

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 552**

51 Int. Cl.:

C07C 69/757 (2006.01)

C07C 67/14 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2013 PCT/JP2013/077712**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO2014061571**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2013 E 13847806 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2907801**

54 Título: **Nuevo compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico y método de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

15.10.2012 JP 2012227837

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

21.06.2017

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:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 618 552 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 compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico y método de fabricación del mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un nuevo compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico que tiene un anillo de ciclohexano, y a un método de fabricación del mismo.

Antecedentes de la técnica

10 Una resina de poliéster sintetizada a partir de un ácido dicarboxílico alicíclico y un diol alicíclico puede tener aplicación de uso como material óptico, material de información electrónica, y material de aplicación médica, debido a la excelencia en transparencia, resistencia al calor, resistencia al tiempo, propiedad de barrera de gases, y propiedades ópticas.

15 Por ejemplo, utilizando ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico (1,4-CHDA) como ácido dicarboxílico alicíclico, y 1,4-ciclohexano-dimetanol (1,4-CHDM) como diol alicíclico, se sintetiza una resina de poliéster con excelente biodegradabilidad (véase, por ejemplo, Documento de patente 1), un poliéster conductor que emite una menor cantidad de gas (véase, por ejemplo, Documento de patente 2), y un poliéster que tiene un tiempo corto de desaparición de la espuma, adecuado para uso en aplicaciones médicas (véase, por ejemplo, Documento de patente 3). Por otra parte, utilizando ácido triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano-dicarboxílico como ácido dicarboxílico alicíclico, y triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decanodiol como diol alicíclico, se sintetiza una resina de poliéster que tiene una anisotropía óptica pequeña, excelente en moldabilidad (véase, por ejemplo, Documento de patente 4).

Lista de documentos de la técnica anterior

- 20 Documentos de patentes
- Documento de patente 1
- Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2000-290356
- Documento de patente 2
- Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2004-124022
- 25 Documento de patente 3
- Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2005-298555
- Documento de patente 4
- Patente japonesa No. 3862538

Sumario de la invención

30 Problemas a ser resueltos por la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico que tiene un anillo de ciclohexano y un método de fabricación del mismo.

Medios para resolver los problemas

35 El presente inventor ha investigado un método de fabricación de un compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (1) a partir de 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representado por la siguiente fórmula (3), y ha encontrado que el nuevo compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (1) puede ser fabricado, por ejemplo, haciendo reaccionar 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representado por la siguiente fórmula (3) con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno (de aquí en adelante denominado también "HF"), haciendo reaccionar posteriormente el fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico producido, representado por la siguiente fórmula (2), con alcohol.

40

La presente invención se ha realizado por lo tanto en base al hallazgo.

Ventajas de la invención

- 5 El nuevo compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la fórmula (1) de la presente invención se puede utilizar, por ejemplo, como una materia prima de las resinas de poliésteres. Puesto que el método de fabricación de la presente invención utiliza como materia prima un compuesto representado por la fórmula (3) derivado de la biomasa, se puede decir que el método de fabricación es respetuoso con el medio ambiente en términos de carbono neutral.

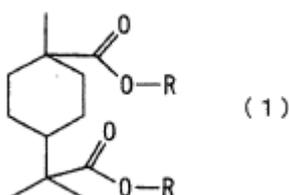
Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de DEPT 45°-NMR de un producto obtenido en el Ejemplo 1.
- 10 La Figura 2 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de DEPT 90°-NMR de un producto obtenido en el Ejemplo 1.
- La Figura 3 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de DEPT 135°-NMR de un producto obtenido en el Ejemplo 1.
- 15 La Figura 4 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de Carbono i.g.-NMR de un producto obtenido en el Ejemplo 1.
- La Figura 5 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de INADEQUATE-NMR de un producto obtenido en el Ejemplo 1.
- La Figura 6 es un gráfico ampliado que presenta los resultados de las medidas en una porción de 15 a 55 ppm de la Figura 5.
- 20 La Figura 7 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de HSQC-NMR de un producto obtenido en el Ejemplo 1.
- La Figura 8 es un gráfico ampliado que presenta los resultados de las medidas en una porción de 3,50 a 3,70 ppm de la Figura 7.
- 25 La Figura 9 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de HMBC-NMR de un producto obtenido en el Ejemplo 1.
- La Figura 10 es un gráfico ampliado que presenta los resultados de las medidas en una porción de 3,50 a 3,70 ppm de la Figura 9.
- La Figura 11 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de 1H-NMR de un producto obtenido en el Ejemplo 1.
- 30 La Figura 12 es un gráfico ampliado que expresa el eje horizontal del pico 6 de la Figura 1 en Hz.
- La Figura 13 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de COZY-NMR de un producto obtenido en el Ejemplo 1.
- La Figura 14 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de NOEZY-NMR de un producto obtenido en el Ejemplo 1.

35 Modo de realizar la invención

Las realizaciones de la presente invención (de aquí en adelante denominadas también "la presente realización") se describen en detalle en el texto que sigue. Las siguientes realizaciones, sin embargo, se proporcionan para ilustrar la presente invención, y la presente invención no se limita únicamente a ellas.

- 40 El nuevo compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico de la presente realización se representa por la siguiente fórmula (1).

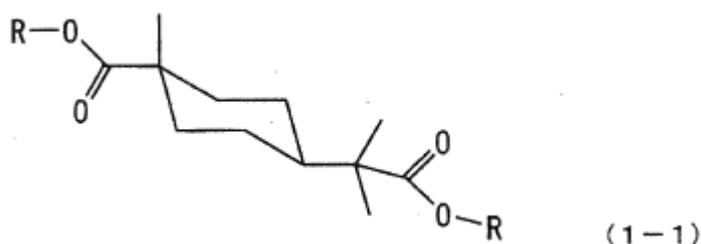


en donde cada R, independientemente, representa un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos del grupo alquilo representado por R que tiene 1 a 4 átomos de carbono en la fórmula (1) incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo i-butilo, y un grupo t-butilo, aunque no están particularmente limitados. Entre ellos, son preferidos un grupo metilo, un grupo etilo, y un grupo n-propilo, son más preferidos un grupo metilo y un grupo etilo, y es aún más preferido un grupo metilo.

- 5 El compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la fórmula (1) se puede utilizar, por ejemplo, como materia prima para resinas de poliésteres, y utilizando el compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico, se puede fabricar un material con excelentes propiedades ópticas y resistencia al calor. Los ejemplos de aplicación del material que tiene tales propiedades incluyen, pero no se limitan particularmente a, materiales ópticos tales como lentes.
- 10 Debido a que tiene un anillo de ciclohexano, el compuesto de la presente realización puede tener una pluralidad de estructuras estéricas. La estructura estérica del compuesto de la presente realización es diferente dependiendo, por ejemplo, de si el grupo funcional o el átomo de hidrógeno unido al carbono en un anillo de ciclohexano está en una posición axial o en una posición ecuatorial, y la estructura estérica tiene configuración trans o cis debido a la diferencia de posición de dos grupos funcionales unidos al carbono en un anillo de ciclohexano.
- 15 El compuesto de la presente realización tiende a estabilizarse, en el caso de tener una estructura estérica de un anillo de ciclohexano con un grupo funcional que tiene un gran impedimento estérico, tal como un grupo 1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-ilo, en una posición ecuatorial, y con un átomo de hidrógeno o similares que tiene un pequeño impedimento estérico en una posición axial. También, el compuesto de la presente realización con una configuración trans suele tener reactividad más alta de un sustituyente reactivo tal como un grupo carboxilato. El compuesto de
- 20 éster de ácido dicarboxílico alicíclico que tiene tales propiedades es útil como materia prima para una resina de poliéster con excelente anisotropía óptica.

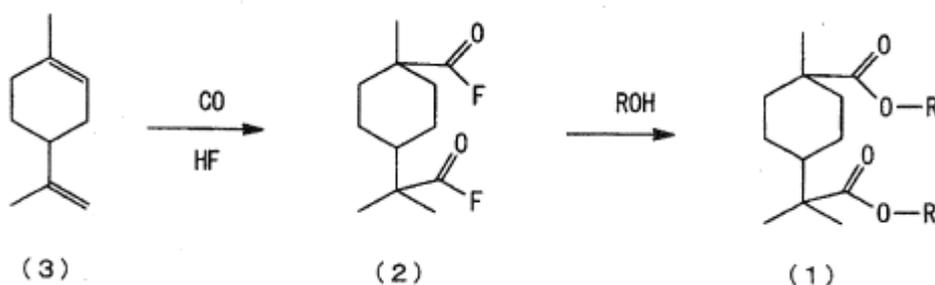
Desde el punto de vista descrito antes, el compuesto de la presente realización es preferiblemente un compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico que tiene una estructura estérica representada por la siguiente fórmula (1-1)



- 25 en donde cada R, independientemente, representa un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

El método de fabricación del nuevo compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico de la presente realización comprende las siguientes etapas (a) y (b):

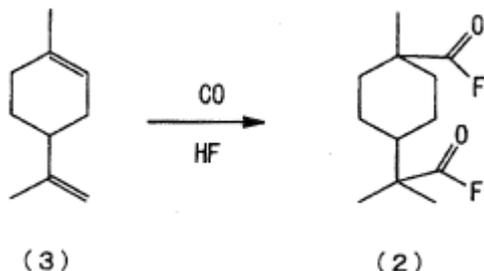
- (a) Una etapa de reacción del 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representado por la siguiente fórmula (3) con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno (de aquí en adelante denominado también "HF") para producir un fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (2) (de aquí en adelante abreviada a veces como "etapa de carbonilación"); y
- 30 (b) Una etapa de reacción del fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico producido representado por la siguiente fórmula (2) con alcohol para producir un compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (1) (de aquí en adelante abreviada a veces como "etapa de esterificación").



- 35 en donde cada R, independientemente, representa un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

(a) Etapa de carbonilación

En la etapa (a), la reacción de carbonilación de 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representado por la siguiente fórmula (3) se realiza preferiblemente en presencia de HF bajo presión de monóxido de carbono. A través de la etapa (a), se produce un compuesto de carbonilo alicíclico representado por la siguiente fórmula (2) (de aquí en adelante denominado también "fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico"). El producto de la reacción de carbonilación de la etapa (a) puede contener varios sub-productos (que contienen otros isómeros).



Monóxido de carbono

El monóxido de carbono para uso en la etapa de carbonilación puede contener un gas inerte tal como nitrógeno y metano. La etapa de carbonilación se lleva a cabo con una presión parcial de monóxido de carbono en el intervalo de preferiblemente 0,5 a 5 MPa, más preferiblemente 1 a 4 MPa, aún más preferiblemente 1,5 a 3 MPa. Bajo una presión parcial de monóxido de carbono de más de 0,5 MPa, la reacción de carbonilación se realiza suficientemente sin presencia de reacciones secundarias tales como desproporción y polimerización, de tal modo que la sustancia deseada, esto es el fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico, se puede obtener con un alto rendimiento. Se prefiere una presión parcial de monóxido de carbono de 5 MPa o menos, teniendo en cuenta la carga del equipo.

Fluoruro de hidrógeno

Puesto que el HF para uso en la etapa de carbonilación funciona como un disolvente, un catalizador, y una materia prima secundaria para la reacción, se prefiere el uso de HF sustancialmente anhidro. En la presente realización, el HF sustancialmente anhidro significa HF con una concentración de agua de 200 ppm o menos. En la etapa de carbonilación, la cantidad de HF para uso es preferiblemente 4 a 30 veces en moles, más preferiblemente 7 a 20 veces en moles, aún más preferiblemente 10 a 15 veces en moles, superior a la cantidad de la materia prima 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno. Con una cantidad de HF para uso de 4 veces en moles o más, la reacción de carbonilación se realiza eficientemente, siendo eliminada la presencia de reacciones secundarias tales como desproporción y polimerización, de modo que la sustancia deseada, esto es el fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico, se puede obtener con un alto rendimiento. La cantidad de HF para uso es preferiblemente 30 veces en moles o menos, más preferiblemente 15 veces en moles o menos, teniendo en cuenta los costes de las materias primas y la productividad.

Condiciones de reacción

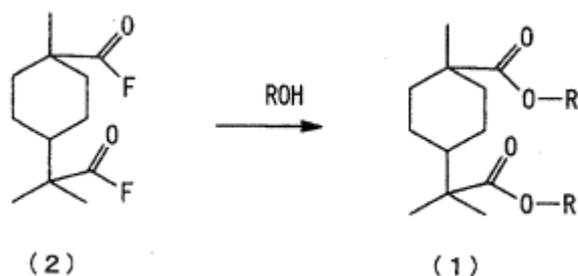
El tipo de reacción de carbonilación en la etapa (a) no es particularmente limitado. Se puede emplear cualquiera entre un tipo de reacción en lotes, un tipo semi-continuo, un tipo continuo, y similares.

La temperatura de reacción de la reacción de carbonilación de la etapa (a) está preferiblemente en el intervalo de -50 °C a 30 °C, más preferiblemente -40 °C a 0 °C, aún más preferiblemente -30 a -10 °C. A una temperatura de reacción de la reacción de carbonilación de 30 °C o menos, en particular -10 °C o menos, se suele alcanzar una mejor selectividad. La reacción de carbonilación de la etapa (a) se realiza preferiblemente a -50 °C o más, teniendo en cuenta la velocidad de reacción.

La presión de reacción de la reacción de carbonilación de la etapa (a) está preferiblemente en el intervalo de 0,6 a 5,0 MPa, más preferiblemente 1,1 a 4,0 MPa, aún más preferiblemente 1,6 a 3,0 MPa.

(b) Etapa de esterificación

La etapa de esterificación es una etapa de reacción del fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico producido en la etapa de carbonilación con un alcohol que tiene 1 a 4 átomos de carbono para producir un compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico. En la etapa de esterificación, el líquido de reacción producido en la etapa de carbonilación se puede usar directamente. Teniendo en cuenta la corrosividad de un aparato de reacción, en la etapa de esterificación, se prefiere un método en el que se añade una cantidad predeterminada de alcohol al líquido de reacción producido en la etapa de carbonilación. Alternativamente, se puede separar por destilación el exceso de cantidad de HF desde el líquido de reacción producido en la etapa de carbonilación y después se puede añadir alcohol al líquido de reacción para esterificación.



en donde cada R, independientemente, representa un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos del alcohol para uso en la etapa de esterificación incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, y alcohol terc-butílico, aunque no están particularmente limitados. Entre ellos, se prefiere metanol o etanol, teniendo en cuenta la reactividad. En la etapa de esterificación, se puede usar un solo tipo de alcohol o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

La cantidad de alcohol para uso en la etapa de esterificación es preferiblemente 1,0 a 2,5 veces en moles, más preferiblemente 1,2 a 2,3 veces en moles, aún más preferiblemente 1,5 a 2,0 veces en moles, superior a la cantidad de materia prima 4-isopropenil-1-metil-1- ciclohexeno en la etapa de carbonilación. Con una cantidad de alcohol para uso de 1,0 veces en moles o más, la cantidad que queda de fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico sin reaccionar es pequeña, causando poca corrosión del aparato en una etapa posterior, lo que es preferible. Se prefiere una cantidad de alcohol para uso de 2,5 veces en moles o menos, desde el punto de vista de reprimir la corrosión del aparato por el agua producida en una reacción intermolecular de deshidratación del alcohol.

La temperatura de reacción en la etapa de esterificación es preferiblemente $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ o más y $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos, más preferiblemente de -35 a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, aún más preferiblemente de -30 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, desde el punto de vista de reprimir la descomposición del compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la anterior fórmula (1). Con una temperatura de reacción de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ o más, la velocidad de esterificación se puede acelerar para mejorar el rendimiento. Con una temperatura de reacción de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos, se puede reprimir la descomposición del éster y se puede reprimir el agua secundaria debida a la reacción de deshidratación del alcohol.

La etapa de esterificación se realiza preferiblemente a presión normal.

Otras etapas

El método de fabricación de la presente realización puede comprender otras etapas además de las etapas (a) y (b) descritas antes. Los ejemplos de las otras etapas incluyen una etapa de extracción líquido-líquido, una etapa de recuperación del catalizador, una etapa de neutralización y lavado, una etapa de recuperación del agente auxiliar, y una etapa de refinado, aunque no están particularmente limitadas.

Los ejemplos de la etapa de refinado, después de separar por destilación el HF del líquido de reacción que contiene un compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la fórmula (1) producido en la etapa de esterificación, incluyen una etapa de refinado del líquido de reacción por un método convencional tal como destilación, aunque no está particularmente limitado.

Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención será específicamente descrita con referencia a los ejemplos, pero no se pretende que la presente invención se limite a estos ejemplos. A menos que se especifique otra cosa, "%" en lo que sigue significa % en masa.

Método y condiciones analíticas

Cromatografía de gases

En la cromatografía de gases, se utilizaron un aparato de medida GC-17A fabricado por SHIMADZU CORPORATION y una columna capilar HR-1 fabricada por ULBON (0,32 mm de diámetro x 25 m x 0,50 μm). Se fijaron las condiciones para aumentar la temperatura de tal modo que la temperatura aumentó de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Rendimiento y relación de isómeros del compuesto de éster de ácido dicarboxílico

Mediante análisis por cromatografía de gases, se obtuvieron las relaciones de áreas (% GC) de varios tipos de compuestos isoméricos de éster de ácido dicarboxílico como productos y se calcularon el rendimiento y la relación de isómeros de los compuestos de éster de ácido dicarboxílico por un método con referencia interna utilizando la siguiente expresión.

{Rendimiento del compuesto de éster de ácido dicarboxílico (% en moles)} = {Masa total de adquisición del compuesto de éster de ácido dicarboxílico / 256,3} / {Masa de alimentación de materia prima / 136,2} x 100

{Relación de isómeros (%)} = {Carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano (% GC)} / {Total de compuestos de éster de ácido dicarboxílico (% GC)} X 100

- 5 El isómero en la descripción significa un isómero estructural que tiene un grupo carbonilo en una posición de inserción diferente.

GC-MS

Como aparato de medida de GC-MS, se utilizó un espectrofotómetro de GC-MS POLARIS Q fabricado por Thermo ELECTRON Corporation.

- 10 NMR

Se midió la NMR en las siguientes condiciones.

Aparato: Bruker Avance 600II (600 MHz - NMR)

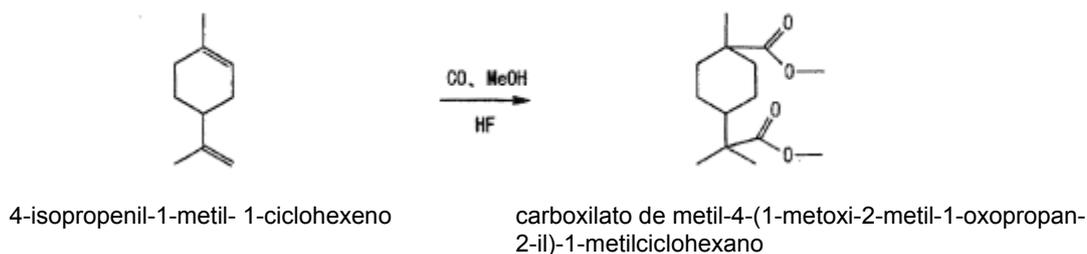
Modo: protón, carbono, DEPT 45°, 90°, y 135°, carbono i.g., e INADEQUATE, HSQC, H2BC, HMBC.

Disolvente: CDCl₃ (cloroformo deuterado)

- 15 Sustancia de referencia interna: tetrametilsilano

Ejemplo 1

Fabricación de carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano



Etapa de carbonilación

- 20 Utilizando un autoclave de acero inoxidable con un volumen interno de 500 mL que incluye un agitador de tipo de mando Nack y tres boquillas de entrada en la parte superior y una boquilla de extracción en el fondo, con una camisa para control de la temperatura interna, se llevó a cabo la etapa de carbonilación como sigue.

- 25 En primer lugar, se sustituyó la atmósfera del autoclave con monóxido de carbono. Seguidamente, se introdujeron en el autoclave 230 g (11,5 mol) de fluoruro de hidrógeno anhidro, y se fijó la temperatura del líquido en el autoclave a -27 °C. Se presurizó entonces el interior del autoclave a 2 MPa con monóxido de carbono.

- 30 En el autoclave con la temperatura de reacción mantenida a -27 °C, y la presión de reacción mantenida a 2 MPa, se suministraron 104,4 g (0,77 mol) de 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno desde la parte superior del autoclave, para llevar a cabo la reacción de carbonilación. Después de completar el suministro, continuando la agitación del líquido de reacción durante aproximadamente 10 minutos hasta que no se observó ninguna absorción de monóxido de carbono, se obtuvo entonces fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico.

Etapa de esterificación

Posteriormente, manteniendo la temperatura de reacción a -27 °C, se suministraron al autoclave 49,1 g (1,53 mol) de metanol desde la parte superior del autoclave, para llevar a cabo la esterificación del fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico, manteniendo el líquido de reacción con agitación durante 1 hora.

- 35 El líquido de reacción se extrajo del fondo del autoclave pasando a agua con hielo, para que se separaran una fase oleosa y una fase acuosa. Posteriormente, se lavó la fase oleosa dos veces con 100 mL de solución acuosa de sosa cáustica al 2 % y dos veces con 100 mL de agua destilada, y se deshidrató con 10 g de sulfato de sodio anhidro. Después de la deshidratación, el líquido producido se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, el rendimiento del compuesto de éster de ácido dicarboxílico fue de 26,6 % en moles (expresado como 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno), y el rendimiento de carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano fue de 21,1 % en moles (expresado como 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno, relación de
- 40

isómeros: 79,2 %).

Aislamiento y refinado del producto

5 Mediante destilación a presión reducida del líquido producido en la etapa de esterificación con un evaporador, se separaron del líquido las sustancias de bajo punto de ebullición. Seguidamente, el líquido del que se habían separado las sustancias de bajo punto de ebullición se rectificó utilizando una columna de rectificación con un número de platos teóricos de 20 (temperatura de destilación: 177 °C, grado de vacío: 20 torr). Por medio de la rectificación, se obtuvieron 42,0 g de un producto como fracción principal que tiene una relación de isómeros de 92,0 % por análisis de cromatografía de gases (rendimiento destilado: 93,2 % en moles, expresado como carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano).

10 Identificación del producto

Como resultado del análisis por GC-MS, el producto obtenido en el aislamiento y refinado del Ejemplo 1 tenía un peso molecular de 256.

15 Utilizando el aparato de NMR, se realizaron las medidas de ¹H-NMR, las medidas de ¹³C-NMR, las medidas de DEPT 45°, 90°, y 135°-NMR, las medidas de carbono i.g.-NMR, las medidas de INADEQUATE-NMR, las medidas de HSQC-NMR, las medidas de H2BC-NMR, y las medidas de HMBC-NMR. Los resultados de las medidas de ¹H-NMR y de las medidas de ¹³C-NMR se muestran como sigue, y los resultados de las medidas de DEPT 45°, 90°, y 135°-NMR, de las medidas de carbono i.g.-NMR, de las medidas de INADEQUATE-NMR, de las medidas de HSQC-NMR, de las medidas de H2BC-NMR, y de las medidas de HMBC-NMR se muestran en las figuras 1 a 10.

Resultados de las medidas de NMR del producto obtenido en el Ejemplo 1

20 ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS, ppm) δ: 0,994-1,055 (m, 14H), 1,380-1,401 (m, 2H), 1,488 (m, 1H), 2,147-2,168 (m, 2H), 3,567 (s, 3H), 3,596 (s, 3H)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS, ppm) δ: 21,74, 24,75, 28,01, 35,85, 43,25, 44,46, 45,17, 51,33, 51,41, 177,31, 178,34.

25 La Figura 1 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de DEPT 45°-NMR. Por la Figura 1, se encontró que faltaban los picos quinto y séptimo de los átomos de carbono cuaternario. La Figura 2 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de DEPT 90°-NMR. Por la Figura 2, se encontró que se detectaba fuertemente el sexto pico de un átomo de carbono terciario. La Figura 3 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de DEPT 135°-NMR. Por la Figura 3, se encontró que los picos segundo y cuarto de los átomos de carbono secundarios se detectaban en dirección hacia abajo. La Figura 4 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de Carbono i.g.-NMR. Por la Figura 4, se confirmó el número de carbonos. La Figura 5 y la Figura 6 son gráficos que presentan los resultados de las medidas de INADEQUATE-NMR (la Figura 6 es un gráfico ampliado que presenta los resultados de las medidas en una porción de 15 a 55 ppm de la Figura 5). Por la Figura 5 y la Figura 6, se aclararon las correlaciones de unión directa entre carbonos. La Figura 7 y la Figura 8 son gráficos que presentan los resultados de las medidas de HSQC-NMR (la Figura 8 es un gráfico ampliado que presenta los resultados de las medidas en una porción de 3,50 a 3,75 ppm de la Figura 7.). A partir de la Figura 7 y de la Figura 8, se determinó el átomo de hidrógeno unido a cada átomo de carbono. La Figura 9 y la Figura 10 son gráficos que presentan los resultados de las medidas de HMBC-NMR (la Figura 10 es un gráfico ampliado que presenta los resultados de las medidas en una porción de 3,50 a 3,70 ppm de la Figura 9.). A partir de la Figura 9 y de la Figura 10, se determinó un átomo de hidrógeno que sitúa 2 enlaces fuera de cada átomo de carbono.

40 Basándose en la determinación completa a partir de los resultados de las medidas, se identificó que el principal componente del producto obtenido en el Ejemplo 1 era carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano.

Identificación de la estructura estérica

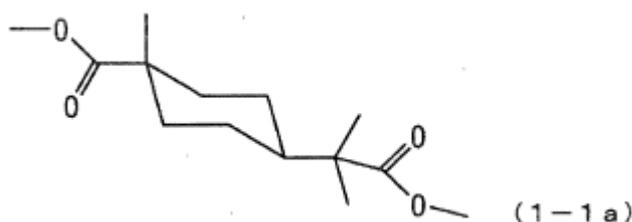
45 La estructura estérica del carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano obtenido en el Ejemplo 1 se identificó por las medidas de NMR.

50 La Figura 11 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de ¹H-NMR. La Figura 12 es un gráfico ampliado de un pico 6 (pico de un átomo de hidrógeno unido al carbono al que está unido el grupo 1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-ilo) de la Figura 11. Por la Figura 12, se demostró que el pico se dividía en 9 y que la unión constante de cada pico era 12 Hz o 3 Hz. A partir de esto, se demostró que el átomo de hidrógeno en la posición 6 (átomo de hidrógeno unido al carbono al que está unido el grupo 1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-ilo) del compuesto que se presenta en la Figura 11 (carboxilato de metil 4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2 il)-1-metilciclohexano) estaba en la posición axial de un anillo de ciclohexano.

La Figura 13 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de COZY-NMR. La Figura 14 es un gráfico que presenta los resultados de las medidas de NOEZY-NMR. De la comparación de los resultados de las medidas

de la Figura 13 y Figura 14, se demostró que existen correlaciones para las medidas de NOEZY-NMR entre los átomos de hidrógeno en posición 2 y posición 9 y entre los átomos de hidrógeno en posición 6 y posición 8 del compuesto presentado en las figuras 13 y 14 (carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano). En otras palabras, se demostró que los átomos de hidrógeno en posición 2 y posición 9 estaban colocados espacialmente a una estrecha distancia, y los átomos de hidrógeno en posición 6 y posición 8 estaban colocados espacialmente a una estrecha distancia. Por esto se demostró que el compuesto presentado en las figuras 13 y 14 (carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano) tiene un grupo carboxilato en la posición ecuatorial de un anillo de ciclohexano.

A partir de los resultados de las medidas descritos antes, se identificó que la estructura estérica del carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano obtenido en el Ejemplo 1 era de configuración trans representada por la siguiente fórmula (1-1a).



Ejemplo 2

Excepto que la temperatura de reacción en una etapa de carbonilación se fijó a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, la etapa de carbonilación, una etapa de esterificación, y el aislamiento y refinado de un producto, se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después de aislamiento y refinado, se analizó el líquido producido por cromatografía de gases. Como resultado, el rendimiento del compuesto de éster de ácido dicarboxílico fue de 25,6 % en moles (expresado como 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno), y el rendimiento de carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano fue de 18,7 % en moles (expresado como 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno, relación de isómeros: 73,0 %).

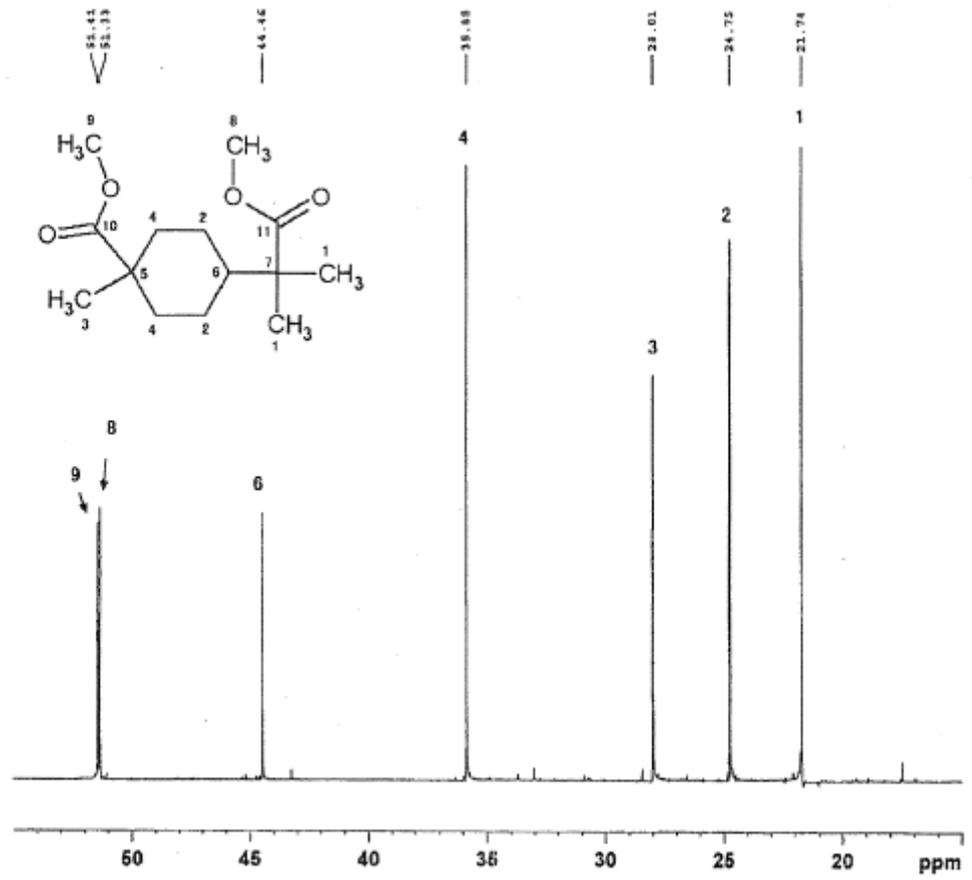
Ejemplo 3

Excepto que la presión de monóxido de carbono en el autoclave se fijó a 3 MPa, se realizaron una etapa de carbonilación, una etapa de esterificación, y el aislamiento y refinado de un producto, de la misma manera que en el Ejemplo 2. Después de aislamiento y refinado, se analizó el líquido producido por cromatografía de gases. Como resultado, el rendimiento del compuesto de éster de ácido dicarboxílico fue de 27,5 % en moles (expresado como 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno), y el rendimiento de carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano fue de 20,1 % en moles (expresado como 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno, relación de isómeros: 73,1 %).

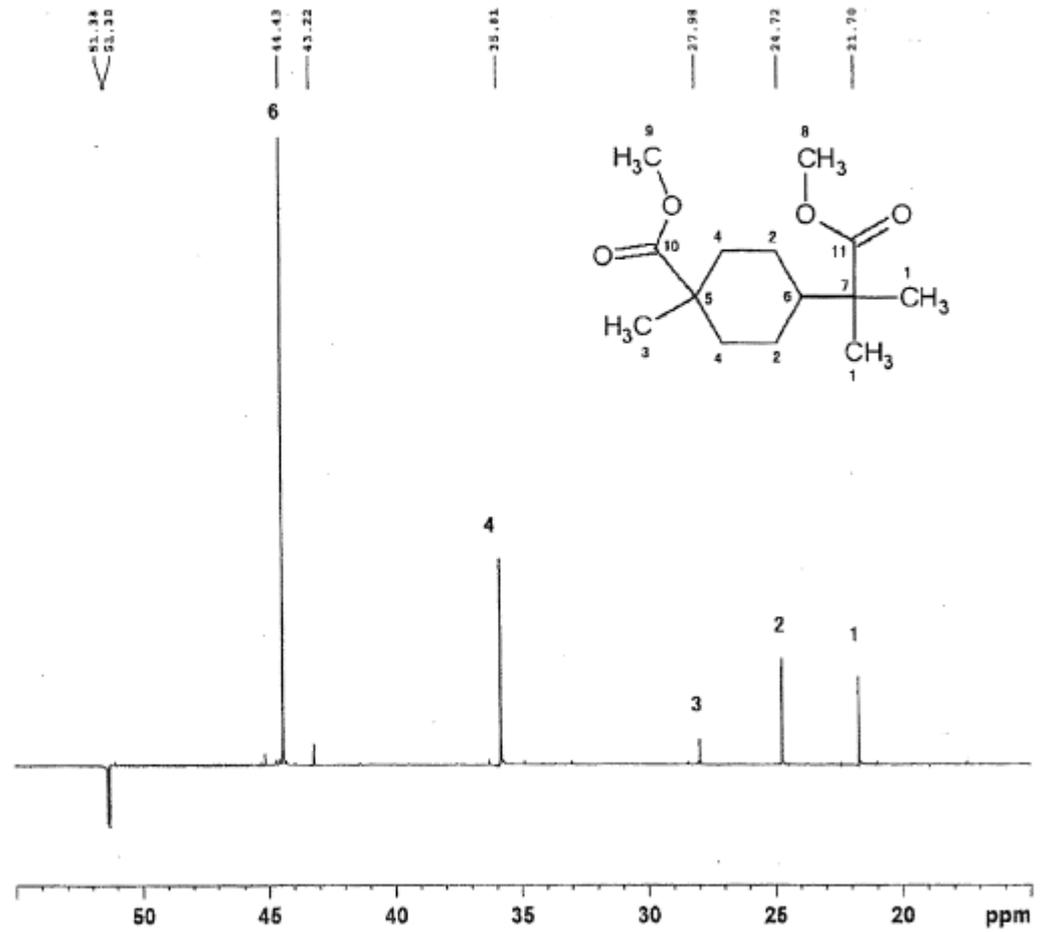
Aplicabilidad industrial

El nuevo compuesto de éster de ácido dicarboxílico alicíclico obtenido en la presente invención es útil como materia prima química industrial diversa y como materia prima para la fabricación de materiales ópticos funcionales y materiales electrónicos funcionales.

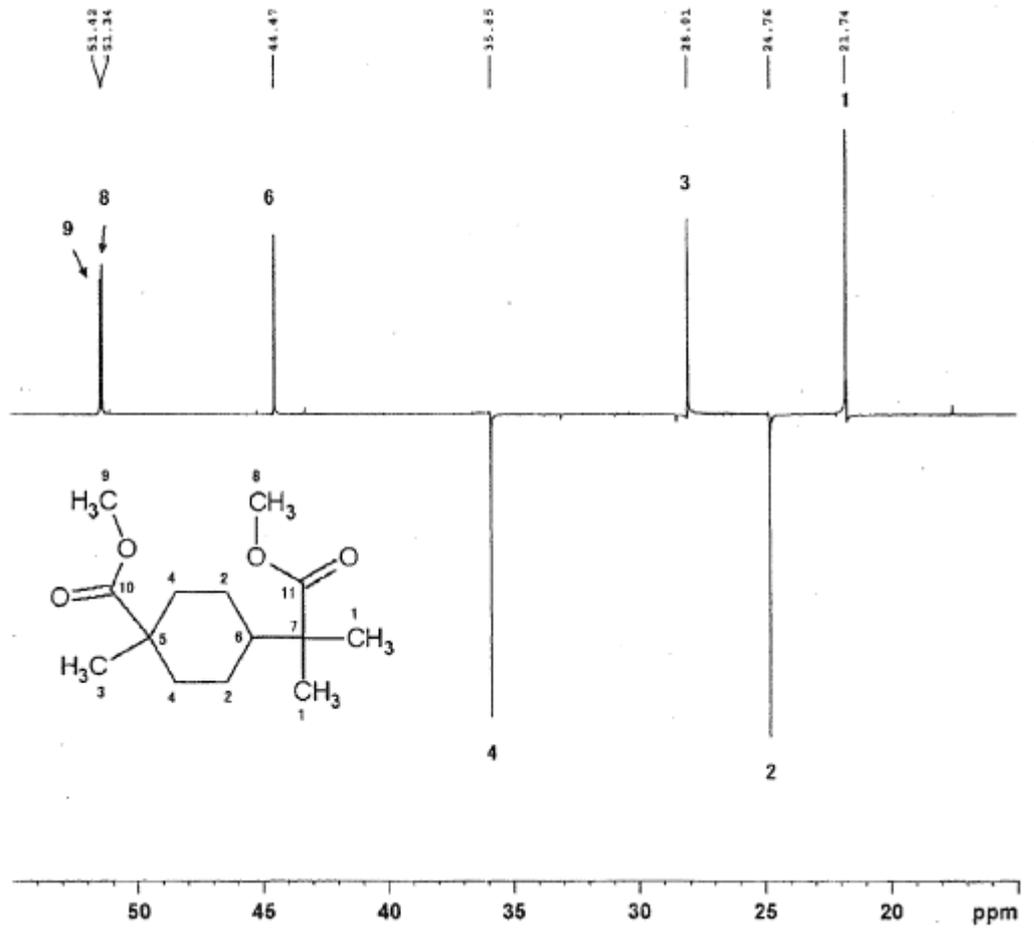
[Fig. 1]



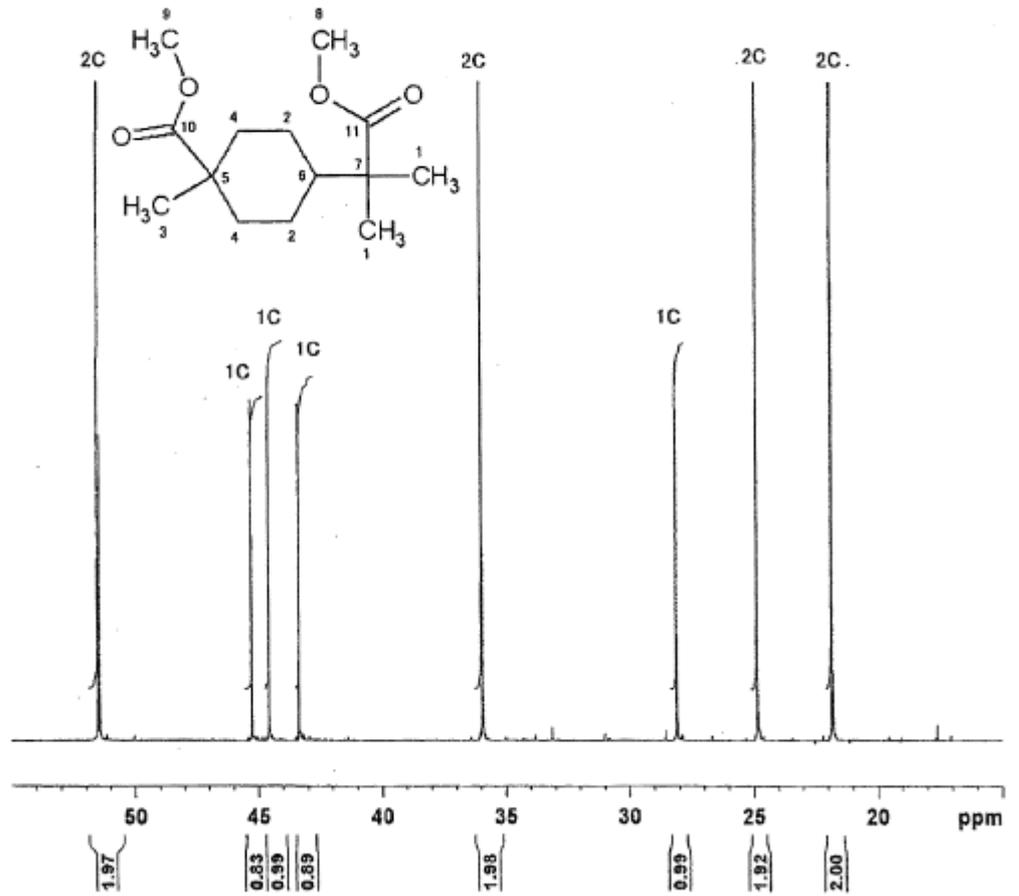
[Fig. 2]



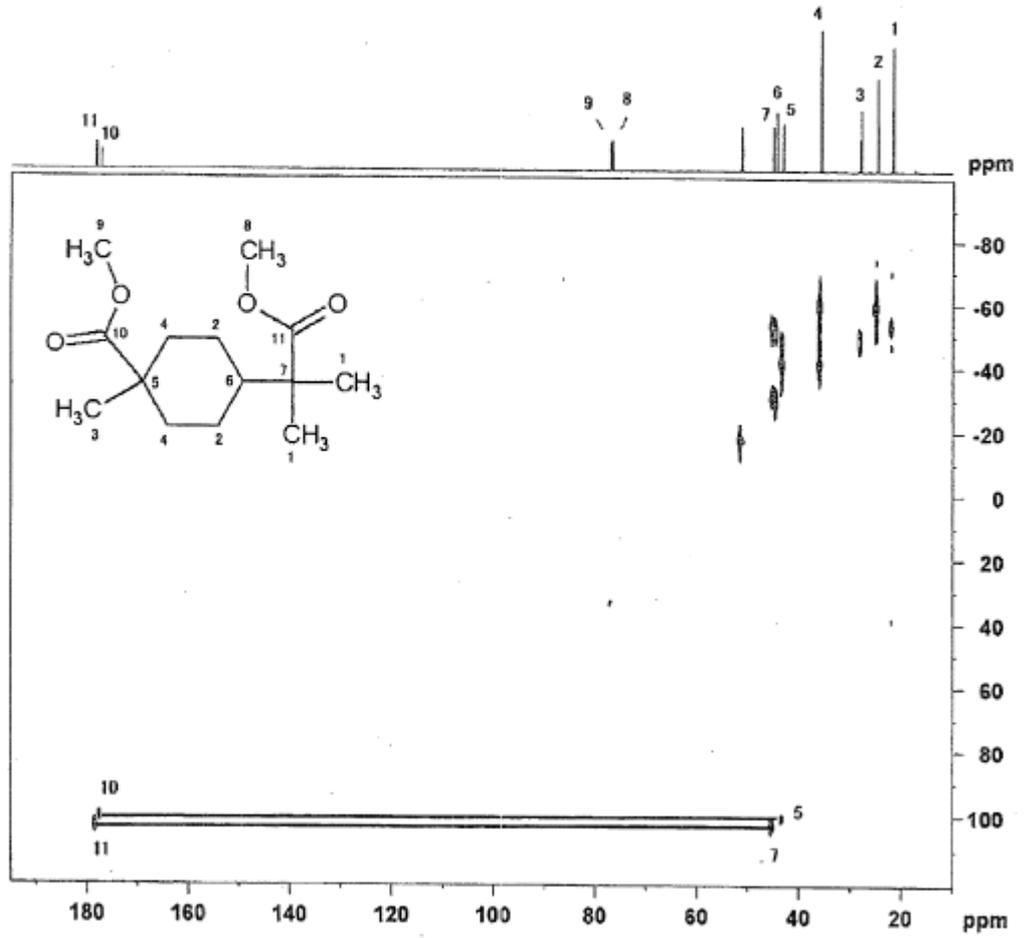
[Fig. 3]



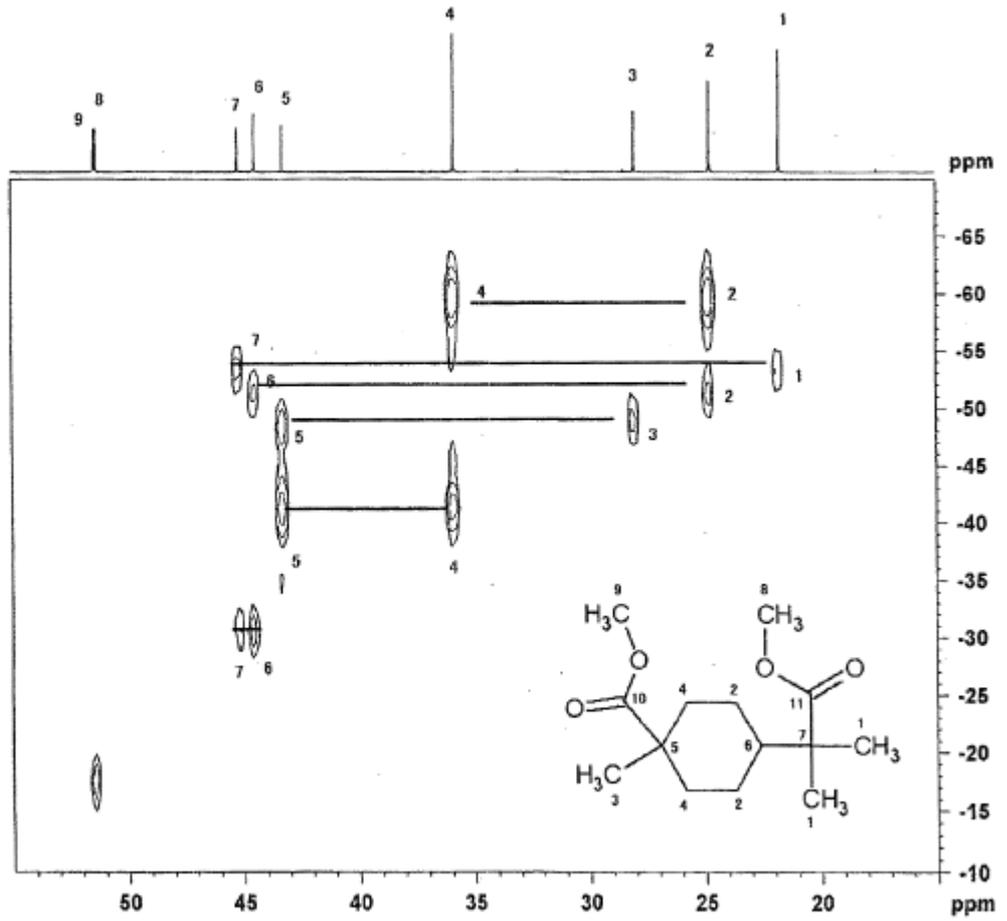
[Fig. 4]



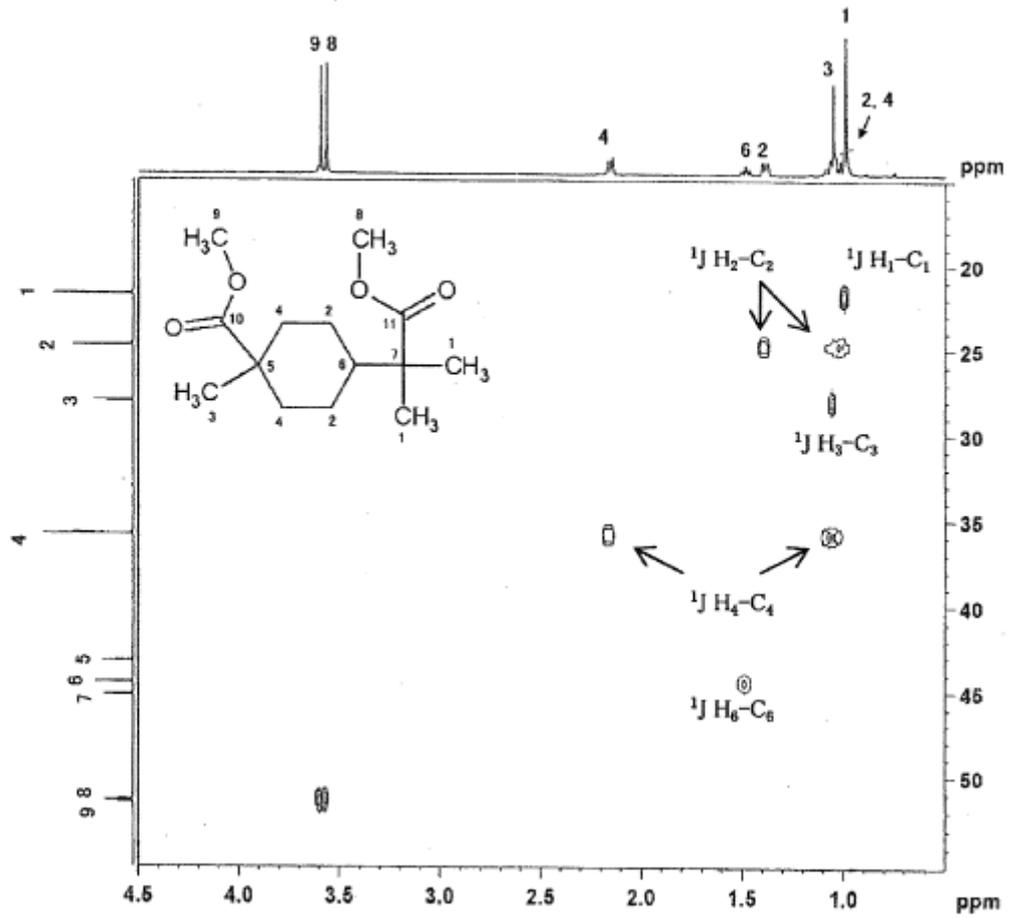
[Fig. 5]



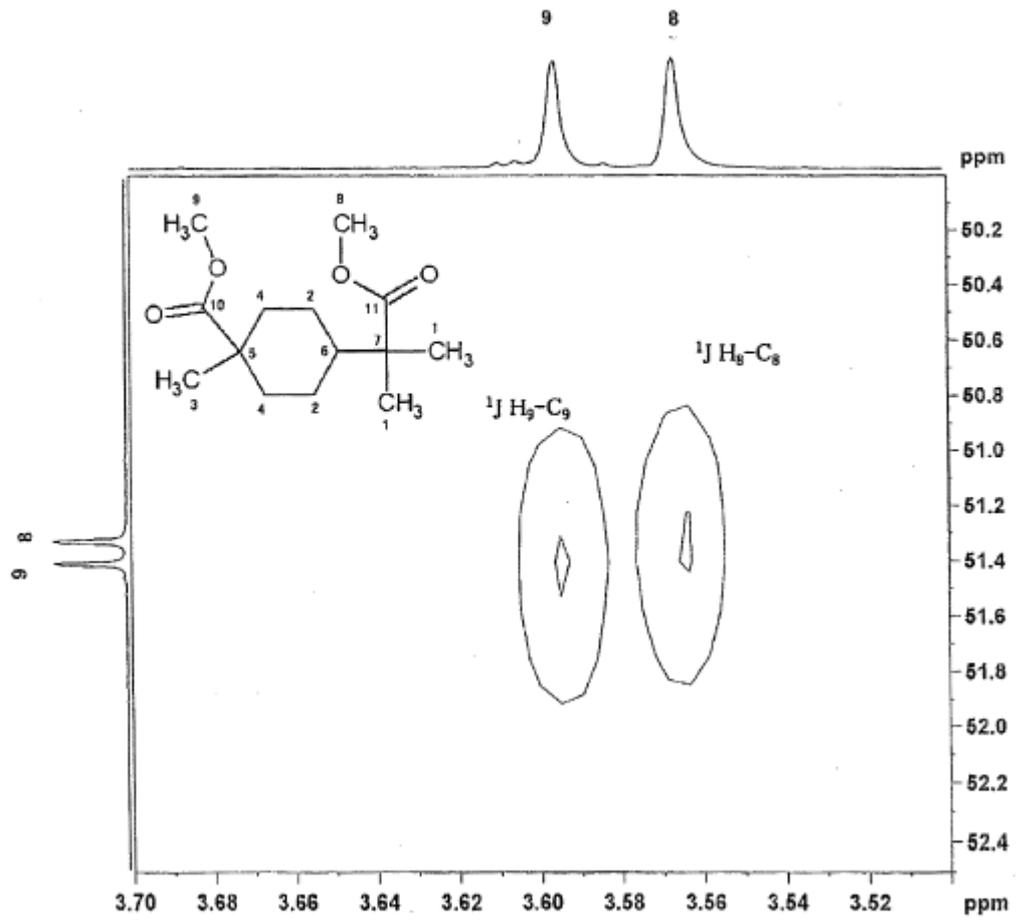
[Fig. 6]



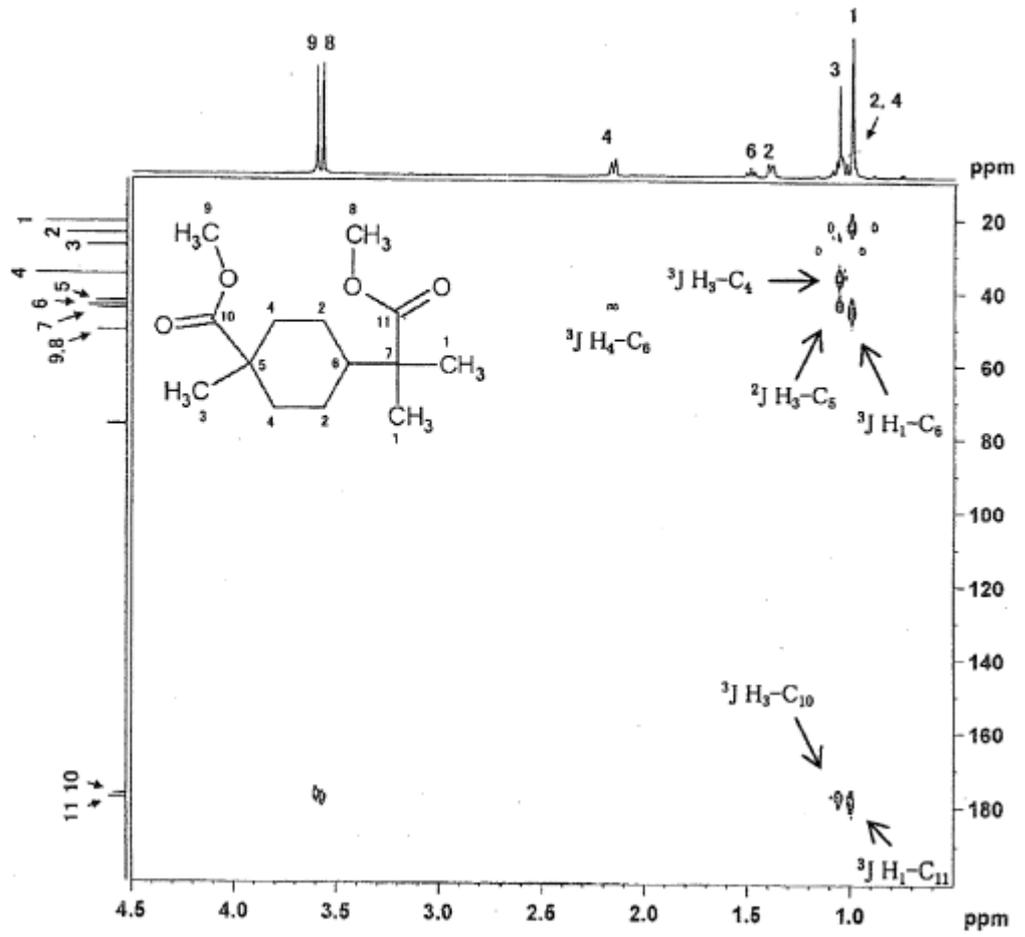
[Fig. 7]



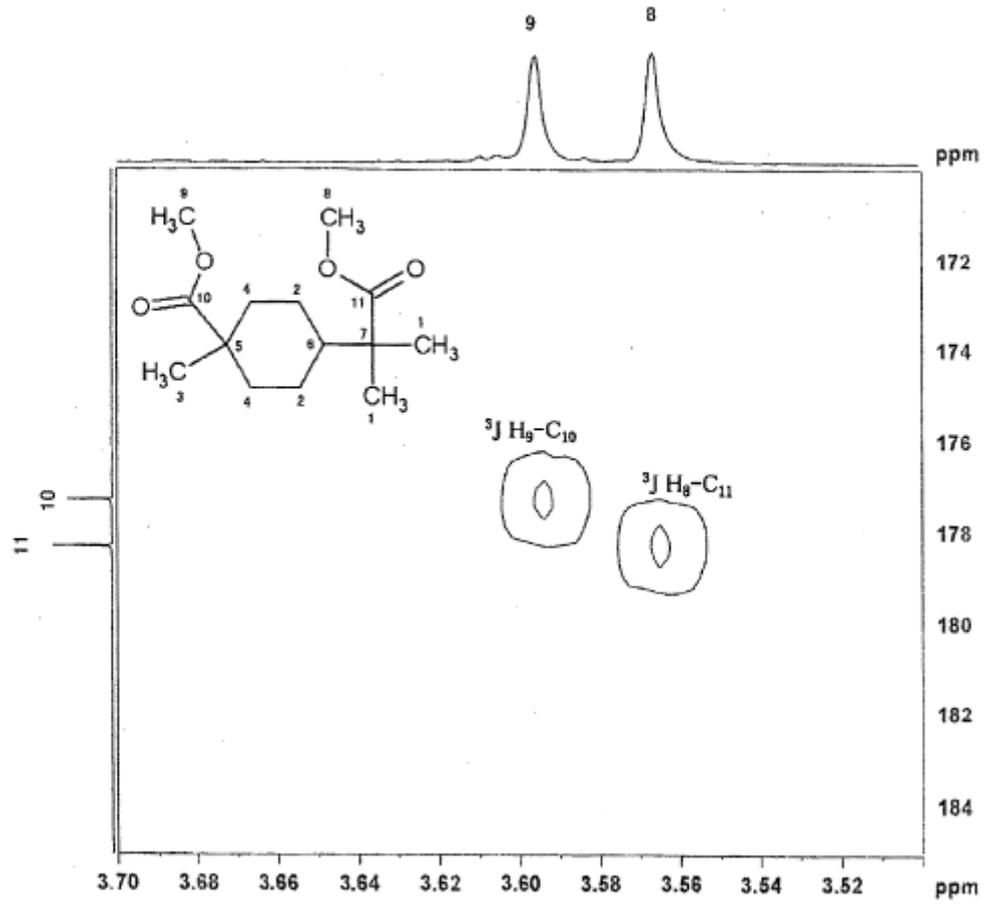
[Fig. 8]



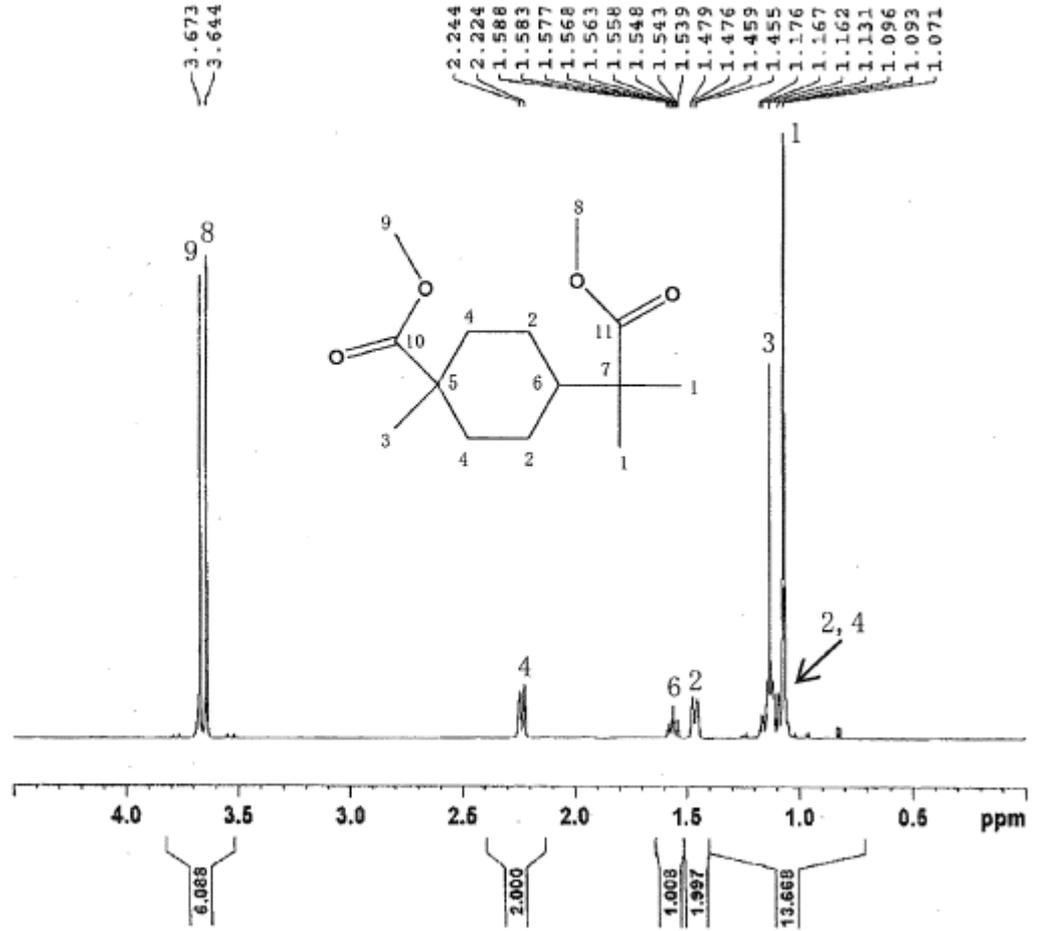
[Fig. 9]



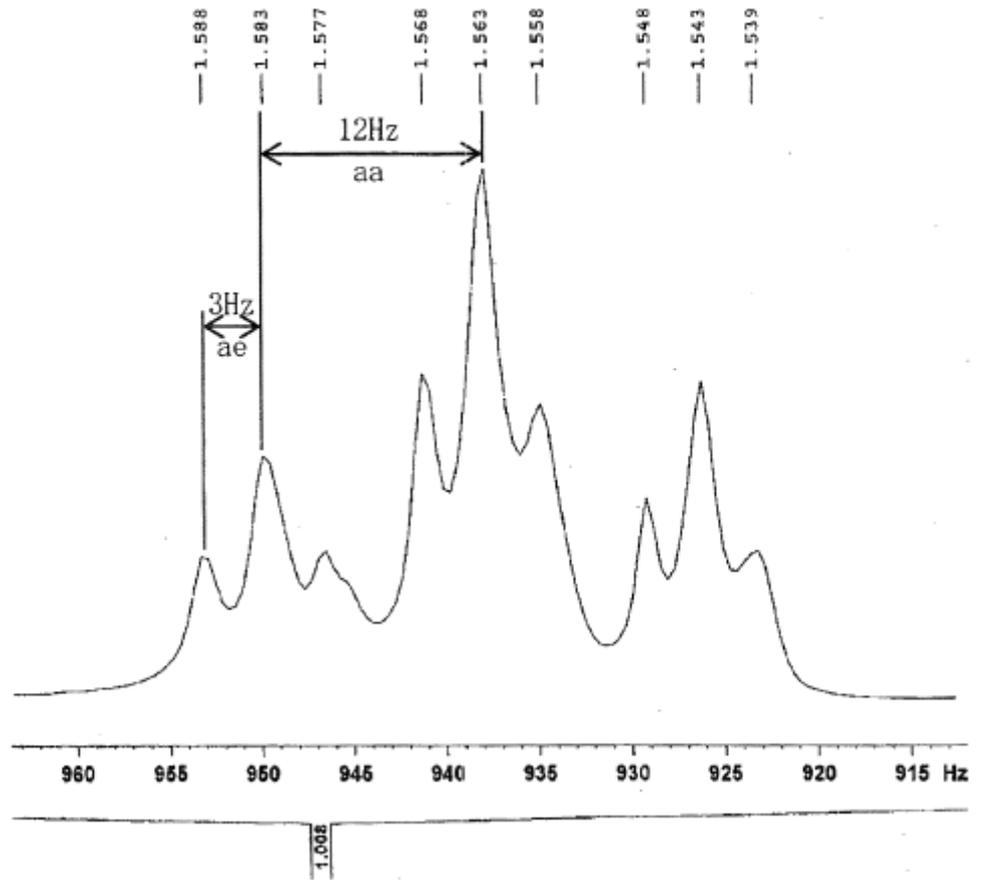
[Fig. 10]



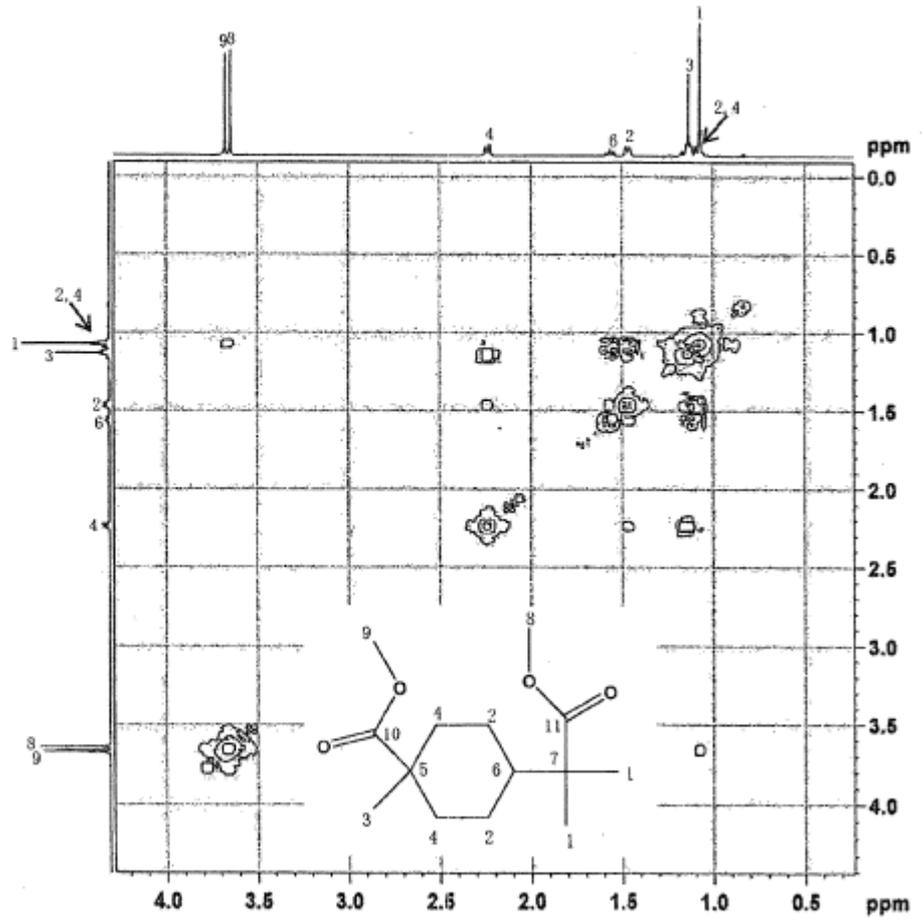
[Fig. 11]



[Fig. 12]



[Fig. 13]



[Fig. 14]

