

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 236**

51 Int. Cl.:

C07C 45/00 (2006.01)

C07C 47/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2005 E 05707705 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 1725512**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos de carbonilo ópticamente activos**

30 Prioridad:

08.03.2004 DE 102004011543

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

27.02.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JOHANN, THORSTEN;
LÖBER, OLIVER;
BERGNER, EIKE JOHANNES;
EBEL, KLAUS;
HARTH, KLAUS y
WALSDORFF, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 530 236 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 preparación de compuestos de carbonilo ópticamente activos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de aldehídos o cetonas ópticamente activos con 3 a 25 átomos de carbono, que al menos presentan un estereocentro racemizable en posición α - y/o β con respecto a los grupos carbonilo.

Los aldehídos o cetonas quirales representan productos intermedios importantes para la preparación de compuestos altamente refinados. Además, por su parte, poseen una trascendencia central como sustancias reciclables o activas en campos de aplicación determinados, como, por ejemplo, de la industria de perfumes o de aromatizantes.

Debido a su difícil accesibilidad, a menudo los aldehídos o cetonas quirales se preparan o se usan en forma racémica o se producen a partir de fuentes naturales en forma ópticamente activa. La preparación o conversión de aldehídos o cetonas ópticamente activos a escala técnica a menudo impone estrechos límites, puesto que los compuestos anteriores son químicamente, en particular estereoquímicamente, lábiles y, por ende, no son compatibles con una pluralidad de condiciones de procedimiento o de reacción técnica como económicamente atractivas.

El documento DE-A 199 11 169 describe un procedimiento para la preparación de cetonas cíclicas α,β -insaturadas mediante deshidrogenación de cetonas cíclicas a temperatura elevada en presencia de un catalizador en la fase gaseosa.

El documento WO 97/33853 se refiere a un procedimiento para la deshidrogenación de alcoholes cíclicos secundarios en presencia de un catalizador, que contiene óxido de cinc y carbonato de calcio, a temperatura elevada en la fase gaseosa.

En los documentos CN-A 1059710 y CN-A 1059711 se describe un procedimiento para la preparación de alcanfor mediante la deshidrogenación de isoborneol en presencia de catalizadores sobre la base de CaO/ZnO. La reacción se llevó a cabo a presión reducida de 0 a 79,993 hPa (0 a 60 Torr).

En Bulletin de la sciéte chimique de france, vol. 45, 1929, páginas 1098 - 1107 se describe un procedimiento para la preparación de d-citronelal y l-rodinal mediante deshidrogenación catalítica de los alcoholes correspondientes en presencia de cobre como catalizador.

Un objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento que permita transformar alcoholes ópticamente activos con estereocentros racemizables en los aldehídos o cetonas ópticamente activos correspondientes mediante deshidrogenación y, en gran medida, con obtención de la configuración absoluta de los estereocentros racemizables.

De modo sorprendente, se consiguió el objetivo según la invención proporcionando un procedimiento para la preparación de aldehídos o cetonas ópticamente activos con 3 a 25 átomos de carbono, que al menos presentan un estereocentro racemizable en posición α - y/o β con respecto al grupo carbonilo, mediante deshidrogenación catalítica de los alcoholes primarios o secundarios ópticamente activos correspondientes en presencia de un catalizador, que contiene cinc y calcio en forma oxidada y/o en forma de sus carbonatos, en la fase gaseosa.

Por compuestos ópticamente activos, en el marco de la presente invención, se entienden aquellos compuestos, bien como tales o en forma disuelta, capaces de rotar el plano de polarización de la luz linealmente polarizada que los atraviesa. En el caso de compuestos con un centro estereogénico, a este respecto, se trata de mezclas no racémicas de ambos enantiómeros, es decir, de mezclas en las que ambos enantiómeros no están presentes a partes iguales. Una medida adecuada para describir esta situación es el llamado exceso enantiomérico (ee), cuya determinación mediante procedimientos adecuados, como, por ejemplo, cromatografía de gas, son conocidos per se por el experto.

Por el término estereocentro racemizable, a este respecto, se entiende en particular un átomo de carbono asimétricamente sustituido que bajo la acción de reactivos determinados, como, por ejemplo, ácidos o bases, pero también radicales libres, es capaz de adoptar, al menos de forma intermedia, una configuración trigonal-plana con pérdida de la información estereoquímica original. En particular, a este respecto se mencionan aquellos átomos de carbono asimétricos que junto con tres sustituyentes no hidrógeno portan un átomo de hidrógeno, que, por ejemplo, se puede sustraer mediante bases adecuadas. Como ejemplo adicional se pueden mencionar los centros de carbinol terciario asimétricamente sustituidos. En el sentido de la presente invención no son racemizables, por ejemplo, los átomos cabeza de puente asimétricos de compuestos bicíclicos o policíclicos con enlaces puente.

El procedimiento según la invención es adecuado para la deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios ópticamente activos con 3 a 25 átomos de carbono, que al menos portan un estereocentro racemizable en posición α y/o β con respecto a la función alcohol que se va a deshidrogenizar. En el caso de la conversión de alcoholes secundarios, con ello no se hace referencia asimismo al átomo de carbono asimétricamente sustituido que porta la función alcohol que se va a deshidrogenizar. Si se usan alcoholes quirales en forma racémica, entonces se obtienen los aldehídos y cetonas racémicos correspondientes con buen resultado. Preferentemente se usan los alcoholes primarios o secundarios quirales en forma ópticamente activa y se obtienen los aldehídos o cetonas ópticamente

activos correspondientes, en gran medida, con obtención de la configuración del estereocentro racemizable, es decir, en gran medida con eliminación de la racemización del estereocentro citado.

5 A partir de los alcoholes primarios o secundarios en forma ópticamente activa que portan un estereocentro racemizable en posición α o β con respecto a la función alcohol que se va a deshidrogenizar, son accesibles estos aldehídos o cetonas en forma ópticamente activa que presentan un estereocentro en posición α o β con respecto a la función carbonilo resultante mediante el procedimiento según la invención. El patrón de sustitución adicional o el número de sustituyentes de los sustratos deseados no es crítico y, en general, únicamente está limitado por la estabilidad de los sustituyentes o el compuesto a convertir en las condiciones de reacción deseada.

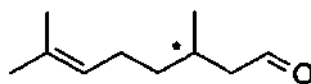
10 El procedimiento según la invención es adecuado en particular para la deshidrogenación respectivamente de alcoholes primarios y secundarios cicloalifáticos así como de cadena abierta ópticamente activos con al menos un estereocentro racemizable en posición α y/o β con respecto a la función alcohol que se va a deshidrogenizar, que respectivamente pueden ser ramificados o no ramificados y pueden portar de 3 a 25, preferentemente de 5 a 12, átomos de carbono con respecto a los aldehídos o cetonas ópticamente correspondientes. Entonces, de un modo según la invención se obtienen aldehídos o cetonas monocíclicos o de cadena abierta ramificados o no ramificados con al menos un estereocentro racemizable en posición α y/o β con respecto al grupo carbonilo. Los alcoholes que se van a deshidrogenizar también pueden presentar uno o más, generalmente de 1 a 3, dobles enlaces olefínicos, que son estables en las condiciones de reacción.

20 Los compuestos mencionados se pueden usar de un modo según la invención como compuestos individuales o en forma de mezclas de los mismos, en particular, en el caso de la conversión de compuestos con más de un estereocentro, en forma de mezclas de diastereómeros.

25 Compuestos de partida preferentes para llevar a cabo el procedimiento según la invención son alcoholes terpénicos ópticamente activos, en particular, alcoholes monoterpénicos o sesquiterpénicos, es decir, alcoholes con 5, 10 o 15 átomos de carbono, así como sus derivados. Se pueden mencionar, por ejemplo, los compuestos siguientes: 2-metil-butan-1-ol, 3,7-dimetil-oct-6-en-1-ol (citronelol), 3,7-dimetil-octan-1-ol, 8-p-menten-3-ol (isopulegol), p-mentan-3-ol (mentol), 2-metilciclohexanol, 3-metilciclohexanol, 2-metilciclopentanol, 3-metilciclopentanol, 2,6-dimetilciclohexanol o 2,3-dimetilciclohexanol.

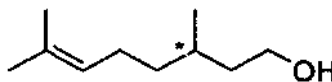
30 A partir de los compuestos mencionados se obtienen los aldehídos o cetonas correspondientes de un modo según la invención mediante deshidrogenación, que asimismo se pueden mencionar a título de ejemplo: 2-metil-butan-1-al, 3,7-dimetil-oct-6-en-1-al (citronelal), 3,7-dimetil-octan-1-al, 8-p-menten-3-ona (isopulegona), p-mentan-3-ona (mentona), 2-metilciclohexanona, 3-metilciclohexanona, 2-metilciclopentanona, 3-metilciclopentanona, 2,6-dimetilciclohexanona o 2,3-dimetilciclohexanona.

En especial medida, es adecuado el procedimiento para la preparación de citronelal ópticamente activo de fórmula (I)



(I)

a partir de citronelol ópticamente activo de fórmula (II).



(II)

35 A este respecto, según su naturaleza ambos enantiómeros del citronelol son igualmente adecuados como materiales de partida en el marco del procedimiento según la invención. Un material de partida preferente es R-(+)-citronelol (D-citronelol).

40 En el marco de la presente invención se usan preferentemente aquellos alcoholes que presentan un exceso enantiomérico de al menos el 85 % ee, especialmente preferentemente de al menos el 90 % ee y muy especialmente preferentemente de al menos el 95 % ee. Mediante la selección del exceso enantiomérico en el educto se puede influenciar el exceso enantiomérico del aldehído o cetona producto obtenido según la invención. Con especial ventaja, se seleccionan las condiciones de reacción, por ejemplo, la temperatura de reacción, de manera que el exceso enantiomérico del aldehído o cetona producto sea de al menos del 90 % aproximadamente, preferentemente al menos del 95 % aproximadamente del exceso enantiomérico del alcohol usado.

- 5 Para llevar a cabo el procedimiento según la invención son adecuados catalizadores que contienen cinc y calcio en forma oxidada y/o en forma de sus carbonatos. Además de los elementos mencionados, los catalizadores que se pueden usar según la invención también pueden contener uno o más elementos de los grupos 1, 2, 3, 4, 13 y/o 14, como, por ejemplo, Na, K, Mg, Ti, Zr, Al, C, Si, y/o Ge. A este respecto, en particular, se prefieren aquellos catalizadores que contienen óxido de cinc y carbonato de calcio.
- 10 Catalizadores preferentes para llevar a cabo el procedimiento según la invención son aquellos cuyos componentes activos están compuestos del 30 al 60 % en peso, preferentemente del 40 a 50 % en peso, de óxido de cinc y del 40 al 70 % en peso, preferentemente del 50 al 60 % en peso, de carbonato de calcio. Entre ellos, son adicionalmente preferentes aquellos cuyo componente de carbonato de calcio está presente en la transformación en calcita. Las proporciones mencionadas han de determinarse a partir de la masa de catalizador ardiente en la que están presentes respectivamente el cinc y calcio en forma de sus óxidos.
- 15 Los materiales de soporte adecuados de los catalizadores según la invención se describen, por ejemplo, en el documento DE A 197 57 297. Como material de soporte adicional también se consideran, por ejemplo, carbonato de calcio, así como materiales de soporte adecuados adicionales.
- 15 En una forma de realización preferente, los catalizadores que se pueden usar según la invención presentan una superficie específica según BET de 5 a 50 m²/g, preferentemente de 10 a 30 m²/g.
- Un catalizador de este tipo puede obtenerse, por ejemplo, mediante precipitación de compuestos de cinc y calcio escasamente solubles a partir de compuestos de cinc y calcio solubles en agua con una base y posterior procesamiento de un modo conocido per se, en el que
- 20 (a) como base se usa un carbonato básico soluble en agua,
 (b) si se desea, los compuestos de cinc y calcio escasamente solubles se filtran después de la precipitación
 (c) los compuestos de cinc y calcio filtrados si se desea se lavan,
 (d) los compuestos de cinc y calcio lavados de (c) se secan con obtención de un polvo, y, a continuación
 (e) el polvo de (d) se calcina a temperaturas de no más de 600 °C, y
- 25 (f) si se desea, el polvo calcinado se prensa para dar cuerpos moldeados
- Como sales de cinc y calcio se pueden usar acetato, sulfato, nitrato, cloruro, preferentemente nitrato, como nitrato de cinc, acetato de cinc, sulfato de cinc, acetato de calcio, nitrato de calcio, preferentemente nitrato de cinc y nitrato de calcio. Habitualmente se pueden usar soluciones acuosas de las sales correspondientes en concentraciones en el intervalo del 3 al 25, preferentemente del 10 al 25, en particular del 20 % en peso.
- 30 La proporción molar de cinc con respecto a calcio se selecciona preferentemente de modo que después de la calcinación los componentes activos del catalizador están compuestos del 30 al 60 % en peso de óxido de cinc y del 40 al 70 % en peso de carbonato de calcio, que preferentemente está presente en la transformación en calcita.
- 35 Como base se usan preferentemente carbonatos básicos solubles en agua, como carbonatos de metal alcalino, como carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, como hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, carbonato de amonio o hidrogenocarbonato de amonio, así como sus mezclas, preferentemente carbonato de sodio, especialmente preferentemente en forma de sus soluciones acuosas en concentraciones generalmente en el intervalo de 0,5 a 30, preferentemente de 10 a 25 gramos de base/100 gramos de solución.
- 40 La precipitación se lleva a cabo generalmente a temperaturas en el intervalo de 10 a 90 °C, preferentemente de 40 a 80 °C. Si se desea, se puede filtrar el precipitado después de la precipitación. En general, el precipitado filtrado si se desea se lava con agua, preferentemente hasta que no se aprecie más nitrato por medio de la prueba del anillo para nitrato, y, a continuación, se seca preferentemente a una temperatura en el intervalo de 90 a 150 °C con obtención de un polvo seco. El secado puede realizarse en una capa fija o móvil, preferentemente mediante secado por pulverización.
- 45 Entonces el producto secado se puede calcinar a temperaturas de no más de 600 °C, preferentemente en el intervalo de 300 a 600 °C, en particular de 400 a 475 °C, preferentemente en aire. Según observaciones previas, un calentamiento prolongado por encima de 600 °C conduce a la formación de la transformación en aragonito del CaCO₃. Entonces un calentamiento a corto plazo por encima de 600 °C no es un impedimento para la preparación de los catalizadores preferentes, mientras que no se forme aragonito (detección por medio de difracción de rayos X).
- 50 Después de la calcinación, se puede prensar el polvo calcinado si se desea para dar cuerpos moldeados como pellets, anillos, cilindros, etc., preferentemente pellets.

ES 2 530 236 T3

- En una forma de realización preferente se prensa el polvo calcinado junto con grafito, preferentemente con el 0,1 al 5, especialmente preferentemente con el 1 al 2,5, en particular del 2 % en peso, con respecto a la masa total de grafito.
- 5 En una forma de realización preferente adicional se prensa el polvo no calcinado de la etapa (c) (v.a.) para dar cuerpos moldeados, preferentemente para dar pellets, pellets de anillo, pellets esféricos, como se describe en el documento US-6,518,220, o trilobulados y los cuerpos moldeados así obtenidos se calcinan como se describe en la etapa (d). De forma alternativa, también se puede llevar a cabo una extrusión para dar hebras o hebras con forma de estrella, preferentemente para dar hebras.
- 10 El polvo y cuerpo moldeado calcinados así obtenidos se pueden usar como catalizadores, pudiendo contener estos catalizadores como componentes activos óxido de cinc y carbonato de calcio (en la transformación en calcita) y como componente pasivo, si se desea, grafito.
- En una forma de realización preferente adicional se usa un catalizador del tipo descrito, que presente un volumen de poro en el intervalo de 0,10 a 0,50 cm³/g, en particular de 0,20 a 0,35 cm³/g, con un diámetro de poro en el intervalo de 5 nm a 300 nm, preferentemente estando asociado al menos el 85 %, preferentemente más del 90 % de este volumen de poro con un diámetro de poro en el intervalo de 0,01 a 0,5 mm.
- 15 Los catalizadores especialmente preferentes del tipo mencionado son tales que presentan una resistencia a la compresión frontal en el intervalo desde 500 a 4000 N/cm², en particular desde 1000 a 2500 N/cm² y una resistencia a la compresión lateral desde 30 a 300 N, preferentemente desde 50 a 200 N.
- 20 Las superficies específicas según BET generalmente son de 5 a 50 m²/g, preferentemente de 10 a 30 m²/g. El volumen de poro en el intervalo de diámetros de poro entre 0,1 nm y 300 nm habitualmente posee valores entre 0,1 y 0,5 cm³/g, preferentemente 0,2 a 0,35 cm³/g con la condición de que al menos el 85 %, preferentemente más del 90 %, de este volumen de poro se encuentre en el intervalo de diámetros de poro desde 0,01 a 0,5 mm.
- La resistencia a la compresión frontal de los pellets preferentemente es de 500 a 4000 N/cm², en particular de 1000 a 2500 N/cm² y la resistencia a la compresión lateral de los compactados se encuentra preferentemente entre 30 y 300 N, preferentemente entre 50 a 200 N.
- 25 Con especial ventaja, se lava el precipitado de compuestos de cinc y calcio escasamente solubles, preferentemente hidroxicarbonato de cinc y carbonato de calcio, sobre prensas de filtro, se suspenden las tortas de filtración así obtenidas con agua y se pulveriza la suspensión para el secado en una torre de pulverización. De este modo, el polvo de pulverización seco obtenido se puede continuar tratando posteriormente como se ha descrito anteriormente.
- 30 El alcohol primario o secundario gaseoso se pone en contacto según la invención de un modo habitual per se con el catalizador usado, por ejemplo, en un reactor de lecho fijo, reactor tubular, reactor multitubular o en un reactor de lecho fluidizado, preferentemente en un reactor tubular en el que el catalizador se dispone de manera fija. Son especialmente preferentes los reactores multitubulares. El resultado se procesa de manera habitual por destilación.
- El alcohol ópticamente activo que se va a usar según la invención generalmente se vaporiza de un modo conocido per se, por ejemplo, en un vaporizador adecuado.
- 35 El procedimiento según la invención se lleva a cabo habitualmente a temperatura elevada. La temperatura de la fase gaseosa en la zona de reacción se selecciona en el intervalo de 250 a 600 °C, preferentemente desde 300 a 450 °C. En una forma de realización preferente se selecciona el intervalo de temperatura de tal forma que se obtiene una conversión en el intervalo desde el 20 al 60, preferentemente desde el 35 al 50 %, de alcohol. En el caso de citronelol como compuesto de partida, entonces la temperatura se selecciona preferentemente en el intervalo de 350 a 450 °C.
- 40 La presión de la fase gaseosa en la zona de reacción generalmente se selecciona en el intervalo de 0,03 a 1 MPa (0,3 a 10 bar).
- La carga del catalizador generalmente se selecciona en el intervalo de 0,5 a 3,0, preferentemente de 0,6 a 2,0, litros de alcohol por litro de catalizador y por hora. Diseños de reactores adecuadas para llevar a cabo el procedimiento según la invención son el reactor tubular de lecho fijo o reactor multitubular. En estos, el catalizador seleccionado se encuentra como lecho fijo en un tubo de reacción o en una multiplicidad de tubos de reacción. Habitualmente los tubos de reacción se calientan indirectamente mediante un gas, por ejemplo, un hidrocarburo como metano, que se quema por combustión en el espacio circundante al tubo de reacción o se usa un medio de transferencia de calor (baño de sales, gas circulante, etc.). También se puede realizar un calentamiento eléctrico del tubo de reacción con camisa calefactora. Los diámetros interiores de los tubos de reacción son de 2,5 a 15 cm aproximadamente. Un reactor multitubular de deshidrogenación típico comprende de 10 a 32000 tubos de reacción aproximadamente, preferentemente de 10 a 200 tubos de reacción aproximadamente. La temperatura en el interior de los tubos de reacción habitualmente oscila en el intervalo de 250 a 600 °C, preferentemente en el intervalo de 300 a 600 °C. La presión de trabajo habitualmente se encuentra entre 0,05 y 0,8 MPa (0,5 y 8 bar), frecuentemente entre 0,1 y 0,2 (1 y 2 bar).
- 50

5 El procedimiento según la invención también se puede llevar a cabo, como se describe en Chem. Eng. Sci. 1992 b, 47 (9-11) 2313, catalizado heterogéneamente en un lecho fluidizado. A este respecto, apropiadamente se hacen funcionar dos lechos fluidizados, uno al lado del otro, de los cuales uno generalmente se encuentra en el estado de regeneración. La presión de trabajo normalmente es de 0,1 a 0,2 MPa (1 a 2 bar), generalmente la temperatura de hidrogenación de 250 a 600 °C.

10 La hidrogenación catalítica según la invención se puede llevar a cabo con o sin gas que contiene oxígeno como alimentación simultánea y opcionalmente con adición de vapor de agua, nitrógeno, metano y/o argón. El reactor seleccionado puede presentar uno o más lechos de catalizador sucesivos. El número de lechos de catalizador puede ser de 1 a 20, apropiadamente de 1 a 6, preferentemente de 1 a 4 y en particular de 1 a 3. Los lechos de catalizador se hacen pasar radial o axialmente con gas de reacción. Generalmente se hace funcionar un reactor de bandejas de este tipo con un lecho fijo de catalizador. En el caso más sencillo, los lechos fijos de catalizador están dispuestos axialmente en un reactor horno de cuba o en los huecos anulares de las rejillas. A un reactor horno de cuba le corresponde una bandeja.

15 En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento según la invención se convierte un alcohol terpénico ópticamente activo, en particular, citronelol, preferentemente R-(+)-citronelol con un exceso enantiomérico de al menos el 90 % ee, preferentemente del 95 % ee frente a un catalizador, cuyo componente activo contiene del 54 al 57 % en peso de óxido de cinc y del 43 al 46 % en peso de carbonato de calcio (respectivamente determinado en forma de los óxidos de la masa de la masa de catalizador ardiente) en un reactor adecuado, por ejemplo, en un reactor tubular. A este respecto, se puede calentar el reactor mediante cualquier procedimiento adecuado, preferentemente mediante una sal fundida, hasta temperatura en el intervalo de 350 aproximadamente a 450 °C aproximadamente. La reacción tiene lugar en la fase gaseosa. Se obtienen buenos resultados, en particular, cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de oxígeno. Con ello, se conduce una mezcla de sustancias que contiene el educto que se va a deshidrogenar, por ejemplo, por una corriente de gas inerte, como, por ejemplo, una corriente de nitrógeno, sobre el catalizador seleccionado. Opcionalmente, también es posible un modo de operación autotérmico mediante combustión parcial de H₂ después de la introducción previa de una mezcla de sustancias que contienen H₂.

20 El aislamiento de los productos de reacción puede efectuarse según todos los procedimientos adecuados y conocidos per se por el experto. De este modo, se obtiene citronelal ópticamente activo en una conversión preferentemente del 30 aproximadamente al 60 % aproximadamente de rendimiento teórico con una selectividad de normalmente el 60 aproximadamente al 95 % aproximadamente.

30 Los aldehídos o cetonas ópticamente activos que se pueden preparar de un modo según la invención se pueden usar de diversos modos. En ocasiones, representan productos de partida o intermedios importantes para la síntesis de productos altamente refinados. Por tanto, por ejemplo, el citronelal ópticamente activo, preferentemente R-(+)-citronelal, representa un intermediario importante para la síntesis de mentol ópticamente activo, preferentemente L-mentol. Por tanto, se puede ciclar citronelal ópticamente activo a isopulegol ópticamente activo con el uso de catalizadores adecuados habitualmente ácidos o con adicéiz Lewis. A partir de ello, mediante hidrogenación es accesible el mentol ópticamente activo.

35 El ejemplo siguiente sirve para clarificar la invención, pero sin limitarla de ninguna manera.

Ejemplo 1:

40 Un reactor tubular que se puede calentar mediante una sal fundida se alimentó con 10,8 g de un catalizador que comprende el 55 % en peso de ZnO y el 45 % en peso de CaCO₃ en la transformación en calcita (determinados respectivamente en forma de óxidos de la masa de catalizador ardiente). A una temperatura de 400 °C se condujo una mezcla de 46 NI/h de nitrógeno y 3,44 g/h R-citronelol con un exceso enantiomérico del 95% ee sobre la carga. Se obtuvo citronelal con un exceso enantiomérico referente a R-citronelal del 95 % ee en una conversión del 50,2 % con una selectividad del 75,5 %.

45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de aldehídos o cetonas ópticamente activos con 3 a 25 átomos de carbono, que al menos presentan un estereocentro racemizable en posición α - y/o β con respecto al grupo carbonilo, mediante deshidrogenación catalítica de los alcoholes primarios o secundarios ópticamente activos correspondientes en presencia de un catalizador, que contiene cinc y calcio en forma oxidada y/o en forma de sus carbonatos, en la fase gaseosa.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se usa un catalizador que contiene óxido de cinc y carbonato de calcio.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se usa un catalizador cuyo componente activo está compuesto del 30 al 60 % en peso de óxido de cinc y del 40 al 70 % en peso de carbonato de calcio.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque el carbonato de calcio está presente en la transformación en calcita.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 para la preparación de aldehídos o cetonas monocíclicos o de cadena abierta ramificados o no ramificados.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 para la preparación de 2-metilbutan-1-al, 3,7-dimetiloct-6-en-1-al, 3,7-dimetiloctan-1-al, 8-p-menten-3-ona, p-mentan-3-ona, 2-metilciclohexanona, 3-metilciclohexanona, 2-metilciclopentanona, 3-metilciclopentanona, 2,6-dimetilciclohexanona o 2,3-dimetilciclohexanona ópticamente activos.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 para la preparación de citronelal ópticamente activo a partir de citronelol ópticamente activo.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el exceso enantiomérico (ee) del aldehído o de la cetona obtenidos se corresponde con al menos el 90% del exceso enantiomérico del alcohol usado.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la deshidrogenación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 250 a 600 °C.
10. Procedimiento para la preparación de mentol ópticamente activo, que comprende la preparación de citronelal según las reivindicaciones 1 a 9, la ciclación al isopulegol y posterior hidrogenación.