruro de ácido 4-isopropil-1-metilciclohexanocarboxílico representado por la fórmula química (3) para obtener fluoruro de 2-metil-2-(4-metilciclohexil)propionilo, representado por la fórmula química (4),

haciendo reaccionar dicho fluoruro de 2-metil-2-(4-metilciclohexil)propionilo con alcohol para obtener un compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (5), y

reduciendo el compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (5) para obtener dicho compuesto de alcohol alicíclico representado por la fórmula química (1),



en la que “R” representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono.

El nuevo compuesto de alcohol alicíclico de la presente invención es nuevo en cuanto a que tiene excelente fragancia del tipo floral-verde con una sensación viva y fresca. Debido a sus excelentes propiedades de mantenimiento de la fragancia, es útil como ingrediente de perfumería para una amplia variedad de productos tales como productos de aseo personal, jabones y detergente para la ropa.

Además, el método de fabricación para producir el compuesto de alcohol alicíclico de la presente invención permite producir dicho compuesto de alcohol alicíclico por medio de un procedimiento industrialmente beneficioso.

Nuevo alcohol alicíclico representado por la fórmula química (1):

El nuevo compuesto de alcohol alicíclico de la presente invención está representado por la fórmula química (1). Según la estructura representada por la fórmula química (1), puede existir un isómero cis y un isómero trans dependiendo de la formación de la substitución de la posición 1 y la posición 4 del anillo de ciclohexano. Por lo que respecta a la estructura del nuevo compuesto de alcohol alicíclico de la presente invención, se puede usar un isómero cis o un isómero trans independientemente, o se puede usar una de sus mezclas.

El nuevo compuesto de alcohol alicíclico representado por la anterior fórmula química (1) tiene excelente fragancia del tipo floral-verde con una sensación viva y fresca, y se puede usar, independientemente o en combinación con otros componentes, como un ingrediente de perfume para jabón, champú, enjuague, detergente, cosméticos, productos en aerosol, substancias aromáticas, perfumes, aditivos de baño y similares.

Composición de perfume:

La composición de perfume de la presente invención se puede obtener combinando el nuevo compuesto de alcohol alicíclico representado por la fórmula química (1) con otros componentes de perfume convencionalmente usados y/o perfumes compuestos que tiene la composición deseada. La relación de combinación depende de los tipos de perfumes compuestos, los tipos y la fuerza de la fragancia deseada, o similares. Es preferible combinar el nuevo compuesto de alcohol alicíclico en una cantidad de 0,01 a 90% en masa, más preferentemente en una cantidad de 0,1 a 50% en masa.

Los ejemplos de materiales de fragancia que se pueden combinar con el nuevo compuesto de alcohol alicíclico de la presente invención incluyen aceites esenciales naturales, extractos naturales y perfumes sintéticos de hidrocarburos, alcoholes, fenoles, ésteres, carbonatos, aldehídos, cetonas, acetales, éteres, nitrilos, ácidos carboxílicos, lactonas o similares.

Método para fabricar nuevo alcohol alicíclico:

El método para fabricar el nuevo compuesto de alcohol alicíclico de la presente invención comprende

(a) un procedimiento de hacer reaccionar un compuesto de monoeno representado por la fórmula química (2) con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno (de aquí en adelante, "HF") para obtener fluoruro de ácido representado por la fórmula química (3) (de aquí en adelante, "procedimiento de carbonilación"),

(b) un procedimiento de isomerizar dicho fluoruro de ácido representado por la fórmula química (3) a fluoruro de ácido representado por la fórmula química (4) (de aquí en adelante, "procedimiento de isomerización"),

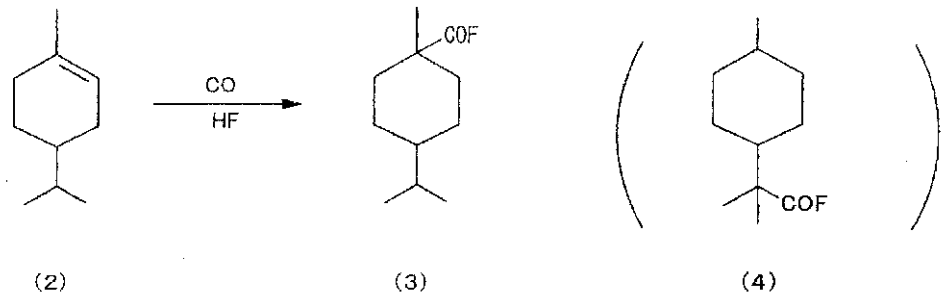
(c) un procedimiento de hacer reaccionar el fluoruro de ácido resultante representado por la fórmula química (4) con alcohol para obtener un compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (5) (de aquí en adelante, "procedimiento de esterificación"), y

(d) un procedimiento de reducir el compuesto de ciclohexanocarbonilo resultante para obtener el compuesto de alcohol alicíclico representado por la fórmula química (1) (de aquí en adelante, "procedimiento de reducción del grupo carbonilo").

<(a) Procedimiento de carbonilación>

La reacción de carbonilación del compuesto de monoeno se lleva a cabo en presencia de HF bajo presión de monóxido de carbono. Por ello, el compuesto de carbonilo alicíclico representado por la fórmula química (3) se

obtiene junto con varios subproductos que incluyen otros isómeros.



[Compuesto de monoeno]

El compuesto de monoeno representado por la fórmula química (2) se puede sintetizar por hidrogenación parcial de un compuesto de dieno correspondiente en presencia de un catalizador de hidrogenación.

El compuesto de monoeno sintetizado de este modo se puede usar después de retirar el catalizador por filtración o similares, y/o purificar por destilación o similares. Usualmente, el compuesto de monoeno sintetizado de este modo se somete a reacción de carbonilación directamente sólo después de retirar el catalizador sin retirar los disolventes usados en el procedimiento de reacción del compuesto de monoeno o retirar los subproductos de reacción que están totalmente hidrogenados.

[Síntesis del compuesto de monoeno]

Como compuestos de dieno que se pueden usar para sintetizar el compuesto de monoeno (de aquí en adelante, meramente "compuesto de dieno"), se puede usar preferentemente un compuesto hidrocarbonado que tiene una estructura de anillo de seis miembros, que tienen solo un grupo metilo y un grupo isopropilo en posición 1 y posición 4, respectivamente, del anillo de seis miembros y que tiene dos dobles enlaces dentro de una molécula.

Los ejemplos de los compuestos de dieno incluyen hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos terpénicos. Sus ejemplos preferibles incluyen limoneno, α-terpineno, β-terpineno, γ-terpineno, isolimoneno, α-felandreno, β-felandreno, mesógenos, terpinoleno y dipenteno. Sus ejemplos más preferibles incluyen limoneno, α-terpineno, γ-terpineno, α-felandreno, terpinoleno y dipenteno. Los más preferibles de sus ejemplos incluyen limoneno en cuanto a disponibilidad.

El limoneno está contenido en gran cantidad en los aceites esenciales naturales obtenidos a partir de cáscaras de naranja, limón y pomelo, y se produce fácilmente con el 98% de pureza por destilación de vapor. Además, el limoneno está disponible a bajo coste ya que se produce industrialmente para varios otros usos.

Los catalizadores de hidrogenación para el compuesto de dieno no están particularmente limitados con tal de que se usen comúnmente para la hidrogenación de enlaces insaturados. Es preferible usar un catalizador que contiene por lo menos uno seleccionado de metales que pertenecen a los grupos 8-11 de la tabla periódica.

Más específicamente, es preferible usar un catalizador que contiene por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro.

El catalizador de hidrogenación puede ser un catalizador sólido o un catalizador homogéneo. Es preferible usar un catalizador sólido en cuanto a separabilidad del reactante.

Los ejemplos de los catalizadores sólidos incluyen un catalizador metálico de tipo no soportado y un catalizador metálico soportado. Los ejemplos preferibles del catalizador metálico no soportado incluyen (1) un catalizador Raney tal como níquel Raney, cobalto Raney y cobre Raney y (2) óxidos de platino, paladio, rodio y rutenio y uno de sus catalizadores coloidales.

Los ejemplos de los catalizadores metálicos soportados incluyen un catalizador en el que por lo menos un metal seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro está (están) soportado(s) o mezclado(s) con un vehículo tal como magnesia, zirconia, ceria, tierra de diatomeas, carbono activado, alúmina, sílice, zeolita y titania.

Sus ejemplos preferibles incluyen un catalizador de cobre soportado en el que un catalizador de cobre está soportado sobre un vehículo tal como un catalizador de Cu-Cr (catalizador de Adkins), un catalizador de Cu-Zn y un catalizador de Cu-Fe, un catalizador de platino soportado tal como un catalizador de Pt/C y un catalizador de Pt/alúmina, un catalizador de paladio soportado tal como un catalizador de Pd/C y un catalizador de Pd/alúmina, un catalizador de rutenio soportado tal como un catalizador de Ru/C y un catalizador de Ru/alúmina y un catalizador de rodio soportado tal como un catalizador de Rh/C y un catalizador de Rh/alúmina. Entre ellos, es preferible usar un

catalizador que contiene cobre en cuanto a reactividad y selectividad.

Cuando se usa un catalizador de cobre, su reactividad y selectividad se puede mejorar activando el catalizador en un disolvente tal como heptano a 140-200ºC bajo presión de hidrógeno de 1-3 MPa, antes de someterlo a la reacción de los compuestos de dieno.

La cantidad usada del catalizador de hidrogenación depende del tipo de catalizador. Es apropiado usar el catalizador en una cantidad de 0,001-100% en masa, preferentemente 0,01-30% en masa, más preferentemente 0,1-20% en masa en base a la cantidad del compuesto dieno que es una materia prima.

La presión de hidrógeno puede ser una presión normal o una presión aplicada. La presión está usualmente en el intervalo de 0,1-4,0 MPa, preferentemente 0,1-3,0 MPa, más preferentemente 0,1-2,0 MPa.

La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en un estado libre de disolvente o usando un disolvente. Los ejemplos de los disolventes incluyen agua, ácidos orgánicos tales como ácido fórmico y ácido acético; compuestos aromáticos tales como benceno, o-diclorobenceno, tolueno y xileno; hidrocarburos tales como hexano, heptano y ciclohexano; alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol t-butílico, etilenglicol y dietilenglicol; éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, dimetoxietano y diglima; y sus mezclas.

La cantidad de disolventes a usar para la reacción de hidrogenación está generalmente en el intervalo de 0,1-30 veces en masa, preferentemente 0,2-20 veces en masa en base a la cantidad del compuesto dieno que es una materia prima.

La temperatura de reacción de la reacción de hidrogenación es usualmente de -90ºC a 200ºC, preferentemente de 20ºC a 150ºC, más preferentemente de 20ºC a 100ºC.

La forma de la reacción de hidrogenación no está particularmente limitada, con tal de que la reacción de hidrogenación catalítica se pueda llevar a cabo. Se pueden emplear métodos conocidos normalmente empleados. Sus ejemplos incluyen un reactor de lecho suspendido en el que la reacción de hidrogenación catalítica se lleva a cabo fluidizando un catalizador en un fluido y un reactor de lecho fijo en el que la reacción de hidrogenación catalítica se lleva a cabo alimentando fluido, mientras que un catalizador está empaquetado y fijo.

[Monóxido de carbono]

El monóxido de carbono a usar para el procedimiento de carbonilación de la presente invención puede contener gases inertes tales como nitrógeno y metano. La reacción de carbonilación se lleva a cabo preferentemente bajo una presión parcial de monóxido de carbono de 0,5-5 MPa, más preferentemente 1-3 MPa. Cuando la presión parcial de monóxido de carbono es 0,5 MPa o superior, la reacción de carbonilación puede progresar lo suficiente como para obtener un compuesto de carbonilo alicíclico que es un compuesto objetivo con un alto rendimiento, sin reacciones secundarias que lo acompañen tales como reacción de desproporción y polimerización. La presión parcial de monóxido de carbono es preferentemente 5 MPa o inferior en cuanto a una carga del equipo.

[Fluoruro de hidrógeno]

El HF a usar para el procedimiento de carbonilación se usa en estado sustancialmente anhidro, dado que se usa como disolvente de reacción, como catalizador y como un material auxiliar del procedimiento. El HF se usa normalmente en una cantidad de 4-15 veces en moles, preferentemente 6-10 veces en moles la cantidad del compuesto de monoeno que es una materia prima. Cuando la relación molar de HF es 4 veces en moles o más, la reacción de carbonilación puede progresar eficientemente, las reacciones secundarias tales como la reacción de desproporción y la polimerización pueden ser inhibidas y se puede obtener un compuesto de carbonilo alicíclico que es un compuesto objetivo con un alto rendimiento. La cantidad usada de HF es preferentemente 15 veces en moles o menos, en cuando al bajo coste de materiales y productividad.

[Condiciones de reacción]

La forma de la reacción de carbonilación no está particularmente limitada y se puede emplear cualquier método tal como reacción discontinua, reacción semicontinua y reacción continua.

La temperatura de reacción de la reacción de carbonilación es preferentemente de -50ºC a 30ºC, más preferentemente de -40ºC a 0ºC, lo más preferentemente de -30ºC a -25ºC. Cuando la temperatura de reacción de la reacción de carbonilación es de 30ºC o inferior o en particular -25ºC o inferior, se conseguiría una alta selectividad. Es preferible llevar a cabo la reacción a una temperatura de -50ºC o superior en cuando a la velocidad de reacción.

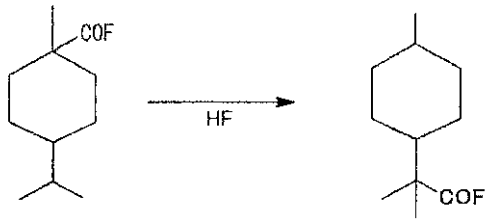
<(b) Procedimiento de isomerización>

Con respecto a la isomerización del fluoruro de ácido representado por la fórmula química (3) al fluoruro de ácido representado por la fórmula química (4), la reacción de isomerización se puede llevar a cabo, después de separar una vez el fluoruro de ácido, de nuevo en presencia de catalizador de HF, o usualmente, la mezcla de reacción obtenida por la reacción de carbonilación se puede someter a la reacción de isomerización directamente sin separar

el fluoruro de ácido.

La reacción de isomerización se lleva a cabo desde la presión normal hasta muy poca presión de monóxido de carbono. La presión parcial de monóxido de carbono en este momento es preferentemente 0,1-2 MPa, más preferentemente 0,1-1 MPa. Cuando la presión parcial de monóxido de carbono es superior a 2 MPa, la reacción de isomerización puede no progresar suficientemente. Cuanto menor es la presión parcial de monóxido de carbono, mejor en cuanto al rendimiento. Cuando la presión parcial de monóxido de carbono es menor que 0,1 MPa, se puede producir la modificación del fluoruro de ácido. Por lo tanto, la presión parcial de monóxido de carbono es preferentemente de 0,1 MPa o más alta.

La temperatura de reacción del procedimiento de isomerización está preferentemente en el intervalo de 0ºC a 50ºC, más preferentemente en el intervalo de 10ºC a 30ºC, a la luz de la velocidad de reacción, la supresión de la degradación del fluoruro de ácido, y la supresión de la isomerización a otros isómeros.

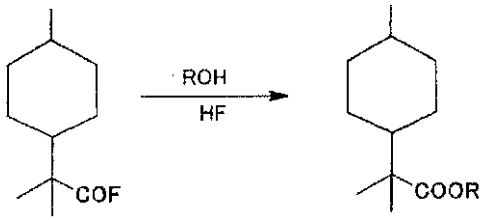


(3) (4)

<(c) Procedimiento de esterificación>

La mezcla de reacción del fluoruro de ácido producido por la reacción de isomerización se hace reaccionar a continuación con alcohol que tiene 1-4 átomos de carbono para producir un compuesto de éster alicíclico. En este momento, es preferible emplear un método en el que se añade una predeterminada cantidad de alcohol a la mezcla de reacción de fluoruro de ácido, en cuanto a corrosividad del aparato de reacción.

La mezcla de reacción del fluoruro de ácido producido por la reacción (I) de isomerización se puede usar como materia prima para el siguiente procedimiento que es un procedimiento de reducción del grupo carbonilo en la forma de fluoruro de ácido después de separar por destilación el exceso de HF y purificar por un método convencional tal como destilación, o (II) se puede someter a hidrólisis para obtener un correspondiente compuesto de ácido carboxílico después de separar por destilación el exceso de HF, y a continuación dicho compuesto de ácido carboxílico se puede usar como materia prima para el siguiente procedimiento que es un procedimiento de reducción del grupo carbonilo después de purificar por un método convencional tal como destilación.



(4) (5)

En la fórmula química anterior, R representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono.

Los ejemplos de alcoholes a usar para el anterior procedimiento de esterificación incluyen metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, alcohol n-butílico, alcohol i-butílico, y alcohol t-butílico. Entre ellos, es preferible usar metanol o etanol en cuanto a reactividad.

Se puede usar alcohol en una cantidad de preferentemente 0,5-2.0 veces en moles, más preferentemente 0,8-1,5 veces en moles la cantidad de compuesto de monoeno que es una materia prima del procedimiento de carbonilación. La relación molar de alcohol de 0,5 veces en moles o más es preferible porque la restante cantidad del fluoruro sin reaccionar es pequeña y se puede inhibir la corrosión del equipo en los siguientes procedimientos. La relación molar de alcohol de 2,0 veces en moles o menos es preferible porque se puede suprimir la reacción de deshidratación entre moléculas de alcohol y se puede inhibir la corrosión del equipo.

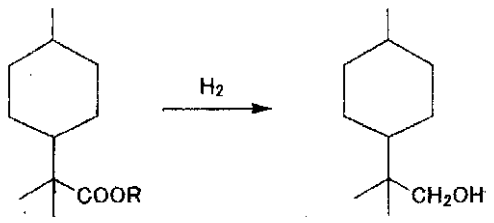
La temperatura de reacción de la reacción entre fluoruro de ácido y alcohol es de -40ºC a 20ºC en cuanto a la

inhibición de la degradación de un compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (5). Cuando la temperatura de reacción es menor de -40ºC, la velocidad de la reacción de esterificación puede volverse baja y puede disminuir el rendimiento. Cuando la temperatura de reacción es mayor de 20ºC, el riesgo de producir agua como subproducto en el sistema de reacción se puede incrementar porque provoca degradación del éster, reacción de deshidratación del alcohol añadido o similares.

El compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (5) obtenido de este modo se purifica por métodos convencionales tales como destilación después de separar HF por destilación.

<(d) Procedimiento de reducción del grupo carbonilo>

La reducción del compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (5) obtenido en el anterior procedimiento de esterificación se puede llevar a cabo por cualquier método convencional para reducir un compuesto de carbonilo de un compuesto de alcohol, que no está particularmente limitado. Por ejemplo, se puede emplear cualquiera de los métodos mostrados en la Fith Series of Experimental Chemistry, Vol. 14 (Maruzen Publishing Co., Ltd.), páginas 11-27, tales como reducción con hidruro, reducción con metal y sales metálicas e hidrogenación catalítica. En cuanto a la eficiencia económica, es preferible la reducción por hidrogenación catalítica.



(5) (1)

Los catalizadores a usar para la hidrogenación catalítica de compuestos de ciclohexanocarbonilo no están particularmente limitados, con tal de que se trate de un catalizador normal usado para hidrogenación de un compuesto de carbonilo. Es preferible usar un catalizador que contiene por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en metales que pertenecen a los grupos 8-11 de la tabla periódica.

Sus ejemplos particulares incluyen un catalizador de hidrogenación catalítica que contiene por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro.

El catalizador de hidrogenación catalítica puede ser un catalizador sólido o un catalizador homogéneo. Es preferible usar un catalizador sólido en cuanto a la separabilidad del reactante.

Los ejemplos de los catalizadores sólidos incluyen un catalizador metálico del tipo no soportado y un catalizador metálico soportado.

Los ejemplos preferibles de catalizadores metálicos del tipo no soportado incluyen (1) un catalizador Raney tal como níquel Raney, cobalto Raney y cobre Raney, y (2) óxidos de platino, paladio, rodio y rutenio y sus catalizadores coloidales.

Los ejemplos de los catalizadores metálicos soportados incluyen un catalizador en el que por lo menos un metal seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro está(n) soportado(s) o mezclado(s) con un vehículo tal como magnesia, zirconia, ceria, tierra de diatomeas, carbono activado, alúmina, sílice, zeolita y titania.

Sus ejemplos preferibles incluyen un catalizador de cobre soportado en el que un catalizador de cobre está soportado sobre un vehículo tal como un catalizador de Cu-Cr (catalizador de Adkins), un catalizador de Cu-Zn y un catalizador de Cu-Fe, un catalizador de platino soportado tal como un catalizador de Pt/C y un catalizador de Pt/alúmina, un catalizador de paladio soportado tal como un catalizador de Pd/C y un catalizador de Pd/alúmina, un catalizador de rutenio soportado tal como un catalizador Ru/C y un catalizador de Ru/alúmina y un catalizador de rodio soportado tal como un catalizador de Rh/C y un catalizador de Rh/alúmina. Entre ellos, es preferible usar un catalizador que contiene por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en níquel y cobre en cuanto a reactividad.

La cantidad usada del catalizador de hidrogenación catalítica depende del tipo de catalizador. Es apropiado usar el catalizador en una cantidad de 1-100% en masa, preferentemente 3-30% en masa en base a la cantidad del compuesto de ciclohexanocarbonilo que es una materia prima.

[Disolvente]

El procedimiento de reducción del grupo carbonilo de la presente invención se puede llevar a cabo en un estado libre de disolvente o usando un disolvente.

Los ejemplos de los disolventes para el procedimiento de reducción del grupo carbonilo de la presente invención incluyen agua, ácidos orgánicos tales como ácido fórmico y ácido acético; compuestos aromáticos tales como benceno, o-diclorobenceno, tolueno y xileno; hidrocarburos tales como hexano, heptano y ciclohexano; alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol t-butílico, etilenglicol y dietilenglicol; éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, dimetoxietano y diglima; y sus mezclas.

Entre ellos, es preferible llevar a cabo el procedimiento en un estado libre de disolvente o usando un disolvente seleccionado de compuestos aromáticos tales como benceno, o-diclorobenceno, tolueno y xileno; hidrocarburos tales como hexano, heptano y ciclohexano; alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol t-butílico, etilenglicol y dietilenglicol; éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, dimetoxietano y diglima; y sus mezclas.

La cantidad de disolventes en el caso de usar disolventes para el procedimiento de reducción del grupo carbonilo de la presente invención está usualmente en el intervalo de 0-30 veces en masa, preferentemente 0-20 veces en masa basado en la cantidad del grupo ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (5) obtenido en el procedimiento de esterificación.

[Condiciones de reacción]

En cuanto a la presión de hidrógeno en el procedimiento de reducción del grupo carbonilo de la presente invención, es preferible llevarlo a cabo a alta presión en cuanto a desplazar el equilibrio de la reacción hacia el lado del alcohol. En consideración al coste de la instalación, la presión de hidrogenación es preferentemente de 1-30 MPa, más preferentemente de 2-20 MPa, lo más preferentemente de 5-10 MPa.

La temperatura de reacción del procedimiento de reducción del grupo carbonilo de la presente invención es preferentemente de 100ºC o más alta, más preferentemente 150ºC o más alta, en cuanto a la obtención de suficiente velocidad de reacción.

Su temperatura de reacción es preferentemente 300ºC o más baja, más preferentemente 280ºC o más baja, lo más preferentemente 250ºC o más baja, en cuanto a la inhibición de la reacción de transesterificación entre un alcohol alicíclico a producir y el compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la general fórmula (5).

La forma del procedimiento de reducción del grupo carbonilo de la presente invención no está particularmente limitada. También en el caso de llevarlo a cabo por hidrogenación catalítica, no está particularmente limitada, con tal de que la reacción de hidrogenación catalítica se pueda llevar a cabo. Se pueden emplear los métodos conocidos normalmente empleados.

Sus ejemplos incluyen un reactor de lecho suspendido en el que la reacción de hidrogenación catalítica se lleva a cabo fluidizando un catalizador en fluido y un reactor de lecho fijo en el que la reacción de hidrogenación catalítica se lleva a cabo alimentando un fluido, mientras que un catalizador está empaquetado y fijo.

Durante la reacción, se producen como subproductos alcoholes que tienen 1-4 átomos de carbono. La reacción se puede llevar a cabo en presencia de estos alcoholes subproducto o se puede llevar a cabo retirándolos continua o intermitentemente durante la reacción.

Después de retirar el catalizador de hidrogenación del compuesto de alcohol alicíclico obtenido de este modo, se lleva a cabo la purificación por métodos comunes tales como la destilación, por lo que se puede obtener un nuevo compuesto de alcohol alicíclico representado por la fórmula (1) con elevada pureza.

La presente invención se describirá con más detalle a continuación, haciendo referencia a los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, que no se pretende que limiten el alcance de la presente invención.

En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos descritos a continuación, si no se especifica lo contrario, "%" representa "% en masa".

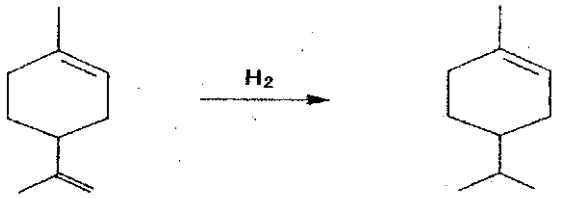
< Análisis de Cromatografía de gases>

Los análisis de un compuesto de monoeno y un compuesto de alcohol alicíclico se llevaron a cabo por cromatografía de gases usando un "GC-17A", nombre comercial, fabricado por Shimadzu Corporation, y "HR-1", nombre comercial, fabricada por Shinwa Chemical Industries Ltd.; 0,32 mm de diámetro x 25 metros, como columna capilar. La temperatura se elevó de 100ºC a 250ºC a una velocidad de 2ºC/min.

El análisis de un compuesto de ciclohexanocarbonilo se llevó a cabo por cromatografía de gases usando un "GC-17A", nombre comercial, fabricado por Shimadzu Corporation, y "DBWAX", nombre comercial, fabricada por J & W;

0,32 mm de diámetro x 30 m x 0.25 µm, como columna capilar. La temperatura se elevó de 100ºC a 250ºC a una velocidad de 5ºC/min.

<Ejemplo de Preparación 1>: Preparación de 4-isopropil-1-metilciclohexeno (de aquí en adelante, "DH-terpineno" por hidrogenación de limoneno:



limoneno 4-isopropil-1-metilciclohexeno

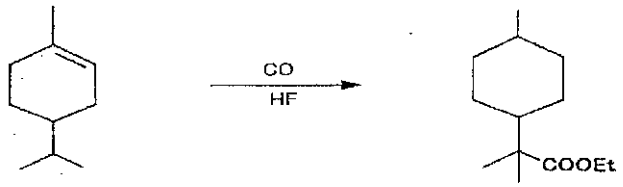
50,0 g catalizador de Cu-Cr, nombre comercial "N-203S", fabricado por JGC Catalysts and Chemicals Ltd., y 500,0 g de heptano, un reactivo de grado especial fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., se cargaron en un autoclave de acero inoxidable de 5 l equipado con un agitador del tipo de NAC drive, tres boquillas de entrada en la parte superior y una boquilla de salida en el fondo que tiene capacidad de regular la temperatura interna por medio de una camisa. La activación se llevó a cabo durante 1 hora a 170ºC bajo presión de hidrógeno de 2 MPa.

Después de enfriar, se cargaron en él 500,0 g de limoneno, fabricado por YASUHARA CHEMICAL CO., LTD y la reacción de hidrogenación se llevó a cabo agitando durante 3 horas a 95ºC bajo presión de hidrógeno de 2 MPa.

La mezcla de reacción obtenida de este modo se filtró a continuación para retirar el catalizador para obtener 957,4 g de una mezcla de reacción que tiene la concentración de 4-isopropil-1-metilciclohexeno de 49,0%, la concentración de 4-isopropil-1-metilciclohexano de 1,4% y la concentración de heptano de 49,6%, en la que el rendimiento fue de 92,5%.

<Ejemplo 1>

Carbonilación, isomerización y esterificación de DH-terpineno para producir 2-metil-2-(4-metilciclohexil)propionato de etilo (de aquí en adelante, "DHT-éster":



4-isopropil-1-metilciclohexeno 2-metil-2-(4-metilciclohexil)propionato de etilo

<Procedimiento de carbonilación>

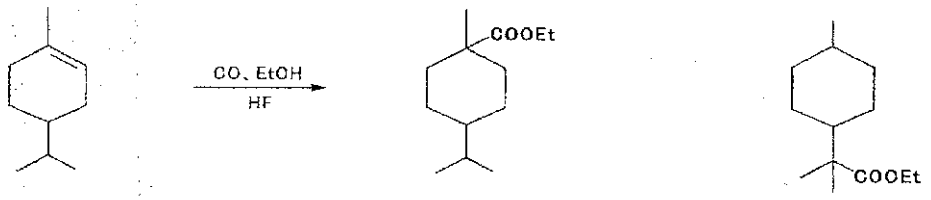
El experimento se llevó a cabo usando un autoclave de acero inoxidable de 500 ml equipado con un agitador del tipo de NAC drive, tres boquillas de entrada en la parte superior y una boquilla de salida en el fondo que tiene capacidad de regular la temperatura interna por medio de una camisa.

En primer lugar, la atmósfera en el autoclave se reemplazó por monóxido de carbono y, a continuación, se introdujeron en él 105 g (5,3 mol) de fluoruro de hidrógeno. Después de la regulación de la temperatura del líquido a -30ºC, la presión se aumentó a 2 MPa con monóxido de carbono.

Manteniendo la temperatura de reacción a -30ºC y la presión de reacción a 2 MPa, 211,3 g de la mezcla de reacción preparada en el Ejemplo de Preparación 1, que tiene la concentración de 4-isopropil-1-metilciclohexeno de 49,0%, la concentración de 4-isopropil-1-metilciclohexano de 1,4% y la concentración de heptano de 49,6% que contiene 0,75

mol de 4-isopropil-1-metilciclohexeno se alimentaron al autoclave a través de la parte superior, y se llevó a cabo la reacción de carbonilación. Después de la terminación de la alimentación, se continuó la agitación durante aproximadamente 10 minutos hasta que no se observó absorción de monóxido de carbono.

Una muestra de la mezcla de reacción obtenida de este modo se tomó en etanol frio y se añadió agua para separarla en una fase aceitosa y fase acuosa. La fase aceitosa se neutralizó y se lavó con agua. La fase aceitosa obtenida de este modo se analizó por cromatografía de gases, y como resultado, se encontró que se obtuvo una mezcla que tiene la relación de isómeros de 93,5% de 4-isopropil-1-metilciclohexanocarboxilato de etilo como el total de un isómero cis y un isómero trans, la relación de isómeros de 2,2% de 2-metil-2-(4-metilciclohexil)propionato de etilo y 4,2% de otros isómeros.



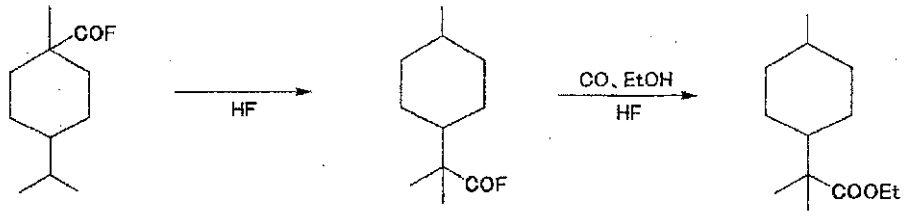
4-isopropil-1-metilciclohexeno | 4-isopropil-1-metil ciclohexanocarboxilato de etilo | 2-metil-2-(4-metilciclohexil) propionato de etilo

<Procedimiento de isomerización y procedimiento de esterificación>

Subsecuentemente, manteniendo la presión de monóxido de carbono a 1 MPa, la temperatura de reacción se elevó a 25ºC y la temperatura se mantuvo a 25ºC durante 24 horas. Después de 24 horas y descendiendo la temperatura de reacción a 0ºC, se alimentaron 51,8g (1,12 mol) de etanol al autoclave a través de la parte superior y se llevó a cabo la reacción de esterificación durante 1 hora con agitación.

La mezcla de reacción se extrajo del fondo del autoclave en agua con hielo, y se separó en una fase aceitosa y una fase acuosa. La fase aceitosa se lavó dos veces con 100 ml de disolución de hidróxido de sodio al 2% y dos veces con 100 ml de agua destilada, y se deshidrató con 10 g de sulfato de sodio anhidro.

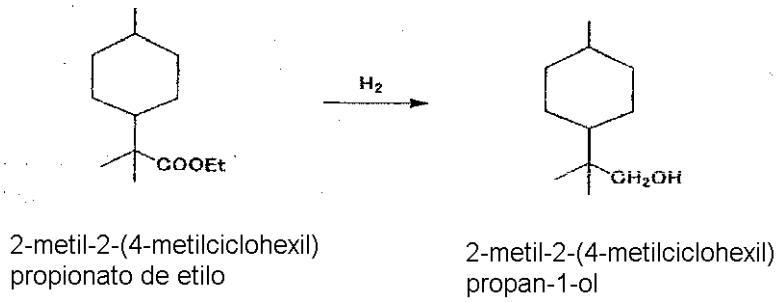
El líquido obtenido de este modo se analizó por cromatografía de gases, y como resultado, se encontró que se obtuvo una mezcla que tiene la relación de isómeros de 52,4% de 4-isopropil-1-metilciclohexanocarboxilato de etilo como el total de un isómero cis y un isómero trans, la relación de isómeros de 40,3% de 2-metil-2-(4-metilciclohexilo)propionato de etilo y 7,2% de otros isómeros.



Fluoruro de ácido 4-isopropil-1-metilciclohexanoico | Fluoruro de ácido 2-metil-2-(4-metilciclohexil) propiónico | 2-metil-2-(4-metilciclohexil)propionato de etilo

Después de retirar los componentes bajo punto de ebullición por medio de un evaporador del líquido obtenido de este modo, se llevó a cabo la rectificación por medio de un rectificador que tiene el número de etapas teóricas de 20 a la temperatura de destilación de 150ºC a un grado de vacío de 60 torr, por lo que se obtuvieron 136,1 g de una mezcla de ésteres que tienen la relación de isómeros de 52,1% de 4-isopropil-1-metilciclohexanocarboxilato de etilo como el total de un isómero cis y un isómero trans, la relación de isómeros de 40,8% de 2-metil-2-(4-metilciclohexilo)propionato de etilo y 7,1% de otros isómeros como una fracción principal de destilado, en la que el rendimiento de 2-metil-2-(4-metilciclohexilo)propionato de etilo era 34,9% en moles basado en 4-isopropil-1-metilciclohexeno.

<Procedimiento de reducción del grupo carbonilo; Producción de DHT-alcohol {2-metil-2-(4-metilciclohexil)propan-1-ol} reduciendo DHT-éster>



5,3 g de catalizador de Cu-Zn soportado sobre alúmina, fabricado por JGC Catalysts and Chemicals Ltd., 105 g de la mezcla de ésteres obtenida en la anteriormente mencionada fracción principal de destilado que contiene 52,1% de 4-isopropil-1-metilciclohexanocarboxilato de etilo, 40,8% de 2-metil-2-(4-metilciclohexil)propionato de etilo y 7,1% de otros isómeros se cargaron en un autoclave de acero inoxidable y la reducción se llevó a cabo por agitación durante 14 horas a 260ºC bajo 10 MPa de presión de hidrógeno mientras fluye hidrógeno gaseoso sin el uso de disolventes.

Después de filtrar la mezcla de reacción para retirar el catalizador, se produjeron 68 g de un producto que era una mezcla que contiene 41,0% de (cis-4-isopropil-1-metilciclohexilo)metanol y 39,0% de 2-metil-2-(4-metilciclohexil)propan-1-ol, en el que el rendimiento de 2-metil-2-(4-metilciclohexilo)propan-1-ol era 77,2% en moles basado en 2-metil-2-(4-metilciclohexilo)propionato de etilo.

Después de retirar los componentes de bajo punto de ebullición por medio de un evaporador de la mezcla obtenida de este modo, se llevó a cabo la rectificación por medio de un rectificador que tiene el número de etapas teóricas de 20 para aislar el producto principal. La fracción del destilado obtenido de este modo tenía 84,3% de pureza y tenía un excelente fragancia del tipo floral-verde con una sensación viva y fresca.

Como resultado del análisis de GC-MS, se encontró que su peso molecular era 170, que era el mismo que el peso molecular del compuesto deseado.

Como resultado del espectro de ^{1}H-NMR medido en un disolvente de cloroformo pesado, los desplazamientos químicos (δ ppm, estándar de TMS) se encontraron a 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 Hz, 3H), y 0,83 (s, 6H), por lo que se identificó como 2-metil-2-(4-metilciclohexil)propan-1-ol representado por la fórmula (1).

<Ejemplo 2> Composición de perfume de tipo floral

10 partes en masa del compuesto de alcohol alicíclico representado por la fórmula química (1) que se obtuvo en el Ejemplo 1 se mezclaron con 90 partes en masa de una composición de perfume tiene la composición mostrada en la Tabla 1, por lo que una composición de perfume de tipo floral caracterizado por un aroma vivo que evoca a muguet.

[Tabla 1]

Perfumes	Partes en masa
Fenilhexanol	30
Alcohol feniletílico	20
Dihidrojasmonato de metilo	10
Etillinalol	8
Aceite de geranio	6
Ciclohexilacetato de o-terc-butilo	5
Acetilcedreno	5
Ciclopentadecanolida	5

Cis-3-hexenol	0,8
Indol	0,2
Total	90

<Ejemplo Comparativo 1>

10 partes en masa de terpineol se mezclaron con 90 partes en masa de la composición de perfume que tiene una composición mostrada en la Tabla 1. La composición resultante tenía un aroma que carece de vivacidad que tiene una impresión de alcanfor.

<Ejemplo Comparativo 2>

10 partes en masa de ciclometilencitronelol, nombre comercial, fabricado por Firmenich, se mezclaron con 90 partes en masa de la composición de perfume que tiene la composición mostrada en la Tabla 1. La composición resultante tenía un aroma en el que se mejoraba un perfume de rosas.

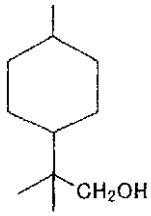
Dado que el compuesto de alcohol alicíclico obtenido en el Ejemplo 1 tenía una sensación verde viva también, puede mejorar más una fragancia de muguet.

El nuevo compuesto de alcohol alicíclico de la presente invención es nuevo en cuanto a que tiene una excelente fragancia del tipo floral-verde con una sensación viva y fresca. Debido a sus excelentes propiedades de mantenimiento de la fragancia, es útil como un ingrediente de perfume para una amplia variedad de productos tales como productos de aseo personal, jabones y detergentes para la ropa.

Además, el método de fabricación para producir el compuesto de alcohol alicíclico de la presente invención permite producir dicho compuesto de alcohol alicíclico por un procedimiento industrialmente beneficioso.

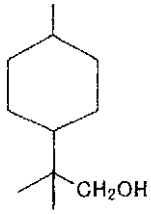
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de alcohol alicíclico representado por la fórmula química (1)



(1)

2. Una composición de perfume que contiene un compuesto de alcohol alicíclico representado por la fórmula química (1).



(1)

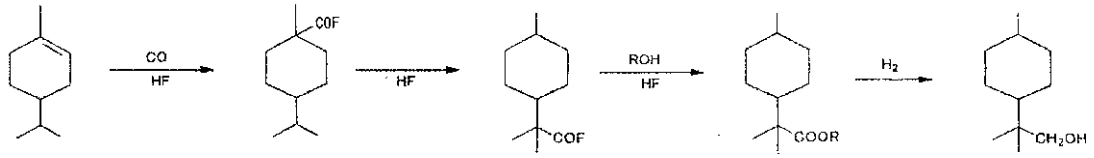
3. Un método para fabricar un compuesto de alcohol alicíclico representado por la fórmula (1)

haciendo reaccionar, en presencia de fluoruro de hidrógeno, 4-isopropil-1-metilciclohexeno representado por la fórmula química (2) con monóxido de carbono,

isomerizando el fluoruro de ácido 4-isopropil-1-metilciclohexanocarboxílico resultante representado por la fórmula química (3) para obtener fluoruro de 2-metil-2-(4-metilciclohexil)propionilo, representado por la fórmula química (4),

haciendo reaccionar dicho fluoruro de 2-metil-2-(4-metilciclohexil)propionilo con alcohol para obtener un compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (5), y

reduciendo el compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (5) para obtener dicho compuesto de alcohol alicíclico representado por la fórmula química (1),



(2) (3) (4) (5) (1)

en la que “R” representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono.