

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 545**

51 Int. Cl.:

C07C 5/27 (2006.01)

C07B 37/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2011** **E 11701848 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014** **EP 2534116**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de alquiltoluenos m-sustituidos mediante isomerización con líquidos iónicos como catalizadores**

30 Prioridad:

11.02.2010 EP 10153317

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

17.11.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LANVER, ANDREAS;
EBEL, KLAUS;
BECK, KARL;
PELZER, RALF;
BOTZEM, JÖRG y
GRIESBACH, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 522 545 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

Procedimiento para la obtención de alquiltoluenos m-substituidos mediante isomerización con líquidos iónicos como catalizadores.

5 Es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de alquiltoluenos m-substituidos a través de isomerización de alquiltoluenos p-substituidos. Los alquiltoluenos substituidos son productos intermedios importantes en la síntesis de sustancias aromáticas de tipo 2-metil-3-fenilpropanal, como por ejemplo Lysmeral® (BASF SE).

10 Los líquidos iónicos empleados en la presente invención contienen preferentemente una sal de amonio o imidazolio y un halogenuro metálico, se describen en la bibliografía, y se emplean, entre otras, en alquilaciones de Friedel-Crafts (sinopsis: P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH, 2003, páginas 174 y siguientes).

15 En la JP 2738093 se describe la isomerización de 4-terc-butiltolueno para dar 3-terc-butiltolueno con AlCl_3 como catalizador. Frente a 4-terc-butiltolueno, 3-terc-butiltolueno es el producto más conveniente desde el punto de vista termodinámico. Con AlCl_3 como catalizador se forma una mezcla de isómeros m/p en equilibrio con una proporción m/p de aproximadamente 2/1 tras un tiempo de reacción de 1 h a temperatura ambiente. Además de este equilibrio, existe otro equilibrio concurrente, que conduce a la formación de tolueno y 3,5-di-terc-butiltolueno. Para reducir la cantidad de 3,5-di-terc-butiltolueno, en la JP 2738093 se describió la adición de tolueno (1 equivalente en peso).

20 Olah et al. han descrito la isomerización de 4-terc-butiltolueno para dar 3-terc-butiltolueno, o bien la alquilación de tolueno con cloruro de terc-butilo (J. Am.Chem.Soc. 1988, 110, 2560-2565). En este caso se emplearon como catalizadores tris(trifluorometanosulfonato) (triflatos) de boro, aluminio y galio [$\text{B}(\text{OTf})_3$, $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ y $\text{Al}(\text{OTf})_3$]. También en este caso se ajustó un equilibrio de 3-terc-butiltolueno/4-terc-butiltolueno de aproximadamente 2/1.

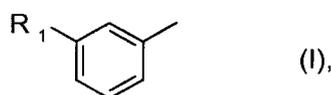
25 En la transformación técnica de este procedimiento es desfavorable que el catalizador se deba separar mediante una costosa operación de separación sólido-líquido, o hidrolizar mediante una elaboración acuosa. En este caso se produce una cantidad significativa de residuos clorados y de sales metálicas.

Por el contrario, el procedimiento según la invención posibilita la obtención de alquiltoluenos m-substituidos mediante isomerización de alquiltoluenos p-substituidos en presencia de líquidos iónicos. Las ventajas del procedimiento según la invención son:

30 1) la separación del catalizador se consigue mediante una operación de separación líquido-líquido menos costosa desde el punto de vista técnico;

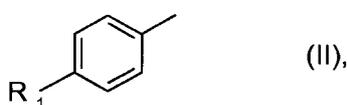
2) la fácil posibilidad de recirculación del catalizador (ya que no es necesaria una elaboración acuosa, que destruye el catalizador en el caso de AlCl_3 sólido);

35 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de alquiltoluenos substituidos en posición m, que se pueden obtener mediante isomerización de alquiltoluenos substituidos en posición p. La isomerización se efectúa en líquidos iónicos como catalizadores. Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de alquiltoluenos m-substituidos de la fórmula (I)



donde R_1 significa alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, que está caracterizado porque se isomeriza un alquiltolueno p-substituido de la fórmula (II)

40



donde R_1 tiene el significado indicado en la fórmula (I), en presencia de líquidos iónicos para dar un alquiltolueno m-substituido de la fórmula (I).

Sorprendentemente se descubrió que los líquidos iónicos catalizan la isomerización. Líquidos iónicos activos especialmente apropiados son, por ejemplo, mezclas que contienen los componentes (a) y (b), siendo

(a) un primer componente de la fórmula MX_3 o MX_2 , donde M significa metal, como por ejemplo Al, In, Zn, Fe, y X significa halógeno, como por ejemplo cloro, bromo y yodo, y

- 5 (b) un segundo componente, seleccionado a partir del siguiente grupo: halogenuro de alquilamonio, halogenuro de imidazolio, halogenuro de piridinio, halogenuro de fosfonio, y mezclas de estos compuestos.

Son preferentes líquidos iónicos constituidos por la mezcla de componentes (a) y (b).

La proporción de ambos componentes (a)/(b) es $> 1/1$.

- 10 El término "líquido iónico" designa mezclas de compuestos (a) y (b) como se describen anteriormente, que son líquidas a una temperatura de $< 100^\circ\text{C}$ después de ser homogeneizadas, y en caso dado fundidas, así como refrigeradas..

- 15 Son componentes preferentes (a) AlCl_3 , AlBr_3 , ZnCl_2 , FeBr_3 y FeCl_3 . De modo especialmente preferente, el componente (a) es AlCl_3 . El componente (b) es preferentemente un halogenuro de imidazolio, como por ejemplo halogenuro de imidazolio mono- o polisustituido por alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, o un halogenuro de alquilamonio, como por ejemplo halogenuro de alquilamonio di-, tri- o tetrasustituido por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. Son ejemplos específicos de compuestos especialmente preferentes (b): cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-metilimidazolio, cloruro de trietilamonio, cloruro de trimetilamonio, cloruro de tetrametilamonio, cloruro de tetraetilamonio, cloruro de 1-butilpiridinio y cloruro de 1-metilpiridinio.

- 20 La proporción de componentes (a) / (b) es $> 1 / 1$. Es preferente una proporción de $> 1/1$ y $< 3 / 1$. Es especialmente preferente una proporción de $> 1,5/ 1$ y $< 2,1 / 1$. Es especialmente preferente una proporción de $2 / 1$.

- 25 La obtención del catalizador se efectúa típicamente disponiéndose el componente (a) o el componente (b) en un disolvente, y añadiéndose después con dosificación el componente (b) o el componente (a). Tras un tiempo de reacción de 1 -12 horas a una temperatura entre $20 -100^\circ\text{C}$ se forma el líquido iónico. El líquido iónico se puede separar de la fase de disolvente mediante separación de fases, o se puede emplear completamente en la isomerización como disolución homogénea de catalizador en el disolvente. Disolventes preferentes son hidrocarburos aromáticos o disolventes clorados. Son especialmente preferentes benceno, tolueno, xilenos, mesitileno, 4-terc-butiltolueno y diclorometano. Es muy especialmente preferente tolueno.

- 30 El líquido iónico como catalizador se emplea en la isomerización en una cantidad de un 0,1 - 100 % en moles, referido al material de partida de la fórmula (II). La cantidad de catalizador preferente es un 0,1 - 10 % en moles. Es especialmente preferente un 0,5 - 5 % en moles.

La isomerización se efectúa a temperaturas entre 0°C y 100°C . Son especialmente preferentes temperaturas entre 10°C y 50°C . Los tiempos de reacción ascienden a 1 minuto a 10 horas. Son especialmente preferentes tiempos de reacción entre 30 minutos y 3 horas.

- 35 La isomerización se puede llevar a cabo en medio exento de disolvente o en un disolvente. Son disolventes apropiados: tolueno, xilenos, diclorometano, clorobenceno, hexano, heptano. Es especialmente preferente tolueno.

En el procedimiento según la invención se emplea como producto de partida un alquiltolueno p-sustituido de la fórmula (III). El resto alquilo R_1 es un resto alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, como por ejemplo un resto metilo, etilo, isopropilo, isobutilo, terc-butilo o isopentilo.

- 40 Una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención está caracterizada porque el resto

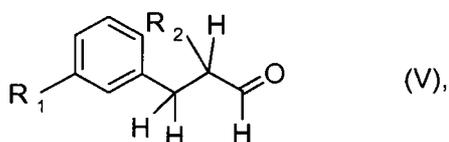
R_1 en la fórmula (III) significa preferentemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, de modo especialmente preferente etilo, isopropilo o terc-butilo.

- 45 Substancias de partida preferentes para la isomerización son los siguientes substratos: 4-terc-butiltolueno, 4-isopropiltolueno, 4-etiltolueno. De éstas resultan los siguientes m-isómeros como productos principales (proporción de isómeros (proporción de isómeros $m / p > 1 / 1$) de reacción: 3-terc-butiltolueno, 3-isopropiltolueno, 3-etiltolueno. Es especialmente preferente el substrato 4-terc-butiltolueno.

La reacción se lleva a cabo por regla general de modo que se hace reaccionar una mezcla constituida por tolueno, tolueno p-alquilsustituido y tolueno di-alquilsustituido, con el líquido iónico. Una vez concluida la reacción se efectúa una separación de las fases. La fase de catalizador se puede emplear en la siguiente carga nuevamente. La segunda fase contiene el producto de valor (alquiltolueno m-sustituido), así como tolueno, el alquiltolueno p-sustituido, y un alquiltolueno dialquil-sustituido. Para la elaboración subsiguiente, esta fase se somete a un lavado acuoso, seguido de una destilación, o directamente a una destilación. El aislamiento de los alquiltoluenos m-sustituidos se efectúa por regla general mediante destilación. Los componentes tolueno y dialquiltoluenos formados en la reacción son productos secundarios que se separan por destilación, y se pueden alimentar de nuevo a la reacción de isomerización. Mediante la recirculación de estos productos en la masa de reacción se ajusta de nuevo el equilibrio entre el alquiltolueno m-sustituido y el alquiltolueno p-sustituido, obteniéndose una fracción elevada de producto m-sustituido deseado.

Otro objeto de la invención es la obtención de los productos de valor accesibles a partir de los alquiltoluenos m-sustituidos de la fórmula (I) mediante una secuencia de reacción constituida por oxidación, condensación aldólica e hidrogenación de la fórmula V

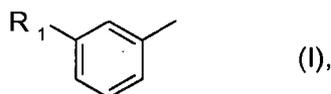
15



donde R₁ tiene el significado indicado en la fórmula (I), y R₂ es hidrógeno o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o metilo, que son relevantes como sustancias perfumantes y productos químicos aromáticos.

El resto alquilo R₂ es un resto alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, como por ejemplo un resto metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, isobutilo, terc-butilo, n-butilo, n-pentilo o isopentilo. El resto R₂ es preferentemente hidrógeno o metilo.

A partir de los alquiltoluenos m-sustituidos de la fórmula (I), obtenibles según la invención,



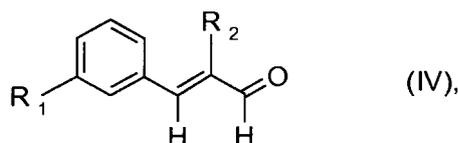
donde R₁ significa alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente etilo, isopropilo o terc-butilo, mediante oxidación según procedimientos conocidos en sí (por ejemplo oxidación electroquímica de toluenos sustituidos para dar benzaldehídos sustituidos según la DE2948455), se puede obtener el benzaldehído m-alquilsustituido de la fórmula (III)



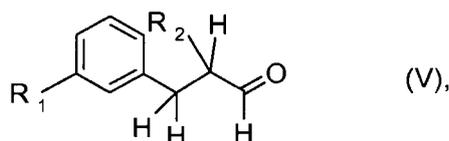
donde R₁ tiene el significado indicado en la fórmula (I). Por ejemplo en la DE19949672 se describe una condensación aldólica subsiguiente de benzaldehídos sustituidos de la fórmula (III), por ejemplo con un aldehído de la fórmula (IIIa)



donde R₂ significa hidrógeno o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, para dar aldehídos cinámicos sustituidos de la fórmula (IV)



donde R₁ tiene el significado indicado en la fórmula (III) y R₂ significa hidrógeno o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o metilo. Por ejemplo en la DE102005049568 se describe la hidrogenación de aldehídos cinámicos sustituidos de la fórmula (IV) para dar fenilpropanales sustituidos de la fórmula (V)



5

donde R₁ y R₂ tienen los significados indicados en la fórmula (IV).

Los aldehídos de la fórmula (V) obtenidos según el procedimiento son sustancias perfumantes y productos aromáticos en parte conocidos, y parcialmente nuevos.

En los compuestos de tipo (III), (IV) y (V), R₁ está enlazado en posición m al anillo de fenilo, u significa alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, de modo especialmente preferente etilo, isopropilo y terc-butilo, y R₂ significa hidrógeno o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o metilo. De modo muy especialmente preferente, R₁ significa terc-butilo.

La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos, sin limitarse a los mismos. En los ejemplos, todos los datos en % se entienden como % en peso. (Abreviaturas: BMIM = 1,3-butilmetilimidazolio; EMIM = 1,3-etilmetilimidazolio; HMIM = 1-metilimidazolio; TEA = trietilamonio; TMA = trimetilamonio; BuPy = 1-butilpiridinio; m-TBT = m-terc-butiltolueno; p-TBT = p-terc-butiltolueno; o-TBT = o-terc-butiltolueno; DTBT = di-terc-butiltolueno; PhMe = tolueno).

Ejemplo 1

En un reactor de camisa doble de 7 l se dispusieron 3500 g de tolueno y se calentaron a 50°C, y a continuación se añadieron 175 g (1 mol) de cloruro de 1,3-butilmetilimidazolio. Se añadieron en porciones en el intervalo de 15 minutos 267 g (2 mol) de cloruro de aluminio. A continuación se agitó adicionalmente 1 h a 50°C y se otras 1,5 h a 25°C. Tras separación de fases se obtuvieron 875 g de una fase de catalizador negra-verde, constituida por BMIM [Al₂Cl₇] como disolución al 50,5% en tolueno, y se obtuvieron 3281 g de una fase de tolueno verdosa.

Ejemplo 2

En un reactor de camisa doble de 7 l se dispusieron 2500 g de tolueno y se añadieron 267 g (2 mol) de cloruro de aluminio. A continuación se añadieron (1 mol) 138 g de cloruro de trietilamonio en el intervalo de 10 minutos. Se agitó de modo subsiguiente 2 h a 25°C y 2 h a 45°C. Tras separación de fases se obtuvieron 895 g de una fase de catalizador negra-verdosa, constituida por Et₃NH [Al₂Cl₇] como disolución al 45,3% en tolueno y 2008 g de una fase de tolueno verdosa.

Ejemplo 3

En un reactor de camisa doble de 7 l se dispusieron 1807 g de tolueno y se calentaron a 50°C, y se añadieron 147 g (1 mol) de cloruro de etilmetilimidazolio. Se añadieron en porciones en el intervalo de 15 min 264 g (1,98 mol) de cloruro de aluminio. Se agitó de modo subsiguiente 1 h a 50°C y otras 1,5 h a 25°C. Tras separación de fases se obtuvieron 864 g de una fase de catalizador negra-verdosa, constituida por EMIM [Al₂Cl₇] como disolución al 47,6% en tolueno y 1333 g de una fase de tolueno verdosa.

Ejemplo 4

En un reactor de camisa doble de 7 l se dispusieron 437 g (4,7 mol) de tolueno y 4,6 kg (31,3 mol) de 4-terc-butiltolueno. Se añadió Et₃NH Al₂Cl₇ (al 45% en tolueno; 3,2 % en moles, referido a 4-terc-butiltolueno), y se agitó 1 h a 20°C. Una vez concluida la reacción se separaron las fases. Como fase inferior se obtuvieron 631 g de

catalizador $\text{Et}_3\text{NH Al}_2\text{Cl}_7$ (al 64% in tolueno/3-terc-butiltolueno/4-terc-butiltolueno/3,5-di-terc-butiltolueno). Se obtuvieron 5265 g de mezcla de productos (fase superior). La tabla 1 muestra la composición de la fase superior.

Ejemplos 5 a 10

5 La reacción se llevó a cabo de modo análogo al del ejemplo 4. El catalizador separado en el ejemplo 4 ($\text{Et}_3\text{NH Al}_2\text{Cl}_7$; al 64% en tolueno/3-terc-butiltolueno/4-terc-butiltolueno/3,5-di-terc-butiltolueno) se empleó de nuevo. Se emplearon 824 g de tolueno y 4,1 kg de 4-terc-butiltolueno. La reacción se llevó a cabo 6 veces de modo análogo. La tabla 1 muestra la composición de las fases superiores.

Tabla 1

10

	Tolueno [%]	m-TBT [%]	p-TBT [%]	o-TBT [%]	DTBT [%]
Ejemplo 4	20,98	(43,07)	(21,31)	(0,08)	(11,81)
Ejemplo 5	(22,18)	(43,99)	(21,70)	(0,08)	(11,67)
Ejemplo 6	(21,53)	(43,18)	(21,25)	(0,08)	(11,50)
Ejemplo 7	(21,47)	(42,86)	(21,09)	(0,07)	(11,41)
Ejemplo 8	21,37	(43,38)	(21,36)	(0,08)	(11,54)
Ejemplo 9	(21,47)	(43,07)	(21,55)	(0,08)	(11,65)
15 Ejemplo 10	(21,76)	(43,65)	(21,60)	(0,08)	(11,64)

Ejemplos 11 a 35

20

La reacción se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 4. Se variaron los catalizadores empleados, las cantidades de catalizador, tiempos de reacción, temperaturas, y las cantidades de empleo de tolueno. La tabla 2 muestra los resultados de ensayo, significando la abreviatura eq = equivalentes, y siendo FI% tanto por ciento en superficie de la valoración cromatográfica de gases.

Tabla 2

Ej.	Material catalizador % en moles		PhMe [eq]	Tiempo min	Tra. °C	Toluol FI%	m-TBT FI%	p-TBT FI%	DTBT FI%
11	1	5,7	1,4	30	25	59,44	26,12	12,74	1,61
12	1	13,2	1,4	30	25	54,58	29,00	14,26	2,09
13	1	13,2	1,4	140	25	59,39	25,77	12,58	1,66
14	1	1,9	1,4	30	2	59,30	26,43	12,65	1,52
15	1	2,4	2,9	30	2	74,06	17,22	8,20	0,50
16	2	2,3	1,4	30	25	58,44	1,28	40,09	-
17	3	1,9	1,4	30	25	58,51	1,28	40,07	-
18	4	2,1	1,4	30	25	58,00	1,29	40,53	-
19	5	2,7	1,4	30	25	58,06	1,29	40,49	-
20	6	2,5	1,4	30	25	58,70	26,48	12,93	1,59
21	7	2,2	1,4	30	25	58,95	26,40	12,87	1,57
22	8	2,7	1,4	30	25	58,69	26,10	12,63	1,49
23	9	2,5	1,4	30	25	58,05	26,48	12,93	1,65
24	10	2,0	1,4	30	25	57,13	1,32	41,35	-
25	7	2,7	1,4	30	25	56,52	3,00	39,70	0,09
26	11	3,1	1,4	30	25	57,04	1,32	41,29	-
27	12	2,2	1,4	30	25	59,64	25,19	12,33	1,48
28	13	2,1	1,4	30	25	57,52	1,31	40,96	-
29	14	2,1	1,4	30	25	57,74	1,30	40,78	-
30	15	2,5	1,4	60	50	58,45	1,27	40,06	-
31	7	2,0	1,4	120	25	59,52	25,42	13,45	1,57
32	7	2,0	0,2	30	25	22,17	43,85	21,63	11,80
33	7	1,0	0,2	12	25	22,22	43,67	21,92	11,93
34	7	0,4	0,2	30	25	22,15	43,69	21,77	11,87
35	7	0,1	0,2	60	25	16,97	5,69	75,06	1,07

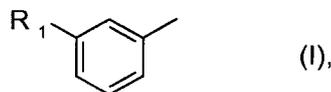
BMIM Al₂Cl₇ = 1; HMIM Cl = 2; BMIM Cl = 3; EMIM Cl = 4 EMIM OAc = 5; EMIM Al₂Cl₇ = 6; TEA Al₂Cl₇ = 7; TMA Al₂Cl₇ = 8; BuPy Al₂Cl₇ = 9; BMIM InCl₄ = 10; EMIM InCl₄ = 11; HMIM Al₂Cl₇ = 12; HMIM AlCl₄ = 13; HMIM InCl₄ = 14; BMIM Al Cl₄ = 15.

Ejemplo 36

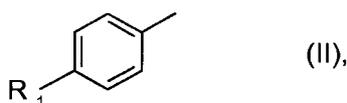
Se dispusieron 4,2 g de tolueno y 3,0 g de 4-terc-butiltolueno, y se añadió EMIM Al₂Cl₇ (al 45% en tolueno; 3 % en moles referido a 4-terc-butiltolueno), y se agitó 3 min a 20°C. Las fases se separaron y se extrajeron de la fase superior de productos de valor, y se analizaron. La muestra tenía la siguiente composición: tolueno 57 %; 3-terc-butiltolueno 27 %; 4-terc-butiltolueno 13 %; 3,5-di-terc-butiltolueno 1,7 %.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de alquiltoluenos m-substituidos de la fórmula (I)



5 donde R₁ significa alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, caracterizado porque se isomeriza un alquiltolueno p-substituido de la fórmula (II)



10 donde R₁ tiene el significado indicado en la fórmula (I), en presencia de líquidos iónicos para dar un alquiltolueno m-substituido de la fórmula (I).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean líquidos iónicos que contienen una mezcla de los componentes (a) y (b), donde

(a) un primer componente de la fórmula es MX₃ o MX₂, donde M significa metal, y X significa halógeno, y

15 (b) un segundo componente, seleccionado a partir del grupo halogenuro de alquilamonio, halogenuro de imidazolio, halogenuro de piridinio, halogenuro de fosfonio, y mezclas de estos compuestos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se emplean líquidos iónicos constituidos por los componentes (a) y (b).

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque la proporción de componentes (a)/(b) es mayor que 1/1.

20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque se emplean líquidos iónicos, donde el componente (a) es AlCl₃, AlBr₃, ZnCl₂, FeBr₃ y FeCl₃.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque se emplean líquidos iónicos, donde el componente (b) es halogenuro de imidazolio o halogenuro de alquilamonio.

25 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como componente (b) se emplea cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-metilimidazolio, cloruro de trietilamonio, cloruro de trimetilamonio, cloruro de tetrametilamonio, cloruro de tetraetilamonio, cloruro de 1-butilpiridinio o cloruro de 1-metilpiridinio.

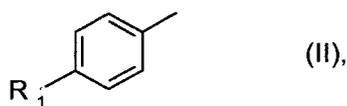
8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque la proporción de componentes (a)/(b) es mayor que 1,5/1 y menor que 2,1/1.

30 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la isomerización se efectúa a una temperatura entre 0°C y 100°C.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la isomerización se efectúa en un disolvente.

35 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se emplea tolueno, xilenos, diclorometano, clorobenceno, hexano, heptano, o mezclas de estos disolventes.

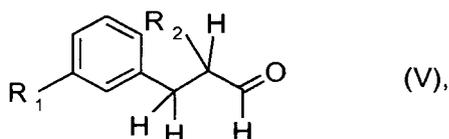
12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se emplea un alquiltolueno p-substituido de la fórmula (II)



donde R₁ significa etilo, isopropilo o terc-butilo.

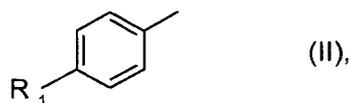
13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se selecciona 4-terc-butil-tolueno como compuesto de la fórmula (II).

5 14.- Procedimiento para la obtención de sustancias perfumantes y productos químicos aromáticos de la fórmula general (V)



10 donde R₁ significa alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, de modo especialmente preferente etilo, isopropilo o terc-butilo, y R₂ es hidrógeno o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, en especial hidrógeno o metilo, que comprende las etapas

a) isomerización de un alquiltolueno p-sustituido de la fórmula (II)

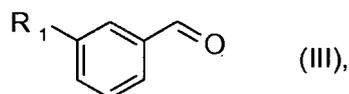


donde R₁ tiene el significado indicado en la reivindicación 1, en presencia de líquidos iónicos, para dar un alquiltolueno m-sustituido de la fórmula (I)



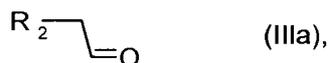
15 donde R₁ tiene el significado indicado en la reivindicación 1,

b) oxidación de tolueno m-alquilsustituido de la fórmula (I) para dar el benzaldehído m-alquilsustituido de la fórmula (III)

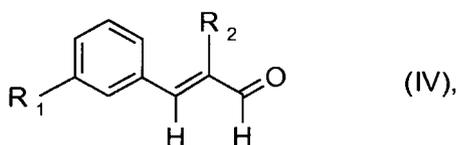


20 donde R₁ tiene el significado indicado en la fórmula (I),

c) condensación aldólica de benzaldehído de la fórmula (III) con un aldehído de la fórmula (IIIa)

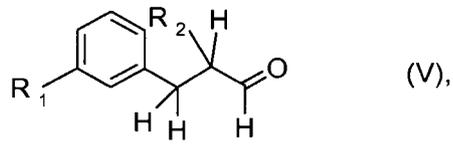


donde R₂ significa hidrógeno o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, para dar el aldehído cinámico de la fórmula (IV)



donde R_1 tiene el significado indicado en la fórmula (III) y R_2 tiene el significado indicado en la fórmula (IIIa), y

d) hidrogenación de aldehído cinámico de la fórmula (IV) para dar el fenilpropanal alquilsustituido de la fórmula (V)



5 donde R_1 y R_2 tienen los significados indicados en la fórmula (IV).