

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 873**

51 Int. Cl.:

**C07C 41/48** (2006.01)  
**C07C 45/42** (2006.01)  
**C07C 45/62** (2006.01)  
**C07C 45/81** (2006.01)  
**C07C 45/74** (2006.01)  
**C07C 45/82** (2006.01)  
**C07C 45/51** (2006.01)  
**C07C 45/85** (2006.01)  
**C25B 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2011 E 11754665 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2616424**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de 2-metil-3-(4-terc-butilfenil)-propanal con alta pureza de isómeros para**

30 Prioridad:

**16.09.2010 EP 10177074**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.12.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRIESBACH, ULRICH;  
BOTZEM, JÖRG y  
STECKER, FLORIAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 553 873 T3**

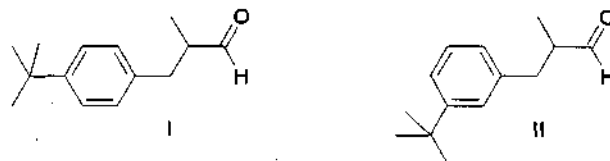
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

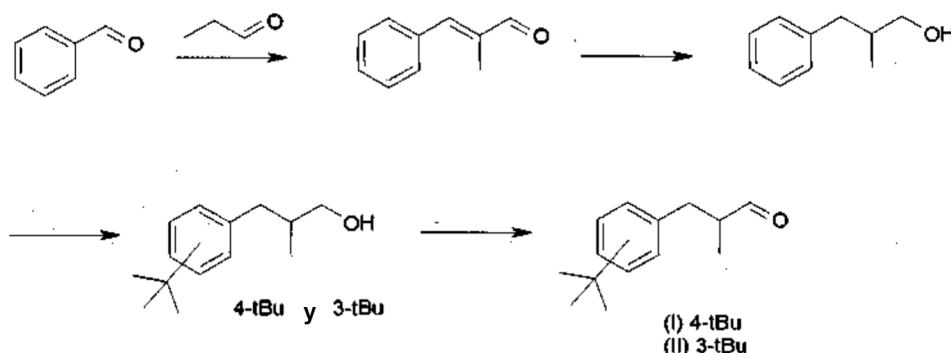
Procedimiento para la preparación de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal con alta pureza de isómeros *para*

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal con alta pureza de isómeros *para*, así como a un procedimiento para la preparación de 4-*terc*-butilbenzaldehído con alta pureza de isómeros *para*.

2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal se usa especialmente como aroma del lirio de los valles y en este sentido frecuentemente también se denomina con el nombre comercial registrado Lysmeral<sup>®</sup>, Lilial<sup>®</sup> o Lilestralis<sup>®</sup>. A causa de los procedimientos de fabricación usados, el 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal de fórmula (I) comercializado contiene siempre también partes de 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal de fórmula (II).

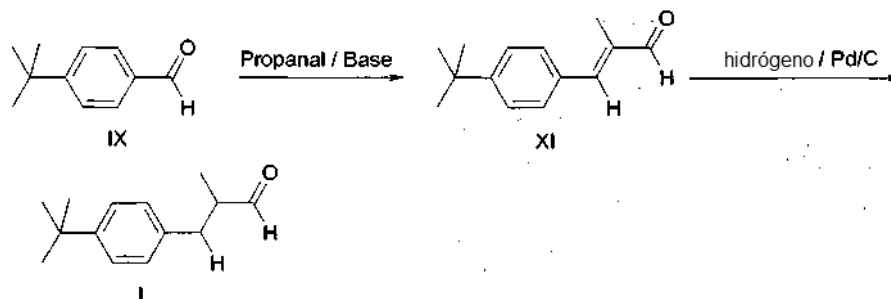


Se conocen varios procedimientos que posibilitan el acceso al compuesto (I) o mezclas de compuestos (I) y (II). Así, el documento EP 0 045 571 enseña un acceso a los compuestos (I) y (II) partiendo de benzaldehído mediante condensación con propanal y posterior hidrogenación del aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado para dar 2-metil-3-fenil-1-propanol.

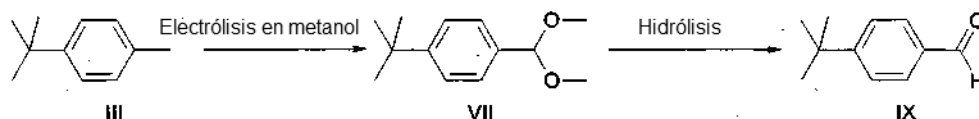


Mediante el control de las condiciones de reacción en la introducción del resto *terc*-butilo en el 2-metil-3-fenil-1-propanol puede ajustarse en cierta medida la relación entre el correspondiente isómero *para* y el isómero *meta*. Ambos alcoholes isómeros se deshidrogenan a continuación para dar los compuestos objetivo (I) y (II).

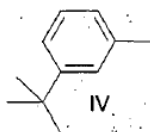
Otro procedimiento para la preparación de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal se describe en el documento WO 2001/027061 y en la bibliografía allí citada.



En el documento EP 0 638 665 y la bibliografía allí citada se describe la síntesis del diacetal de fórmula VII, que puede transformarse por hidrólisis en el correspondiente aldehído de fórmula IX, obteniéndose el diacetal de fórmula VII por oxidación electroquímica de 4-*terc*-butiltolueno de fórmula III.



5 El 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal preparado según el documento WO 2001/027061 contiene habitualmente aproximadamente del 0,5 al 2 % en peso del correspondiente isómero *meta* de fórmula II, en concreto 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal, referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas I y II, ya que el 4-*terc*-butiltolueno usado como producto de partida contiene aproximadamente del 1 al 5 % en peso de 3-*terc*-butiltolueno de fórmula IV referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas III y IV.



10 En el documento DE 102 23 970 se describe la purificación por destilación de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal de fórmula I a partir de una mezcla en bruto mediante una columna de pared divisoria, aislándose 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal con un contenido de impurezas de menos del 1,0 % en peso.

El documento US 2875131 A describe en el Ejemplo 1 la preparación de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanol partiendo de *p*-*terc*-butilbenzaldehído, que se hace reaccionar con propionaldehído y a continuación se hidrogena.

Bosma y col. (Bosma y col, S. Afr. J. Chem. 1999, 52(4), 133-144) describen la preparación de 4-*terc*-butiltolueno por oxidación anódica.

15 Moritz y Wolfenstein (Moritz y Wolfenstein, Chem. Ber. 1899, 32, 2531-2534) desvelan la preparación de 3-*terc*-butilbenzaldehído y la correspondiente fenilhidrazona.

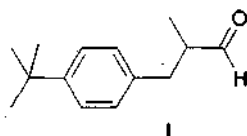
El documento WO 2009/059944 A1 describe un procedimiento para la preparación de benzaldehído-dimetilacetales mediante metoxilación anódica de éteres bencílicos.

20 Hasta ahora, la presencia de 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal (fórmula II) en una cantidad del 0,2 al 70 % en peso en la mezcla de productos no representaba ninguna limitación de las propiedades como sustancia olorosa del 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal (fórmula I). El documento C. Sell, Angew. Chem. 2006, 118, 6402-6410 describe 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal (fórmula II) como de olor más intenso que 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal (fórmula I). De ahí que hasta hace muy poco se deseaba incluso por motivos perfumísticos un cierto contenido de 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal (fórmula II) en las composiciones de sustancias olorosas que contienen el aroma del lirio de los valles anteriormente citado.

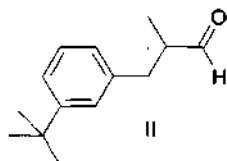
30 Con motivo de cambios en los requisitos del mercado era, sin embargo, necesario reducir el contenido de componentes secundarios en el 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal (fórmula I), especialmente 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal (fórmula II), de modo que en el 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal (fórmula I) preparado según el procedimiento descrito anteriormente el contenido de 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal (fórmula II) indeseado con habitualmente más del 0,5 % en peso referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas I y II se encuentra claramente muy elevado.

35 Era objetivo de la presente invención, por ello, proporcionar un procedimiento sencillo y fácil de implementar que haga accesible el 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal (fórmula I) en una pureza de isómeros tal que el contenido de 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal (fórmula II) en el 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal (fórmula I) preparado sea claramente inferior al de los productos hasta ahora disponibles en el mercado, sin reducir, sin embargo, la rentabilidad del procedimiento drásticamente.

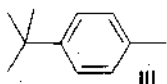
Este objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la preparación de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal de fórmula I



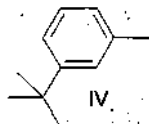
con un contenido de menos del 0,3 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso de 2-metil-3-(3-*tert*-butilfenil)-propanal de fórmula II



- 5 referido al total de la masa de los compuestos de fórmula I y II, partiendo de 4-*tert*-butiltolueno de fórmula III

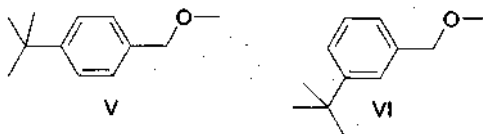


con un contenido del 0,5 al 5 % en peso de 3-*tert*-butiltolueno de fórmula IV



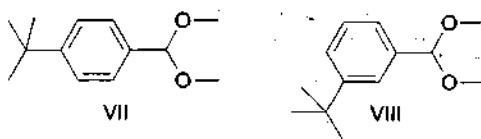
- 10 referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas III y IV como material de partida que comprende las etapas de procedimiento:

a) metoxilación electroquímica anódica de una mezcla que contiene los compuestos de fórmulas III y IV así como los éteres bencílicos de fórmulas V y VI que se originan como productos intermedios

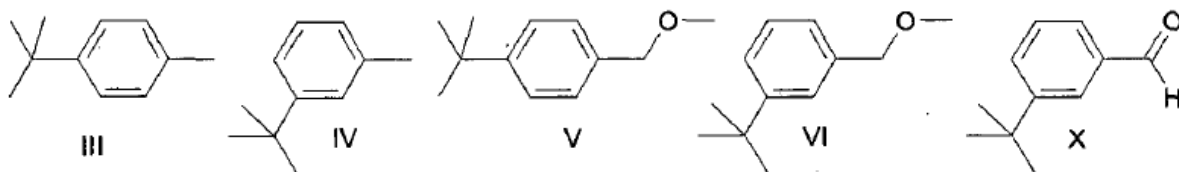


15

para dar los dimetilacetales de fórmulas VII y VIII

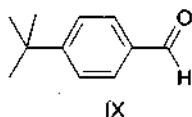


- 20 en una solución electrolítica que comprende metanol, al menos una sal conductora así como en su caso un codisolvente o varios codisolventes distintos en la que la destilación se lleva a cabo en dos pasos en la etapa de procedimiento b), al destilarse en una primera destilación mediante una primera columna de destilación un destilado en la cabeza de la primera columna de destilación, que contiene en más del 80 % en peso una mezcla que consiste en productos de partida que no han reaccionado de fórmulas III y IV, así como los éteres bencílicos originados como productos intermedios en la etapa de procedimiento a) de fórmulas V y VI y el benzaldehído de fórmula X



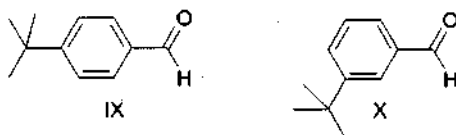
25

y en una segunda destilación mediante una segunda columna de destilación el benzaldehído de fórmula IX



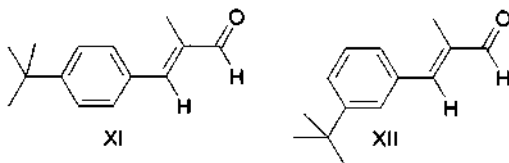
5 con un contenido de menos del 0,5 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso del benzaldehído de fórmula X, referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas IX y X se separa del fondo de la primera destilación en la cabeza de la segunda columna de destilación, y usándose en su caso de nuevo en la etapa de procedimiento a) el destilado obtenido en la cabeza de la primera columna de destilación, que contiene los compuestos de fórmulas III, IV, V, VI y X, junto con el 4-*tert*-butiltolueno de fórmula III usado como material de partida;

10 b) hidrólisis de la mezcla de los dimetilacetales de fórmulas VII y VIII formada en la etapa de procedimiento a) para dar los correspondientes benzaldehídos de fórmulas IX y X

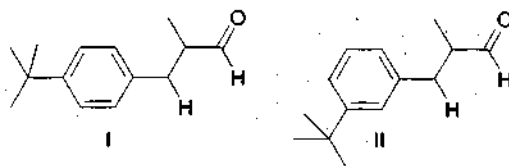


seguido de un empobrecimiento del benzaldehído de fórmula X mediante destilación;

15 c) reacción de la mezcla de los benzaldehídos de fórmulas IX y X obtenida en la etapa de procedimiento b), conteniendo la mezcla menos del 0,3 % en peso del benzaldehído de fórmula X, con propanal en condiciones básicas para dar los deshidrocinamaldehídos de fórmulas XI y XII;



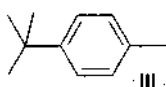
d) hidrogenación catalítica de los deshidrocinamaldehídos preparados en la etapa de procedimiento c), de fórmulas XI y XII para dar los propanales de fórmulas I y II,



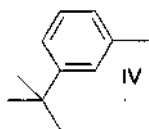
20 siendo el contenido de propanal de fórmula II menos del 0,3 % en peso referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas I y II, en su caso seguido de una separación de restos de disolvente, precursores y productos secundarios mediante destilación,

25 e) en su caso destilación final de los propanales de fórmulas I y II obtenidos en la etapa de procedimiento d) para el empobrecimiento del propanal de fórmula II.

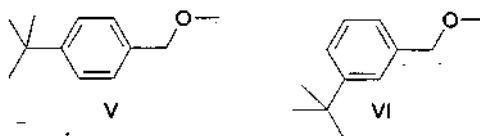
En la etapa de procedimiento a) del procedimiento según la invención se hace reaccionar una mezcla que contiene 4-*tert*-butiltolueno de fórmula III



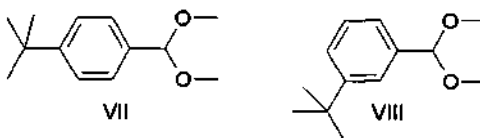
con un contenido del 0,5 al 5 % en peso de 3-*tert*-butiltolueno de fórmula IV



referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas III y IV como material de partida, así como los éteres bencílicos de fórmulas V y VI originados como productos intermedios



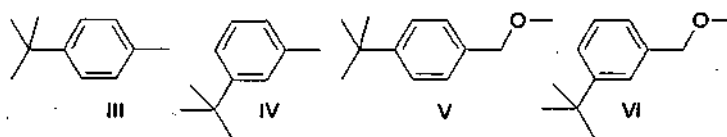
- 5 en una solución electrolítica que comprende metanol, al menos una sal conductora, así como en su caso un codisolvente o varios codisolventes diferentes mediante metoxilación electroquímica anódica para dar los dimetilacetales de las fórmulas VII y VIII



- 10 La metoxilación electroquímica anódica de derivados de tolueno se conoce en principio y se describe por ejemplo en el documento EP 0 638 665 y la bibliografía allí citada, como por ejemplo en los documentos DE-A 41 06 661 y EP 0 012 240, así como en los documentos: H. Pütter, (2001) Industrial electroorganic chemistry. En: H. Lund, O. Hammerich (ed.) Organic electrochemistry, 4<sup>a</sup> ed., Marcel Dekker, New York, NY 2001, pág. 1259-1307, así como P. Loyson, S. Gouws, B. Zeelie, S. Afr. J. Chem., 2002, 55, 125-131, y P. Loyson, S. Gouws, B. Barton, M. Ackermann, S. Afr. J. Chem., 2004, 57, 53-56 y la bibliografía allí citada, estando incluidos en su totalidad en la presente divulgación los documentos citados, así como todos los otros documentos citados en la presente solicitud por referencia (= incorporated by reference in their entirety).

- 15 La solución electrolítica contiene en el ámbito del procedimiento según la invención, junto a las sustancias de partida de fórmulas III y IV (toluenos) así como los éteres bencílicos de fórmulas V y VI originados como productos intermedios, al menos metanol, así como al menos una sal conductora.

20



- 25 En las sales conductoras, que pueden estar contenidas en la solución electrolítica, se trata en general de sales alcalinas, de tetra(alquilo-C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)amonio, preferentemente de tri(alquilo-C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)metilamonio. Como contraiones se contemplan sulfato, hidrogenosulfato, sulfato de alquilo, sulfato de arilo, sulfonato de alquilo, sulfonato de arilo, halogenuros, fosfatos, carbonatos, fosfatos de alquilo, carbonatos de alquilo, nitrato, alcoholatos, tetrafluoroborato o perclorato.

Además se contemplan como sales conductoras los ácidos derivados de los aniones anteriormente citados, es decir, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, así como ácidos carboxílicos.

- 30 Junto a ello son apropiados como sales conductoras también líquidos iónicos. Se describen líquidos iónicos apropiados en "Ionic Liquids in Synthesis", ed. Peter Wasserscheid, Tom Welton, editorial Wiley VCH, 2003, Cap. 1 a 3 así como en el documento DE-A 102004011427.

- 35 Las sales conductoras preferidas en la etapa de procedimiento a) del procedimiento según la invención son metilsulfato de metiltributilamonio (MTBS), metilsulfato de metiltriethylamonio, metilsulfato de sodio, etanosulfonato sódico y ácido sulfúrico.

En el ámbito de una forma de realización preferida de la etapa de procedimiento a) del procedimiento según la invención se elige la concentración de la sal conductora en la solución electrolítica habitualmente en el intervalo del

0,1 al 30 por ciento en peso ( % en peso), preferentemente en el intervalo del 0,2 al 10 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,25 al 4 % en peso. Todos los datos de % en peso están referidos al peso total de la solución electrolítica.

5 Otra forma de realización preferida de la etapa de procedimiento a) del procedimiento según la invención se caracteriza porque se lleva a cabo la metoxilación electroquímica anódica a una temperatura de la solución electrolítica en el intervalo de 35 a 70 °C, especialmente en el intervalo de 45 a 60 °C.

10 Además de eso se lleva a cabo la etapa de procedimiento a) del procedimiento según la invención preferentemente de tal manera que se lleva a cabo la metoxilación electroquímica anódica a una presión absoluta en el intervalo de 0,05 a 10 MPa (500 a 100000 mbar), preferentemente a una presión absoluta en el intervalo de 0,1 a 0,4 MPa (1000 a 4000 mbar).

15 En su caso se añaden codisolventes habituales a la solución electrolítica. A este respecto se trata de disolventes inertes habituales en general en la química orgánica con un alto potencial de oxidación. Por ejemplo se citarían carbonato de dimetilo o carbonato de propileno. En el ámbito de una forma de realización preferida se lleva a cabo la etapa de procedimiento a) del procedimiento según la invención por ello en presencia de carbonato de dimetilo y/o carbonato de propileno como codisolventes.

Como codisolvente es apropiada de forma general también agua, el contenido de agua en el electrolito (=solución electrolítica) es preferentemente menor igual al 20 % en peso, especialmente menor igual al 10 % en peso, preferentemente menor igual al 5 % en peso, especialmente menor igual al 0,05 % en peso.

20 En otra forma de realización preferida de la etapa de procedimiento a) del procedimiento según la invención se usa un electrolito (=solución electrolítica) cuyo contenido de agua se encuentra habitualmente en el intervalo del 0,001 al 5 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,01 al 1 % en peso, de manera especialmente preferida en el intervalo del 0,01 al 0,5 % en peso. Todos los datos de % en peso están referidos al peso total de la solución electrolítica al comienzo de la reacción.

25 La presente invención comprende además el reconocimiento de que es ventajoso que el contenido de agua de la solución electrolítica durante toda la etapa de procedimiento a) sea menor igual al 20 % en peso, especialmente menor igual al 10 % en peso, preferentemente menor igual al 5 % en peso, especialmente menor igual al 0,05 % en peso, especialmente menor igual al 0,01 % en peso.

30 Los contenidos de agua pueden determinarse mediante diferentes procedimientos conocidos en la bibliografía. Especialmente apropiada es la titulación de Karl-Fischer. El agua puede haberse añadido como codisolvente al electrolito, derivarse de una de las sustancias usadas, tales como por ejemplo metanol o ácido sulfúrico, o introducirse en la síntesis mediante la recirculación de *terc*-butilbenzaldehído (véase, por ejemplo, la etapa 2.3 del Ejemplo 2). Si se recircula *terc*-butilbenzaldehído a la metoxilación electroquímica (etapa a) del procedimiento), tiene lugar así en el electrolito en medio ácido (pH < 7) la acetalización del *terc*-butilbenzaldehído para dar el correspondiente *terc*-butil-i con liberación de un equivalente de agua. Preferentemente, el agua que se forma durante la acetalización del *terc*-butilbenzaldehído se retira del equilibrio.

35 La retirada del agua puede conseguirse por destilación, preferentemente mediante uso de un disolvente y/o agente arrastrador, tal como por ejemplo tolueno o metanol.

Otra posibilidad para retirar el agua del electrolito consiste en el uso de agentes que absorben agua, tales como por ejemplo ortoésteres.

40 En una forma de realización preferida de la invención, la solución electrolítica contiene en la etapa de procedimiento a) del 0,1 al 10 % en peso de un ortoéster o mezclas de diferentes ortoésteres. Los % en peso se refieren al peso total de la solución electrolítica.

45 En una forma de realización preferida de la presente invención, la solución electrolítica contiene en la etapa de procedimiento a) junto al metanol, al menos una sal conductora, así como en su caso un codisolvente o varios codisolventes diferentes en un 0,1 a un 10 % en peso referido al peso total de la solución electrolítica, preferentemente del 0,2 al 5 % en peso, de manera muy especialmente preferida del 0,5 al 5 % en peso de un ortoéster o mezclas de diferentes ortoésteres.

50 Bajo el concepto ortoéster se entiende ésteres de alquilo y arilo de los ácidos ortocarboxílicos libres no conocidos, es decir, compuestos de fórmula general  $R_1-C(OR_2)_3$ , representando R1 H, restos alquilo C1 a C6 y representando R2 independientemente entre sí a restos alquilo C1 a C6.

Apropiados como ortoésteres son, por ejemplo, el ortoéster del ácido fórmico (ortoformiato) ( $R_1=H$ ) u ortoésteres de ácido acético (ortoacetatos,  $R_1=CH_3$ ), así como mezclas de los mismos.

Apropiados como ortoéster del ácido fórmico son, por ejemplo, el ortoéster trimetilico del ácido fórmico ( $R_1=H$ ,  $R_2=CH_3$ ) o el ortoéster trietilico del ácido fórmico ( $R_1=H$ ,  $R_2=C_2H_5$ )

Apropiados como ortoéster del ácido acético son, por ejemplo, el ortoéster trimetílico del ácido acético ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ) o el ortoéster trietílico del ácido acético ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ).

5 Preferentemente se usa el ortoéster trimetílico del ácido fórmico ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ) o el ortoéster trimetílico del ácido acético ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ), de manera muy especialmente preferida ortoéster trimetílico del ácido fórmico ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ).

Los ésteres metílico y etílico del ácido acético así como ésteres metílicos y etílicos del ácido fórmico que se forman como productos de acoplamiento a este respecto pueden retirarse a continuación de la mezcla de reacción fácilmente por destilación en una etapa siguiente del procedimiento. Se prefiere el uso de ortoéster trimetílico del ácido fórmico (ortoformiato de trimetilo, trimetoximetano, CAS 14-73-5).

10 En una forma de realización preferida de la invención se elige la cantidad de ortoéster de tal manera que la relación molar del ortoéster a la suma del *tert*-butilbenzaldehído contenido en la solución electrolítica (mediante adición o recirculación) se encuentra en el intervalo de 0,1 hasta 1,5 a 1, preferentemente en el intervalo de 0,1 hasta 1 a 1.

En una forma de realización, el ortoéster, por ejemplo ortoformiato de trimetilo, se dosifica en porciones y/o de forma continua al electrolito.

15 Otra posibilidad de retirada del agua del electrolito consiste en el uso de cambiadores iónicos o tamices moleculares. Los cambiadores iónicos, también denominados intercambiadores iónicos, y tamices moleculares se conocen como tales. Los tamices moleculares se seleccionan preferentemente de zeolitas naturales y sintéticas, que pueden presentarse en forma de bolitas (perlas), como polvo o varillas. Preferentemente se usa un tamiz molecular de 4 Å, de manera especialmente preferida un tamiz molecular de 3 Å.

20 En una forma de realización de la presente invención se mezcla el electrolito de la etapa de procedimiento a) con tamiz molecular o preferentemente cambiador iónico y se deja actuar el tamiz molecular o cambiador iónico sobre el electrolito, por ejemplo al agitar la suspensión de tamiz molecular o cambiador iónico en el electrolito, y de hecho de forma prolongada o durante ciertos intervalos. En lugar de agitar se puede también remover o bombear, hasta que se consiga un contenido de agua < 0,5 % en peso. Después de la acción del tamiz molecular o intercambiador  
25 iónico sobre el electrolito se requiere separar el tamiz molecular o el cambiador iónico. La separación puede efectuarse mediante destilación o decantación del electrolito o preferentemente mediante filtración.

30 En una forma de realización de la invención se seca la solución electrolítica antes de llevar a cabo la etapa de procedimiento a) a través de un tamiz molecular, preferentemente a través de un tamiz molecular 4 Å, de manera especialmente preferida a través de un tamiz molecular 3 Å hasta un contenido de agua menor igual al 0,05 % en peso, y el tamiz molecular se separa del electrolito antes de la etapa de procedimiento a) mediante filtración.

Los tamices moleculares usados para la retirada del agua pueden regenerarse tras la separación (por ejemplo mediante el flujo de aire caliente o calentando al vacío) y usarse de nuevo. Tales procedimientos son conocidos por el experto en la materia.

35 En el uso de electrolitos con un contenido reducido de agua en la metoxilación electroquímica son ventajosos por ejemplo una selectividad más alta de la reacción, así como un gasto de energía eléctrica específico más reducido, referido al producto válido (en kg) comparado con el por lo demás idéntico, electrolito no seco o solo parcialmente.

40 La etapa de procedimiento a) del procedimiento según la invención puede llevarse a cabo en todos los tipos de celdas electrolíticas habituales compartimentadas o sin compartimentar. Puede llevarse a cabo con buen éxito tanto de manera discontinua como continua. En el ámbito de una forma de realización preferida se lleva a cabo la etapa de procedimiento a) del procedimiento según la invención de forma continua. Preferentemente se trabaja de forma continua con celdas de circulación sin compartimentar.

Muy especialmente apropiadas son celdas de brecha capilar o celdas de placas apiladas de conexión bipolar en las que los electrodos están configurados como placas y dispuestos en planos paralelos (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1999 edición electrónica, Sexta Edición, VCH-Verlag Weinheim, Volumen Electrochemistry, capítulo 3.5 special cell designs, así como capítulo 5, Organic Electrochemistry, Subcapítulo 5.4.3.2 Cell Design). Como material de electrodo se prefieren metales nobles tales como platino, electrodos de óxidos mixtos, tales como RuOxTiOx (los así llamados electrodos DSA) o materiales que contienen carbono, tales como electrodos de grafito, carbono vítreo o diamante. De manera muy especialmente preferida se usan electrodos de grafito. En el ámbito de una forma de realización preferida se lleva a cabo la etapa de procedimiento a) del procedimiento según la invención  
50 con uso de una celda de placas apiladas.

Las densidades de corriente con las que se lleva a cabo la etapa de procedimiento a), son en general de 1 a 1000 mA/cm<sup>2</sup>, preferentemente de 10 a 100 mA/cm<sup>2</sup>. De manera especialmente preferida, la etapa de procedimiento a) del procedimiento según la invención se lleva a cabo a densidades de corriente entre 10 y 50 mA/cm<sup>2</sup>. En general se trabaja a presión normal. Presiones mayores se aplican preferentemente cuando se debe trabajar a temperaturas más altas, para evitar la ebullición de los compuestos de partida o del disolvente.  
55

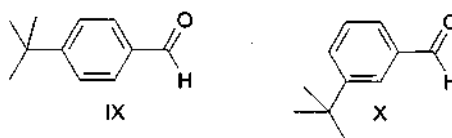


Como materiales anódicos son apropiados, por ejemplo, metales nobles tales como el platino u óxidos metálicos como el óxido de rutenio u óxido de cromo u óxidos mixtos del tipo RuO<sub>x</sub>, TiO<sub>x</sub> así como electrodos de diamante. Se prefieren el grafito o electrodos de carbono.

5 Como materiales catódicos se contemplan, por ejemplo, el hierro, acero, acero inoxidable, níquel, o metales nobles como el platino, así como grafito o materiales de carbono, así como electrodos de diamante. Se prefiere el sistema grafito como ánodo y cátodo así como grafito como ánodo y níquel, acero inoxidable o acero como cátodo.

Se prefiere un procedimiento según la invención en el que el 4-*terc*-butiltolueno de fórmula III usado en la etapa de procedimiento a) como material de partida presenta un contenido del 2 al 4 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,5 al 3,5 % en peso de 3-*terc*-butiltolueno de fórmula IV, referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas III y IV. Junto al 4-*terc*-butiltolueno usado, respectivamente, de nuevo como material de partida, pueden también añadirse los productos de partida de fórmulas III y IV que no han reaccionado en la etapa b) del procedimiento y se han recuperado, así como los éteres de bencilo de fórmulas V y VI formados como productos intermedios, al 4-*terc*-butiltolueno de fórmula III nuevo, es decir, usado por primera vez en la etapa de procedimiento a), con un contenido del 0,5 al 5, preferentemente del 2 al 4 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,5 al 3,5 % en peso de 3-*terc*-butiltolueno de fórmula IV. El contenido de 3-*terc*-butiltolueno de fórmula IV en el 4-*terc*-butiltolueno de fórmula III recuperado en la etapa b) del procedimiento se desvía habitualmente del contenido de 3-*terc*-butiltolueno presente en el 4-*terc*-butiltolueno usado de nuevo.

En la etapa b) del procedimiento según la invención tiene lugar la hidrólisis de la mezcla de dimetilacetales de fórmulas VII y VIII formada en la etapa de procedimiento a) para dar los correspondientes benzaldehídos de fórmulas IX y X



seguido de un empobrecimiento del benzaldehído de fórmula X mediante destilación.

La hidrólisis de los dimetilacetales de fórmulas VII y VIII a los correspondientes benzaldehídos de fórmulas IX y X en presencia de agua en medio ácido se conoce en principio y se describe por ejemplo en H. Pütter, (2001) Industrial electroorganic chemistry. En: H. Lund, O. Hammerich (ed.) Organic electrochemistry, 4<sup>a</sup> ed., Marcel Dekker, New York, NY 2001, pág. 1288-1289, o K. Schwetlick, Organikum, 21. Edición 2001, Wiley-VCH, Weinheim, pág. 182.

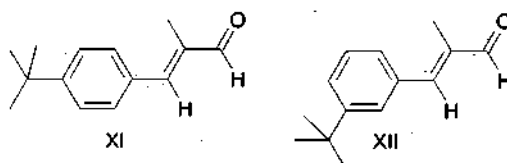
El benzaldehído indeseado de fórmula X se separa mediante destilación. Con ello se obtiene preferentemente un benzaldehído de fórmula IX, que presenta un contenido de menos del 0,5 % en peso, preferentemente menos del 0,3 % en peso, preferentemente menos del 0,2 % en peso, especialmente menos del 0,1 % en peso del benzaldehído de fórmula X, referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas IX y X.

Se prefiere un procedimiento según la invención en el que la mezcla de benzaldehídos de fórmulas IX y X obtenida tras la destilación en la etapa de procedimiento b) presenta un contenido de menos del 0,1 % en peso del benzaldehído de fórmula X, referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas IX y X.

Preferentemente, la primera columna de destilación usada en la etapa de procedimiento b) presenta más de 40, especialmente más de 50 platos teóricos. Las columnas están equipadas preferentemente con envases de tejido metálico obtenibles en el mercado, tal como pueden obtenerse de compañías como Montz o Sulzer.

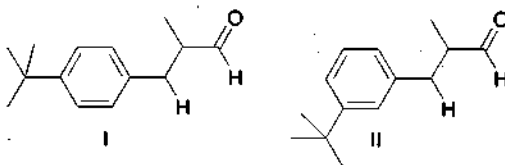
La destilación en dos etapas preferida puede en principio realizarse también al mismo tiempo en una única columna de pared divisoria. Se prefiere sin embargo una destilación en la que ambas etapas de destilación se realizan separadamente entre sí, de manera especialmente preferida en dos columnas de destilación diferentes, respectivamente adaptadas a los especiales requisitos de separación.

En la etapa de procedimiento c), la mezcla de los benzaldehídos de fórmulas IX y X obtenida en la etapa de procedimiento b), conteniendo la mezcla menos del 0,3 % en peso del benzaldehído de fórmula X, se hace reaccionar con propanal en condiciones básicas para dar los deshidrocinamaldehídos de fórmulas XI y XII



45

En la etapa de procedimiento d) se hidrogenan catalíticamente los deshidrocinamaldehídos de fórmulas XI y XII preparados en la etapa de procedimiento c) para dar los propanales de fórmulas I y II,



- 5 siendo el contenido del propanal de fórmula II menor del 0,3 % en peso referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas I y II, en su caso seguido de una separación de restos de disolvente, precursores y productos secundarios mediante destilación.

En la etapa de procedimiento e) se someten en su caso los propanales de fórmulas I y II obtenidos en la etapa de procedimiento d) a una destilación final para el empobrecimiento del propanal de fórmula II.

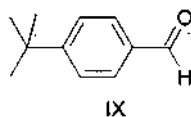
- 10 Las etapas de procedimiento c) y d) se llevan a cabo habitualmente tal como se describe en el documento WO 2001/027061 o en H. Surburg, J. Panten, Common Fragrance and Flavor Materials, 5. Edición, Wiley-VCH, Weinheim 2006, pág. 115-117.

Se prefiere un procedimiento según la invención en el que en la etapa de procedimiento d) el producto en bruto de la hidrogenación catalítica se somete a una destilación para la separación de restos de disolvente, precursores y productos secundarios.

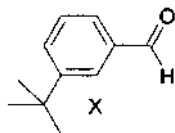
- 15 En caso de que el propanal obtenido de fórmula I presente todavía un contenido demasiado alto de propanal de fórmula II, el contenido de propanal de fórmula II puede empobrecerse todavía más mediante una destilación final. Una destilación final tal se lleva a cabo preferentemente en una columna de pared divisoria, como por ejemplo se describe en el documento DE 10223970.

- 20 Se prefiere especialmente un procedimiento según la invención en el que la mezcla de propanales de fórmulas I y II obtenida tras la destilación en la etapa de procedimiento d) o e) presenta un contenido de menos del 0,05 % en peso del propanal de fórmula II referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas I y II.

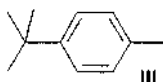
Otro objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de 4-*tert*-butilbenzaldehído de fórmula IX



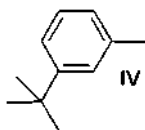
- 25 con un contenido de menos del 0,1 % en peso de 3-*tert*-butilbenzaldehído de fórmula X



referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas IX y X, partiendo de 4-*tert*-butiltolueno de fórmula III

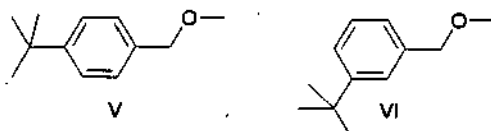


- 30 con un contenido del 0,5 al 5 % en peso de 3-*tert*-butiltolueno de fórmula IV

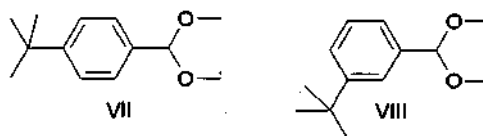


referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas III y IV como material de partida que comprende las etapas de procedimiento:

- 5 a) metoxilación electroquímica anódica de una mezcla que contiene compuestos de fórmulas III y IV así como los éteres bencílicos de fórmulas V y VI originados como productos intermedios

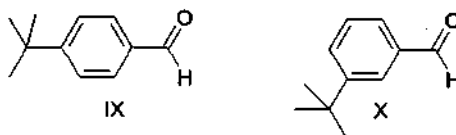


para producir los dimetilacetales de fórmulas VII y VIII

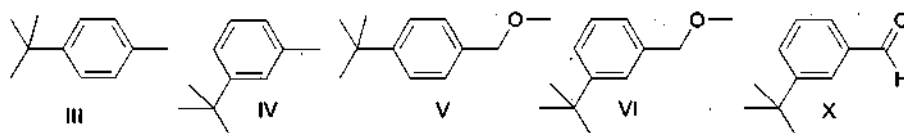


- 10 en una solución electrolítica que comprende metanol, al menos una sal conductora, así como en su caso un codisolvente o varios codisolventes diferentes;

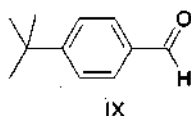
b) hidrólisis de la mezcla de dimetilacetales de fórmulas VII y VIII formada en la etapa de procedimiento a) para dar los correspondientes benzaldehídos de fórmulas IX y X



- 15 seguido de un empobrecimiento del benzaldehído de fórmula X mediante destilación, llevándose a cabo la destilación en dos pasos en la etapa de procedimiento b) al destilar en una primera destilación mediante una primera columna de destilación un destilado en la cabeza de la primera columna de destilación, que contiene en más del 80 % en peso una mezcla que consiste en productos de partida de fórmulas III y IV que no han reaccionado, así como los éteres bencílicos de fórmulas V y VI originados como productos intermedios en la etapa de procedimiento a) y el benzaldehído de fórmula X



- 20 y en una segunda destilación mediante una segunda columna de destilación el benzaldehído de fórmula IX



- 25 con un contenido de menos del 0,5 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso del benzaldehído de fórmula X referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas IX y X se separa en la cabeza de la segunda columna de destilación del fondo de la primera destilación, y usándose en su caso de nuevo en la etapa de procedimiento a) el destilado obtenido en la cabeza de la primera columna de destilación, que contiene los

compuestos de fórmulas III, IV, V, VI y X, junto con el 4-*terc*-butiltolueno de fórmula III usado como material de partida.

Se describieron ya anteriormente formas de realización preferidas de la etapa de procedimiento a).

5 Mientras que el fondo de la segunda destilación en la etapa de procedimiento b) habitualmente se desecha, se puede añadir el destilado obtenido en la cabeza de la primera columna de destilación de nuevo parcial o completamente a la mezcla, que se somete en la etapa de procedimiento a) a la metoxilación electroquímica anódica.

10 Se prefiere un procedimiento para la preparación de 4-*terc*-butilbenzaldehído de fórmula IX, usándose el destilado obtenido en la etapa de procedimiento b) en la cabeza de la primera columna de destilación junto con el 4-*terc*-butiltolueno de fórmula III usado como material de partida de nuevo en la etapa de procedimiento a).

Al volver a usar en la etapa de procedimiento a) del destilado obtenido en la etapa de procedimiento b) en la cabeza de la primera columna de destilación se enriquece especialmente el benzaldehído de fórmula X indeseado y además el éter bencílico de fórmula VI.

15 La composición del destilado obtenido en la cabeza de la primera columna de destilación puede determinarse, por ejemplo, mediante cromatografía de gases.

Preferentemente, tras una ejecución repetida de las etapas de procedimiento a) y b) se desecha una parte de hasta el 50 % en peso, de manera especialmente preferida entre el 1 y el 20 % en peso, especialmente entre el 2 y 7 % en peso del destilado obtenido en la cabeza de la primera columna de destilación.

20 De manera especialmente preferida, la parte desechada del destilado consiste en más del 15 % en peso, especialmente en más del 20 % en peso, en el éter bencílico de fórmula VI y en el benzaldehído de fórmula X referido a la masa de la fracción.

25 Como alternativa puede separarse el benzaldehído de fórmula X del destilado que se obtiene en la cabeza de la primera columna de destilación también mediante una transformación química en una nueva sustancia, especialmente un sólido que se diferencia claramente en sus propiedades físicas del resto de componentes líquidos de fórmulas III, IV, V y VI.

30 Además se prefiere por ello un procedimiento para la preparación de 4-*terc*-butilbenzaldehído de fórmula IX, separándose el benzaldehído de fórmula X del destilado que se obtiene en la cabeza de la primera columna de destilación después de transformación química en un sólido, de los otros componentes líquidos del destilado, especialmente los compuestos de fórmulas III, IV, V y VI, y usándose el destilado purificado en esencia libre de aldehído junto con el 4-*terc*-butiltolueno de fórmula III usado como material de partida de nuevo en la etapa de procedimiento a).

35 El experto en la materia conoce de los procedimientos clásicos para la caracterización y purificación de aldehídos líquidos mediante transformación de la función aldehído, diferentes derivados, que o son sólidos a temperatura ambiente o que poseen un diferente perfil de solubilidad que los componentes líquidos de fórmulas III, IV, V y VI. El benzaldehído de fórmula X puede transformarse por ejemplo en un derivado de hidrazona, derivado de semicarbazona, oxima, imina o producto de adición de bisulfito sólido a temperatura ambiente, y separarse mediante procedimientos de separación sólido-líquido conocidos, tales como por ejemplo filtración o centrifugación. En el caso del producto de adición de bisulfito puede separarse este también mediante disolución en agua del resto de componentes líquidos hidrófobos de fórmulas III, IV, V y VI.

40 Se prefiere por tanto especialmente el procedimiento anteriormente descrito para la preparación de 4-*terc*-butilbenzaldehído de fórmula IX en el que el benzaldehído de fórmula X del destilado que se obtiene en la cabeza de la primera columna de destilación, mediante transformación química en un derivado de hidrazona sólido a temperatura ambiente, derivado de semicarbazona, oxima, imina, o producto de adición de bisulfito, se retira de los otros componentes líquidos de fórmulas III, IV, V y VI, y a continuación se usa de nuevo en la etapa de procedimiento a) el destilado purificado en esencia libre de aldehído junto con el 4-*terc*-butiltolueno de fórmula III usado como material de partida.

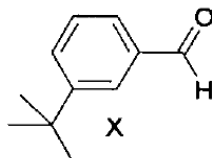
45 El benzaldehído de fórmula IX que se puede obtener según el procedimiento para la preparación de 4-*terc*-butilbenzaldehído de fórmula IX anteriormente descrito, que presenta un contenido de menos del 0,1 % en peso del benzaldehído de fórmula X referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas IX y X, puede usarse preferentemente en la etapa de procedimiento c) del procedimiento para la preparación de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal de fórmula I descrito al principio. Con ello las formas de realización preferidas en el procedimiento para la preparación de 4-*terc*-butilbenzaldehído de fórmula IX anteriormente descrito también representan formas de realización especialmente preferidas en las etapas de procedimiento a) y b) del procedimiento para la preparación de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal de fórmula I.

55

El 3-*terc*-butilbenzaldehído de fórmula X es indeseado como intermedio en la preparación de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal. El 3-*terc*-butilbenzaldehído de fórmula X representa, sin embargo, un material de partida valioso para otras síntesis, ya que el patrón de sustitución 1,3 es solo difícilmente accesible. Su separación, purificación y uso o comercialización con otros fines aumenta con ello la rentabilidad del presente procedimiento en su conjunto.

- 5 Mediante la rediseñación del sólido que puede obtenerse tras la separación de los otros componentes líquidos del destilado es posible obtener el aldehído de fórmula X con una pureza de al menos el 80 % en peso.

Un objeto adicional de la presente invención es por ello también un procedimiento para la preparación del benzaldehído de fórmula X



- 10 con una pureza de al menos el 80 % en peso que comprende las etapas de procedimiento:

i) transformación química del benzaldehído de fórmula X que está contenido en el destilado que se obtiene en la cabeza de la primera columna de destilación, como anteriormente se ha descrito, en un sólido;

ii) separación del sólido formado en la etapa de procedimiento i) del resto de componentes líquidos del destilado, especialmente de los compuestos de fórmulas III, IV, V y VI;

- 15 iii) liberación del benzaldehído de fórmula X del sólido separado en la etapa de procedimiento ii).

Se prefiere un procedimiento para la preparación del benzaldehído de fórmula X tal como se ha descrito anteriormente, por el que se transforma en la etapa de procedimiento i) el benzaldehído de fórmula X en un derivado de hidrazona, derivado de semicarbazona, oxima, imina o producto de adición de bisulfito sólido a temperatura ambiente, por el que se separa en la etapa de procedimiento ii) el derivado de hidrazona, derivado de semicarbazona, oxima, imina o producto de adición de bisulfito formado en la etapa de procedimiento i) del resto de componentes líquidos del destilado, especialmente de los compuestos de fórmulas III, IV, V y VI, y por el que se libera el benzaldehído de fórmula X en la etapa de procedimiento iii) a partir del derivado de hidrazona, derivado de semicarbazona, oxima, imina o producto de adición de bisulfito separado en la etapa de procedimiento ii).

En el caso de la separación del benzaldehído de fórmula X del destilado que, como se describió anteriormente, se obtiene en la cabeza de la primera columna de destilación, en forma de un derivado de hidrazona, un derivado de semicarbazona, de oxima, de una imina o del producto de adición de bisulfito, puede también procesarse directamente con uno de estos derivados, sin liberar de nuevo el 3-*terc*-butilbenzaldehído de fórmula X de esto. Si el objetivo de la síntesis es, por ejemplo, 3-*terc*-butilbencilamina, se retira el 3-*terc*-butilbenzaldehído de fórmula X de los otros componentes del destilado de la primera columna de destilación de fórmulas III, IV, V y VI como imina del 3-*terc*-butilbenzaldehído y se reduce la imina del 3-*terc*-butilbenzaldehído según procedimientos habituales hasta dar la 3-*terc*-butilbencilamina.

El procedimiento según la invención para la preparación de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal de fórmula I se caracteriza especialmente por su fácil integrabilidad en un procedimiento existente, sin tener que cambiar la base de materias primas, es decir, la pureza del material de partida 4-*terc*-butiltolueno de fórmula III, o la ruta de síntesis principal. También se caracteriza el procedimiento según la invención para la preparación de 4-*terc*-butilbenzaldehído de fórmula IX, como se ha descrito anteriormente, por su fácil integrabilidad en un procedimiento existente, sin tener que cambiar la base de materias primas o la ruta de síntesis principal.

La destilación llevada a cabo en la etapa de procedimiento b) del procedimiento según la invención para la preparación de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal de fórmula I y del procedimiento según la invención para la preparación de 4-*terc*-butilbenzaldehído de fórmula IX, especialmente la destilación en dos pasos, que sirve para el empobrecimiento del 3-*terc*-butilaldehído de fórmula X en la preparación de 4-*terc*-butilbenzaldehído de fórmula IX en alta pureza, abre un acceso rentable a 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal de fórmula I de alta pureza, unido a la posibilidad de obtener el 3-*terc*-butilaldehído de fórmula X, de otra manera no fácilmente accesible.

La invención se explica mediante los siguientes ejemplos que, no obstante, no son limitantes de la invención.

45

**Ejemplo comparativo 1 - Preparación de una mezcla que contiene el 98,5 % en peso de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal y del 0,7 al 1,5 % en peso de 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal**

Etapa 1.1.- Síntesis de los *terc*-butilbenzaldehído-dimetilacetales (VII) y (VIII):

5 Una mezcla que consistía en un 22 % en peso de *terc*-butiltolueno con un contenido del 96 % en peso de 4-*terc*-butiltolueno (III) y el 3 % en peso de 3-*terc*-butiltolueno (IV), el 77,5 % en peso de metanol como disolvente y el 0,5 % en peso de ácido sulfúrico como sal conductora se sometió a electrólisis en un reactor operado de forma continua en la celda de brecha capilar en electrodos de grafito a una temperatura de 45 °C a 60 °C y una densidad de corriente de 42 A/dm<sup>2</sup>, hasta que se ajustó en la mezcla de reacción un contenido de aproximadamente el 14 % en peso de 4-*terc*-butilbenzaldehído-dimetilacetal (VII).

10 Con la ejecución repetida de la etapa 1.1 se llevó a cabo la electrólisis a temperaturas de 45 °C a 60 °C, ajustándose en la mezcla de reacción un contenido del 12 al 16 % en peso de 4-*terc*-butilbenzaldehído-dimetilacetal (VII).

Etapa 1.2. - Hidrólisis de los *terc*-butilbenzaldehído-dimetilacetales (VII) y (VIII) para dar los *terc*-butilbenzaldehídos (IX) y (X) y purificación por destilación:

15 Para el tratamiento se descargó la mezcla de reacción de forma continua de la célula electrolítica y se completó con mezcla de reacción fresca, que consistía en el 22 % en peso de *terc*-butiltolueno con un contenido del 96 % en peso de 4-*terc*-butiltolueno y el 3 % en peso de 3-*terc*-butiltolueno, el 77,5 % en peso de metanol como disolvente y el 0,5 % en peso de ácido sulfúrico como sal conductora. El disolvente metanol se eliminó por destilación y el acetal en bruto que quedaba se hidrolizó con agua. Tras la separación de fases se obtuvo un producto en bruto que junto a 4- y 3-*terc*-butilbenzaldehído contenía 3- y 4-*terc*-butiltolueno todavía no reaccionado así como 3- y 4-*terc*-butilbencilmetiléter como productos intermedios recirculables. El tratamiento por destilación se llevó a cabo en dos pasos (columna de destilación 1, columna de destilación 2). Como columna de destilación 1 sirvió una columna con buen efecto, con aproximadamente 60 platos teóricos.

20 En primer lugar se separaron los 3- y 4-*terc*-butiltoluenos así como 3- y 4-*terc*-butilbencilmetiléteres (V y VI) de menor punto de ebullición en la cabeza de la columna de destilación 1 (perfil de temperatura: T<sub>fondo</sub> = 158,5 °C, T<sub>cabeza</sub> = 142 °C a 3,5 kPa (35 mbar)) y se devolvieron a la electrólisis (véase etapa 1.3.).

25 El fondo de la columna de destilación 1, que contenía 3-*terc*-butilbenzaldehído (X), 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) así como sustancias de alto punto de ebullición, se puso en la columna de destilación 2. En la columna de destilación 2 se separaron los 4- y 3-*terc*-butilbenzaldehídos en la cabeza de las impurezas de alto punto de ebullición y se suministraron a la condensación con propanal (véase etapa 1.4.). El fondo de destilación de la columna de destilación 2 se desechó.

30 La destilación se llevó a cabo de tal manera que se obtuvo un *terc*-butilbenzaldehído, que consistía en un 97 % en peso de 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) y un 1,5 % en peso de 3-*terc*-butilbenzaldehído (X).

Etapa 1.3. - Recirculación del producto de cabeza de la columna de destilación 1:

El producto de cabeza originado en la columna de destilación 1 se recirculó hacia la síntesis (etapa 1.1.).

35 Etapa 1.4. – Etapas siguientes:

Las siguientes etapas se llevaron a cabo tal y como se describe en el documento WO 2001/027061. Se obtuvo un 2-metil-3-(*terc*-butilfenil)-propanal, que contenía aproximadamente el 98,5 % en peso de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal y aproximadamente el 1,1 % en peso de 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal.

40 Con la ejecución repetida de la síntesis descrita en el ejemplo comparativo 1 se obtuvieron mezclas que respectivamente contenían aproximadamente el 98,5 % en peso de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal y entre el 0,7 y el 1,5 % en peso de 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal.

**Ejemplo 2 - Preparación de 4-*terc*-butilbenzaldehído con alta pureza de isómeros**

Etapa 2.1. - Síntesis de los *terc*-butilbenzaldehído-dimetilacetales (VII) y (VIII):

45 La síntesis se llevó a cabo análogamente al Ejemplo comparativo 1, etapa 1.1. Se usaron las mismas sustancias de partida.

Etapa 2.2. - Hidrólisis de los *terc*-butilbenzaldehído-dimetilacetales (VII) y (VIII) para dar los *terc*-butilbenzaldehídos (IX) y (X) y purificación por destilación:

50 Para el tratamiento se descargó de forma continua mezcla de reacción de la célula electrolítica y se completó con mezcla de reacción fresca. El disolvente se eliminó por destilación y el acetal en bruto que quedaba se hidrolizó con agua. Tras la separación de fases se obtuvo un producto en bruto que contenía junto a 4- y 3-*terc*-butilbenzaldehído 3- y 4-*terc*-butiltolueno que todavía no había reaccionado así como 3- y 4-*terc*-butilbencilmetiléter como productos

intermedios que pueden recircularse. El tratamiento por destilación se llevó a cabo en dos pasos (columna de destilación 1, columna de destilación 2). La columna de destilación 1 es una columna con buen efecto, con aproximadamente 60 platos teóricos.

5 A continuación se separaron los 3- y 4-*terc*-butiltoluenos, 3- y 4-*terc*-butilbencilmetiléter, así como 3-*terc*-butilbenzaldehído de menor punto de ebullición en la cabeza de la columna de destilación 1 (perfil de temperatura:  $T_{\text{fondo}} = 159\text{ °C}$ ,  $T_{\text{cabeza}} = 147\text{ °C}$  a 3,5 kPa (35 mbar)) y se devolvieron a la electrólisis (véase etapa 2.3.), originándose 4-*terc*-butilbenzaldehído en el fondo de la columna de destilación 1.

10 El fondo de la columna de destilación 1, que contenía especialmente 4-*terc*-butilbenzaldehído así como sustancias con alto punto de ebullición se puso en la columna de destilación 2. En la columna de destilación 2 se separó 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) en la cabeza de las impurezas de alto punto de ebullición y se suministró a la condensación con propanal (véase etapa 2.4.). El fondo de destilación de la columna de destilación 2 se desechó.

La destilación se llevó a cabo de tal manera que se obtuvo un *terc*-butilbenzaldehído, que en un 98-99 % en peso consistía en 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) y en un 0,02 - 0,08 % en peso en 3-*terc*-butilbenzaldehído (X).

Etapas 2.3. - Recirculación del producto de cabeza de la columna de destilación 1:

15 El producto de cabeza originado en la columna de destilación 1 se recirculó hacia la síntesis (etapa 2.1.). Ya que tras ejecución repetida de las etapas 2.1 y 2.2 el producto recirculado de cabeza de la columna de destilación 1 contiene cantidades crecientes de 3-*terc*-butilbenzaldehído (X) y el 3-*terc*-butilbenzaldehído no puede separarse del 4-*terc*-butilbencilmetiléter (V) por destilación, se separó una parte escasa (2-7 % en peso) del producto de cabeza de la columna de destilación 1 y se desechó.

20 Etapas 2.4. – Etapas siguientes:

Las siguientes etapas se llevaron a cabo como se describe en el documento WO 2001/027061. Se obtuvo un 2-metil-3-(*terc*-butilfenil)-propanal, que consistía en > 99,0 % en peso en 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal y < 0,05 % en peso en 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal.

25 **Ejemplo 3 - Preparación de 4-*terc*-butilbenzaldehído con alta pureza de isómeros con la sal conductora metilsulfato de metiltributilamonio (MTBS)**

30 Etapa 3.1. - Síntesis de los *terc*-butilbenzaldehído-dimetilacetales (VII) y (VIII): una mezcla que consistía en un 23 % en peso de *terc*-butiltolueno con un contenido del 96 % en peso de 4-*terc*-butiltolueno (III) y el 3 % en peso 3-*terc*-butiltolueno (IV), el 74 % en peso de metanol como disolvente y el 3,0 % en peso de metilsulfato de metiltributilamonio (MTBS) como sal conductora se sometió a electrólisis en un reactor operado de forma continua en la celda de brecha capilar en electrodos de grafito a una temperatura de 45 °C a 60 °C y una densidad de corriente de 22 A/dm<sup>2</sup>, hasta que se ajustó en la mezcla de reacción un contenido de aproximadamente el 14 % en peso de 4-*terc*-butilbenzaldehído-dimetilacetal (VII).

Con la ejecución repetida de la etapa 3.1 se llevó a cabo la electrólisis a temperaturas de 45 °C a 60 °C, ajustándose en la mezcla de reacción un contenido del 12 al 16 % en peso de 4-*terc*-butilbenzaldehído-dimetilacetal (VII).

35 Etapa 3.2. - Hidrólisis de los *terc*-butilbenzaldehído-dimetilacetales (VII) y (VIII) para dar los *terc*-butilbenzaldehídos (IX) y (X) y purificación por destilación:

40 Para el tratamiento se descargó de forma continua mezcla de reacción de la celda electrolítica y se completó con mezcla de reacción fresca. El disolvente se eliminó por destilación y para la separación de la sal conductora MTBS se llevó a cabo una evaporación total al vacío en una evaporador de capa fina a de 180 °C a 220 °C y de 1 kPa a 2 kPa (10 mbar a 20 mbar). El MTBS que no podía evaporarse se devolvió a la electrólisis (etapa 3.1.). El acetal en bruto se condensó y se hidrolizó con agua. Tras la separación de fases se obtuvo un producto en bruto que junto a 4- y 3-*terc*-butilbenzaldehído contenía 3- y 4-*terc*-butiltolueno que todavía no ha reaccionado, así como 3- y 4-*terc*-butilbencilmetiléter como productos intermedio recirculables. El tratamiento por destilación se llevó a cabo en dos pasos (columna de destilación 1, columna de destilación 2) tal como en la etapa 2.2.

45 Etapa 3.3. - Recirculación del producto de cabeza de la columna de destilación 1 ejecución como en la etapa 2.3.

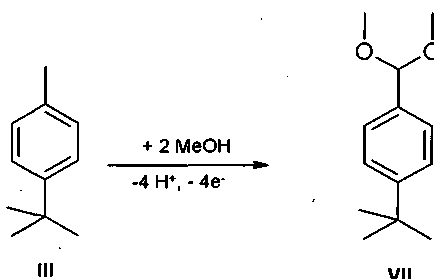
Etapas 3.4. – Etapas siguientes:

Ejecución tal como en la etapa 2.4.

Electrólisis discontinua para la preparación de 4-*terc*-butilbenzaldehidodimetil-acetal (VII)

50 Aparataje: celda de flujo no compartimentada con 11 electrodos de grafito circulares (SGL MKUS F04, separación: 1 mm, 10 brechas), contenido de celda aproximadamente 3 kg electrolito

- Electrolito: 600 g (20 % en peso) de producto de cabeza de la columna de destilación 1 (véase etapa 2.3 del Ejemplo 2 (contiene hasta un 20,1 % en peso de 3-*terc*-butilbenzaldehído), 2390 g (79,6 % en peso) de MeOH, 10,5 g de ácido sulfúrico concentrado (0,35 % en peso, contenido >96 %) así como un contenido variable de ortoformiato de trimetilo (siempre que no se indique otra cosa)
- 5 Electrólisis hasta la conversión total de 4-*terc*-butiltolueno (III), determinado mediante cromatografía de gases
- Densidad de corriente: 3,4 A dm<sup>-2</sup> (siempre que no se indique otra cosa).
- Temperatura: 53 °C (siempre que no se indique otra cosa).
- 10 El producto de cabeza de la columna de destilación 1 usado tiene la composición de los componentes principales mostrada en la Tabla B-1 (datos en % de GC-FI, 600 g de pesada). En el % de GC-FI que falta para el 100 % se trata de componentes secundarios no determinados con más detalle. Siempre que se haya añadido ortoformiato de trimetilo (TMOF) al electrolito, se redujo el contenido de metanol en el electrolito en el mismo valor, es decir, la suma del contenido de metanol y TMOF en el electrolito es constante. Los % de GC-FI indicados se hacen iguales para el
- 15 balance de los ensayos al % en peso de GC, de modo que se calculan las partes en peso de los componentes principales dando los valores citados en la tabla B-1. Como punto final de la electrólisis se seleccionó la conversión total de 4-*terc*-butiltolueno (III) y se determinó mediante cromatografía de gases. La cantidad de carga eléctrica indicada hasta la conversión total de III se calcula a partir de la duración de la electrólisis, multiplicado por la intensidad de corriente y el número de brechas de electrólisis de la celda de brecha capilar usada.
- 20 Tras la terminación de la electrólisis se liberaron del MeOH las descargas electrolíticas por destilación y el residuo se destiló para la determinación de los rendimientos. En la tabla B-1 se indican los pesos así encontrados de los componentes principales, calculados de los cromatogramas de gases de las fracciones individuales de la destilación.



- 25 El Ejemplo 4 describe el ensayo de referencia en esta serie de ensayos sin la adición de ortoformiato de trimetilo (TMOF) al electrolito. La conversión total de III se consigue tras 495 Ah y proporciona 11,2 g de 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) así como 254,0 g de 4-*terc*-butilbenzaldehydodimetilacetel (VII), que puede transformarse por hidrólisis en 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) según procedimientos ya descritos anteriormente.
- 30 El Ejemplo 5 describe la influencia del 1 % en peso de TMOF en el electrolito. La conversión total de III se consigue tras 387 Ah y proporciona 6,9 g de 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) así como 287 g de 4-*terc*-butilbenzaldehydodimetilacetel (VII), que puede transformarse en IX por hidrólisis según procedimientos descritos anteriormente.
- 35 El Ejemplo 6 describe la influencia del 2 % en peso de TMOF en el electrolito. La conversión total de III se consigue tras 333 Ah y proporciona 2,4 g de 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) así como 320,8 g de 4-*terc*-butilbenzaldehydodimetilacetel (VII), que puede transformarse en IX por hidrólisis según procedimientos descritos anteriormente.
- 40 El Ejemplo 7 describe la influencia del 3 % en peso TMOF en el electrolito. La conversión total de III se consigue tras 306 Ah y proporciona 0,8 g de 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) así como 334,5 g de 4-*terc*-butilbenzaldehydodimetilacetel (VII), que puede transformarse en IX por hidrólisis según procedimientos descritos anteriormente.
- 45 El Ejemplo 8 describe la influencia del 3,5 % en peso de TMOF en el electrolito. Esto corresponde con aproximadamente un equivalente molar referido a la cantidad de 3-*terc*-butilbenzaldehído usado en la electrólisis. La conversión total de III se consigue tras 293 Ah y proporciona 0,6 g de 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) así como 338,0 g de 4-*terc*-butilbenzaldehydodimetilacetel (VII), que puede transformarse en IX por hidrólisis según procedimientos descritos anteriormente.
- El Ejemplo 9 describe la influencia del 4 % en peso de TMOF en el electrolito. La conversión total de III se consigue tras 288 Ah y proporciona 0,7 g de 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) así como 337,5 g de 4-*terc*-butilbenzaldehydodimetilacetel (VII), que puede transformarse en IX por hidrólisis según procedimientos descritos anteriormente.



El Ejemplo 10 describe la influencia del 4,5 % en peso de TMOF en el electrolito. La conversión total de III se consigue tras 279 Ah y proporciona 0,6 g de 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) así como 344,1 g de 4-*terc*-butilbenzaldehidodimetilacetal (VII), que puede transformarse en IX por hidrólisis según procedimientos descritos anteriormente.

- 5 El Ejemplo 11 describe la influencia del 5,5 % en peso de TMOF en el electrolito. La conversión total de III se consigue tras 279 Ah y proporciona 0,6 g de 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX), así como 339,2 g de 4-*terc*-butilbenzaldehidodimetilacetal (VII), que puede transformarse en IX por hidrólisis según procedimientos descritos anteriormente.

- 10 El Ejemplo 12 describe el uso de un electrolito secado anteriormente a través de un tamiz molecular en la metoxilación electroquímica. El electrolito se secó antes del comienzo de la electrólisis a través de tamiz molecular (30 g de tamiz molecular por 100 g de electrolito) de la compañía Grace (Sylobead 564 C, 3 Å, activación del tamiz molecular a 180 °C/0,3 kPa (3 mbar)) hasta que se alcanzó un contenido de agua <0,05 % en peso. El tamiz molecular se retiró del electrolito mediante filtración en una atmósfera de gas protector y este reaccionó tras la adición de 9 g adicionales de ácido sulfúrico concentrado en las condiciones de ensayo citadas anteriormente. La conversión total de III se consigue tras 293 Ah y proporciona 0,7 g de 4-*terc*-butilbenzaldehído (IX) así como 355,6 g de 4-*terc*-butilbenzaldehidodimetilacetal (VII), que puede transformarse en IX por hidrólisis según procedimientos descritos anteriormente.

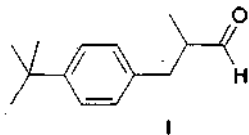
Tabla B-1: visión general de los resultados de ensayo para la preparación discontinua de 4-*terc*-butilbenzaldehidodimetilacetato (VII).

	Composición		Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
	"Producto de cabeza de la columna 1"	Sin adición de TOMF					
			% de GC-FI	Peso en g	Peso en g	Peso en g	Peso en g
Total en g	88,8	532,7	434,3	474,8	511,7	528,1	530,7
3- <i>terc</i> -butiltolueno	3,0	17,8	2,7	2,2	2,3	2,1	1,8
4- <i>terc</i> -butiltolueno	16,9	101,6	0,2	0,2	0,1	0,0	0,2
3- <i>terc</i> -butilbencilmetiléter	5,3	31,9	21,6	19,4	18,9	21,4	16,5
4- <i>terc</i> -butilbencilmetiléter	40,9	245,2	13,1	14,5	13,0	13,5	10,8
3- <i>terc</i> -butilbenzaldehído	20,1	120,6	4,0	2,3	0,5	0,0	0,0
4- <i>terc</i> -butilbenzaldehído	2,0	12,2	11,2	6,9	2,4	0,8	0,6
3- <i>terc</i> -butilbenzaldehidodimetilacetato	0,6	3,4	127,4	142,3	153,7	155,8	162,7
4- <i>terc</i> -butilbenzaldehidodimetilacetato	0,0	0,0	254,0	287,0	320,8	334,5	338,0
Carga eléctrica en Ah			495	387	333	306	293

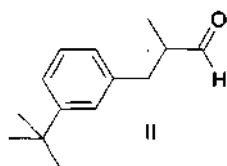
	Composición		Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
	"Producto de cabeza de la columna 1"		4 % de TMOF	4,5 % de TMOF	5,5 % de TMOF	Tamiz molecular
	% de GC-FI	Peso en g	Peso en g	Peso en g	Peso en g	Peso en g
Suma en g	88,8	532,7	533,7	542,4	537,8	557,5
3- <i>terc</i> -butiltolueno	3,0	17,8	2,0	2,5	2,6	2,3
4- <i>terc</i> -butiltolueno	16,9	101,6	0,0	0,1	0,1	0,1
3- <i>terc</i> -butilbencilmetiléter	5,3	31,9	19,9	19,9	20,7	22,2
4- <i>terc</i> -butilbencilmetiléter	40,9	245,2	12,4	13,1	15,3	12,9
3- <i>terc</i> -butilbenzaldehído	20,1	120,6	0,0	0,0	0,0	0,0
4- <i>terc</i> -butilbenzaldehído	2,0	12,2	0,7	0,6	0,6	0,7
3- <i>terc</i> -butilbenzaldehydodimetilacetal	0,6	3,4	161,1	162,2	159,4	163,5
4- <i>terc</i> -butilbenzaldehydodimetilacetal	0,0	0,0	337,5	344,1	339,2	355,6
Carga eléctrica en Ah			288	279	279	293

REIVINDICACIONES

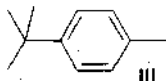
1. Procedimiento para la preparación de 2-metil-3-(4-*terc*-butilfenil)-propanal de fórmula I



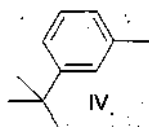
con un contenido de menos del 0,3 % en peso de 2-metil-3-(3-*terc*-butilfenil)-propanal de fórmula II



5 referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas I y II, partiendo de 4-*terc*-butiltolueno de fórmula III

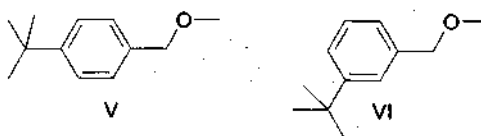


con un contenido del 0,5 al 5 % en peso de 3-*terc*-butiltolueno de fórmula IV

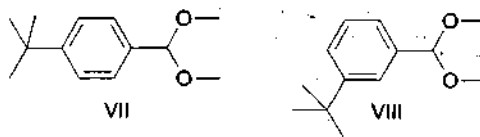


10 referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas III y IV como material de partida que comprende las etapas de procedimiento:

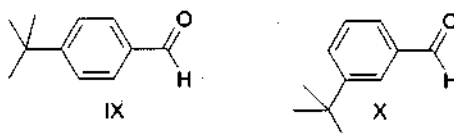
15 a) metoxilación electroquímica anódica de una mezcla que contiene los compuestos de fórmulas III y IV así como los éteres bencílicos de fórmulas V y VI que se originan como productos intermedios



para dar los dimetilacetales de fórmulas VII y VIII



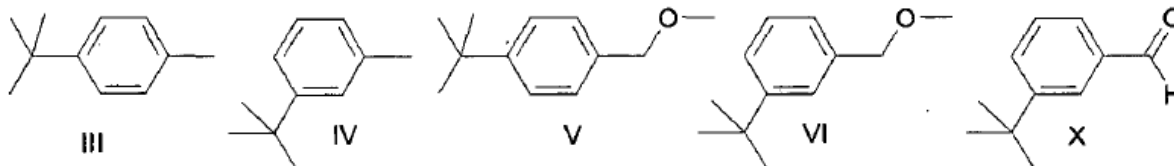
20 en una solución electrolítica que comprende metanol, al menos una sal conductora así como en su caso un codisolvente o varios codisolventes distintos;  
b) hidrólisis de la mezcla de los dimetilacetales de fórmulas VII y VIII formada en la etapa de procedimiento a) para dar los correspondientes benzaldehidos de fórmulas IX y X



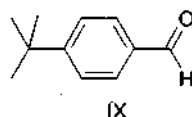
seguido de un empobrecimiento del benzaldehído de fórmula X mediante destilación;

en donde la destilación se lleva a cabo en dos pasos en la etapa de procedimiento b), al destilarse en una primera destilación mediante una primera columna de destilación un destilado en la cabeza de la primera columna de destilación, que contiene en más del 80 % en peso una mezcla que consiste en productos de partida que no han reaccionado de fórmulas III y IV, así como los éteres bencílicos originados como productos intermedios en la etapa de procedimiento a) de fórmulas V y VI y el benzaldehído de fórmula X

5



y en una segunda destilación mediante una segunda columna de destilación el benzaldehído de fórmula IX

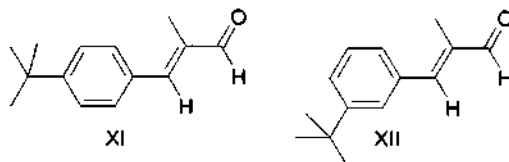


10

con un contenido de menos del 0,5 % en peso del benzaldehído de fórmula X, referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas IX y X se separa del fondo de la primera destilación en la cabeza de la segunda columna de destilación, y usándose en su caso de nuevo en la etapa de procedimiento a) el destilado obtenido en la cabeza de la primera columna de destilación, que contiene los compuestos de fórmulas III, IV, V, VI y X, junto con el 4-*tert*-butiltolueno de fórmula III usado como material de partida;

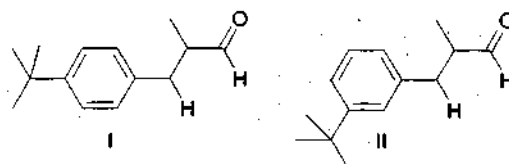
15

c) reacción de la mezcla de los benzaldehídos de fórmulas IX y X obtenida en la etapa de procedimiento b), conteniendo la mezcla menos del 0,3 % en peso del benzaldehído de fórmula X, con propanal en condiciones básicas para dar los deshidrocinamaldehídos de fórmulas XI y XII;



20

d) hidrogenación catalítica de los deshidrocinamaldehídos preparados en la etapa de procedimiento c), de fórmulas XI y XII para dar los propanales de fórmulas I y II,



25

siendo el contenido del propanal de fórmula II menos del 0,3 % en peso referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas I y II, en su caso seguido de una separación de restos de disolvente, precursores y productos secundarios mediante destilación;

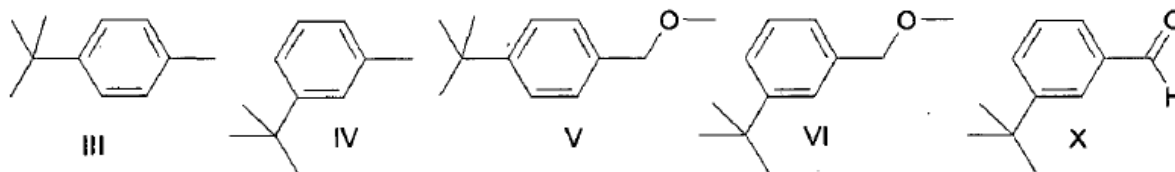
e) en su caso destilación final de los propanales de fórmulas I y II obtenidos en la etapa de procedimiento d) para el empobrecimiento del propanal de fórmula II.

30

2. Procedimiento según la reivindicación 1, presentando el 4-*tert*-butiltolueno de fórmula III usado como material de partida en la etapa de procedimiento a) un contenido del 2 al 4 % en peso de 3-*tert*-butiltolueno de fórmula IV referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas III y IV.

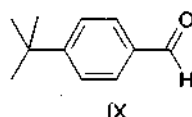
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, presentando la mezcla de benzaldehídos de fórmulas IX y X obtenida tras la destilación en la etapa de procedimiento b) un contenido de menos del 0,1 % en peso del benzaldehído de fórmula X referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas IX y X.

5 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la destilación se lleva a cabo en dos pasos en la etapa de procedimiento b), al destilarse en una primera destilación mediante una primera columna de destilación un destilado en la cabeza de la primera columna de destilación, que contiene en más del 80 % en peso una mezcla que consiste en productos de partida que no han reaccionado de fórmulas III y IV, así como los éteres bencílicos originados como productos intermedios en la etapa de procedimiento a) de fórmulas V y VI y el benzaldehído de fórmula X



10

y en una segunda destilación mediante una segunda columna de destilación el benzaldehído de fórmula IX



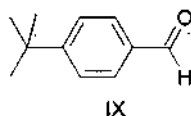
15

con un contenido de menos del 0,1 % en peso del benzaldehído de fórmula X, referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas IX y X se separa del fondo de la primera destilación en la cabeza de la segunda columna de destilación, y usándose en su caso de nuevo en la etapa de procedimiento a) el destilado obtenido en la cabeza de la primera columna de destilación, que contiene los compuestos de fórmulas III, IV, V, VI y X, junto con el 4-*tert*-butiltolueno de fórmula III usado como material de partida.

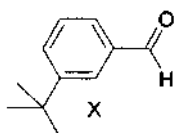
20

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, presentando la mezcla de los propanales de fórmulas I y II obtenida tras la destilación en las etapas de procedimiento d) o e) un contenido de menos del 0,05 % en peso del propanal de fórmula II referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas I y II.

6. Procedimiento para la preparación de 4-*tert*-butilbenzaldehído de fórmula IX

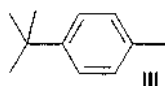


con un contenido de menos del 0,1 % en peso de 3-*tert*-butilbenzaldehído de fórmula X

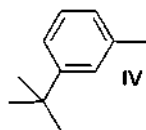


25

referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas IX y X, partiendo de 4-*tert*-butiltolueno de fórmula III

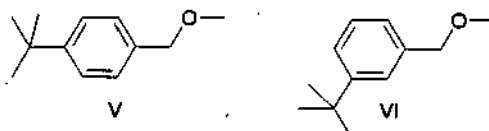


con un contenido del 0,5 al 5 % en peso de 3-*tert*-butiltolueno de fórmula IV

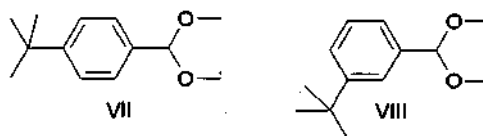


referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas III y IV como material de partida que comprende las etapas de procedimiento:

- 5 a) metoxilación electroquímica anódica de una mezcla que contiene compuestos de fórmulas III y IV así como los éteres bencílicos de fórmulas V y VI originados como productos intermedios

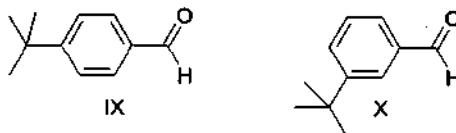


para producir los dimetilacetales de fórmulas VII y VIII

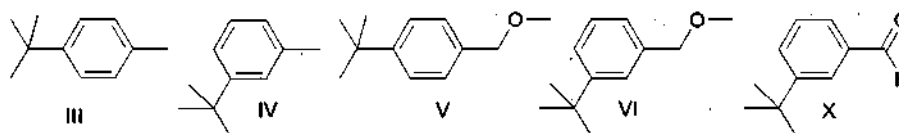


- 10 en una solución electrolítica que comprende metanol, al menos una sal conductora, así como en su caso un codisolvente o varios codisolventes diferentes;

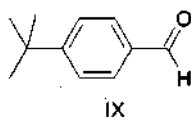
b) hidrólisis de la mezcla de dimetilacetales de fórmulas VII y VIII formada en la etapa de procedimiento a) para dar los correspondientes benzaldehídos de fórmulas IX y X



- 15 seguido de un empobrecimiento del benzaldehído de fórmula X mediante destilación, llevándose a cabo la destilación en dos pasos en la etapa de procedimiento b) al destilar en una primera destilación mediante una primera columna de destilación un destilado en la cabeza de la primera columna de destilación, que contiene en más del 80 % en peso una mezcla que consiste en productos de partida de fórmulas III y IV que no han reaccionado, así como los éteres bencílicos de fórmulas V y VI originados como productos intermedios en la etapa de procedimiento a) y el benzaldehído de fórmula X



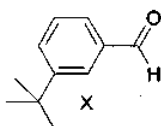
- 20 y en una segunda destilación mediante una segunda columna de destilación el benzaldehído de fórmula IX



- 25 con un contenido de menos del 0,5 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso del benzaldehído de fórmula X referido al total de la masa de los compuestos de fórmulas IX y X se separa en la cabeza de la segunda columna de destilación del fondo de la primera destilación, y usándose en su caso de nuevo en la etapa de procedimiento a) el destilado obtenido en la cabeza de la primera columna de destilación, que contiene los compuestos de fórmulas III, IV, V, VI y X, junto con el 4-*tert*-butiltolueno de fórmula III usado como material de

partida.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, usándose el destilado obtenido en la cabeza de la primera columna de destilación junto con el 4-*terc*-butiltolueno de fórmula III usado como material de partida de nuevo en la etapa de procedimiento a).
- 5 8. Procedimiento según las reivindicaciones 6 o 7, desechándose una parte de entre el 2 y el 7 % en peso del destilado obtenido en la cabeza de la primera columna de destilación, consistiendo la parte desechada del destilado en más del 20 % en peso en el éter bencílico de fórmula VI y en el benzaldehído de fórmula X, referidos a la masa de la fracción.
- 10 9. Procedimiento según la reivindicación 6, separándose el benzaldehído de fórmula X del destilado que se obtiene en la cabeza de la primera columna de destilación tras transformación química en un sólido de los otros componentes líquidos del destilado, especialmente de los compuestos de fórmulas III, IV, V y VI, y usándose a continuación el destilado en esencia libre de aldehído junto con el 4-*terc*-butiltolueno de fórmula III usado como material de partida, de nuevo en la etapa de procedimiento a).
- 15 10. Procedimiento según la reivindicación 9, haciéndose reaccionar el benzaldehído de fórmula X mediante transformación química para dar un derivado de hidrazona, derivado de semicarbazona, oxima, imina o producto de adición de bisulfito sólidos a temperatura ambiente.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, llevándose a cabo las etapas de procedimiento a) y b) según una de las reivindicaciones 6 a 10.
- 20 12. Procedimiento para la preparación del benzaldehído de fórmula X



en una pureza de al menos el 80 % en peso, que comprende las etapas de procedimiento:

- i) transformación química en un sólido del benzaldehído de fórmula X que está contenido en el destilado que se obtiene en la cabeza de la primera columna de destilación, de acuerdo con la reivindicación 6;
- 25 ii) separación del sólido formado en la etapa de procedimiento i) del resto de componentes líquidos del destilado, especialmente de los compuestos de fórmulas III, IV, V y VI;
- iii) liberación del benzaldehído de fórmula X del sólido separado en la etapa de procedimiento ii).
13. Procedimiento según la reivindicación 12, transformándose en la etapa de procedimiento i) el benzaldehído de fórmula X en un derivado de hidrazona, derivado de semicarbazona, oxima, imina o producto de adición de bisulfito sólidos a temperatura ambiente, separándose en la etapa de procedimiento ii) el derivado de hidrazona, derivado de semicarbazona, oxima, imina o producto de adición de bisulfito formados en la etapa de procedimiento i) del resto de componentes líquidos del destilado, especialmente de los compuestos de fórmulas III, IV, V y VI, y liberándose el benzaldehído de fórmula X en la etapa de procedimiento iii) a partir del derivado de hidrazona, derivado de semicarbazona, oxima, imina o producto de adición de bisulfito separados en la etapa de procedimiento ii).
- 30 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, siendo el contenido en agua de la solución electrolítica en la etapa de procedimiento a) menor o igual al 20 % en peso, especialmente menor o igual al 10 % en peso, preferentemente menor o igual al 5 % en peso, en especial menor o igual al 0,05 % en peso.
- 35 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, conteniendo la solución electrolítica en la etapa de procedimiento a) del 0,1 al 10 % en peso de un ortoéster o mezclas de diferentes ortoésteres, usándose preferentemente como ortoéster el ortoéster del ácido fórmico y/u ortoéster de ácido acético.
- 40