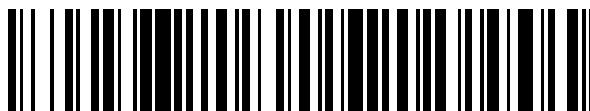


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 252**

51 Int. Cl.:

C07C 29/17 (2006.01)
C07C 29/56 (2006.01)
C07C 29/80 (2006.01)
C07C 35/12 (2006.01)
C07C 35/17 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2007 E 07803136 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2064169**

54 Título: **Recuperación de ligandos de bis(diarilfenol) en la preparación de isopulegol**

30 Prioridad:

01.09.2006 EP 06120013

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

06.06.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**HEYDRICH, GUNNAR;
GRALLA, GABRIELE y
EBEL, KLAUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

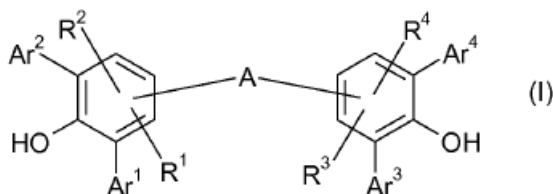
ES 2 573 252 T3

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

Recuperación de ligandos de bis(diarilfenol) en la preparación de isopulegol

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de un producto de reacción que contiene aluminio a partir de la preparación de isopulegol mediante ciclación de citronelal en presencia de compuestos de complejo, que comprende al menos un ligando de fórmula (I).



Además la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de isopulegol así como a un procedimiento para la preparación de mentol.

10 El mentol representa el producto químico aromático cuantitativamente más importante a nivel mundial. La demanda de mentol se cubre al igual que antes en gran parte mediante aislamiento a partir de fuentes naturales. Además existen sin embargo también accesos sintéticos al mentol, en parte en forma racémica, en parte en forma del enantiómero natural L-mentol.

15 Isopulegol representa un producto intermedio importante para la preparación de mentol racémico tal como ópticamente activo, que se produce habitualmente mediante reacción de oxo-eno de ciclación de citronelal en presencia de catalizadores ácidos de Lewis y a este respecto, se produce por regla general en forma de mezclas de los cuatro diastereómeros isopulegol, iso-isopulegol, neo-isopulegol y neois-isopulegol.

20 Como catalizadores adecuados para llevar a cabo la ciclación mencionada anteriormente de citronelal para dar isopulegol se describieron tanto catalizadores heterogéneos, tales como SiO₂, catalizadores mixtos de Al₂O₃/SiO₂, SiO₂/ZrO₂, SiO₂/TiO₂, mordenita, faujasita, montmorillonita y zeolita - como también catalizadores homogéneos, tales como por ejemplo ácidos sulfónicos o ácidos de Lewis, tales como por ejemplo SnCl₄, ZnCl₂ o ZnBr₂.

25 El documento EP-A 1 225 163 describe la ciclación de citronelal para dar isopulegol en presencia de catalizadores de tris(2,6-difenilfenol)-aluminio. En este procedimiento para la ciclación de citronelal para dar isopulegol se emplean complejos de catalizador caros y que pueden producirse solo de manera costosa. Según el procedimiento descrito, que va a llevarse a cabo en fase homogénea, se hidroliza el complejo de catalizador después de finalizar la reacción. No se describe una posible recuperación y capacidad de reutilización del ligando liberado a este respecto.

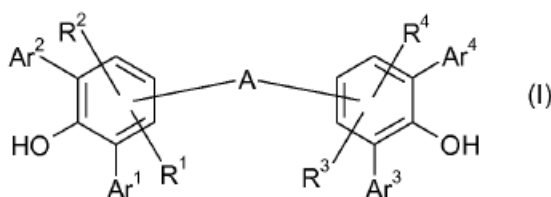
30 Por el contrario, el documento WO2006/092433 describe compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio, que pueden obtenerse mediante reacción de un ligando de bis(diarilfenol) de fórmula (I) con un compuesto de aluminio adecuado así como procedimientos para la preparación de isopulegol y mentol en presencia de estos compuestos. A este respecto se divulgan también procedimientos que permiten una recuperación de los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmula (I) usados. La recuperación tiene lugar mediante cristalización a partir de un producto de cola obtenido a partir de la separación destilativa de isopulegol de un producto de reacción de la ciclación de citronelal. Un tratamiento de este tipo lleva, sin embargo, en particular en el caso de un procedimiento continuo para la preparación de isopulegol, a rendimientos y purezas, que no son completamente satisfactorios.

35 Por consiguiente, era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento que, después de que haya tenido lugar la ciclación de citronelal para dar isopulegol, permite recuperar y reutilizar los ligandos de bis(diarilfenol) empleados con una mejor pureza y un mejor rendimiento. Por lo tanto, se permitirá en especial un procedimiento continuo con buen rendimiento espacio-tiempo.

40 Sorprendentemente se descubrió ahora que los ligandos de bis(diarilfenol) empleados después de que haya tenido lugar la ciclación de citronelal mediante separación destilativa del producto de reacción que contiene aluminio con la obtención de un producto de cabeza enriquecido en isopulegol y de un producto de cola empobrecido en isopulegol, posterior puesta en contacto del producto de cola empobrecido en isopulegol con una base acuosa con la obtención de una fase acuosa que contiene aluminio y una fase orgánica que contiene la cantidad principal de los ligandos de fórmula (I) y posterior separación del ligando de fórmula (I), preferentemente mediante cristalización, a partir de la fase orgánica pueden obtenerse en una pureza mejorada y un rendimiento mejorado.

45 Es objeto de la presente invención por lo tanto un procedimiento para el tratamiento de un producto de reacción que contiene aluminio a partir de la preparación de isopulegol mediante ciclación de citronelal, que contiene

- i) isopulegol,
- ii) al menos un ligando de fórmula (I),



en la que

5 Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4 se seleccionan independientemente entre sí de entre restos arilo C_6-C_{15} o restos heteroarilo C_2-C_{15} , que pueden portar opcionalmente en cada caso de 1 a 7 sustituyentes iguales o distintos, seleccionados de entre alquilo C_1-C_6 , perfluoroalquilo C_1-C_6 , alcoxilo C_1-C_6 , aralquilo C_7-C_{12} , halógeno, $SiR^{5a}R^{6a}R^{7a}$, arilo C_6-C_{10} opcionalmente sustituido, $NR^{8a}R^{9a}$, SR^{10a} , NO_2 , significan,

R^1, R^2, R^3, R^4 se seleccionan independientemente entre sí de entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , perfluoroalquilo C_1-C_6 , alcoxilo C_1-C_6 , aralquilo C_7-C_{12} , halógeno, $SiR^{5b}R^{6b}R^{7b}$, arilo C_6-C_{10} opcionalmente sustituido, $NR^{8b}R^{9b}$, SR^{10b} , NO_2 y en los que

10 R^1 o R^2 y/o R^3 o R^4 junto con A puede formar un ciclo aromático o no aromático, significan y

A representa un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado y/o cíclico con 1 a 25 átomos de C, que puede ser saturado o mono- o poliinsaturado y/o parcialmente aromático y opcionalmente uno o varios heteroátomos iguales o distintos, seleccionados de entre O, S, NR^{11} , y/o puede presentar uno o varios grupos funcionales iguales o distintos, seleccionados de entre los grupos funcionales C(O), S(O), S(O)₂, y opcionalmente puede portar uno o varios sustituyentes iguales o distintos, seleccionados de entre los sustituyentes alquilo C_1-C_6 , perfluoroalquilo C_1-C_6 , alcoxilo C_1-C_6 , aciloxilo C_1-C_{10} , aralquilo C_7-C_{12} , halógeno, $-SiR^{5c}R^{6c}R^{7c}$, arilo C_6-C_{10} opcionalmente sustituido, hetarilo C_2-C_{10} sustituido o no sustituido, $NR^{8c}R^{9c}$, SR^{10c} , NO_2 , acilo C_1-C_{12} , carboxilo C_1-C_{10} , o

representa un resto arilo C_6-C_{15} o un resto heteroarilo C_2-C_{15} , que pueden portar opcionalmente en cada caso de 1 a 5 sustituyentes, seleccionados de entre alquilo C_1-C_6 , perfluoroalquilo C_1-C_6 , alcoxilo C_1-C_6 , aralquilo C_7-C_{12} , halógeno, $SiR^{5d}R^{6d}R^{7d}$, arilo C_6-C_{10} sustituido o no sustituido, $NR^{8d}R^{9d}$, SR^{10d} , NO_2 , o

representa un grupo funcional o un heteroátomo seleccionados del grupo -O-, -S-, $-N(R^{11})-$, $-S(O)-$, $-C(O)-$, $-S(O)_2-$, $-P(R^{11})-$, $-(R^{11})P(O)-$ y $-Si(R^{12}R^{13})-$,

25 en los que los restos $R^{5a}, R^{6a}, R^{7a}, R^{8a}, R^{9a}, R^{10a}$ a $R^{5d}, R^{6d}, R^{7d}, R^{8d}, R^{9d}, R^{10d}, R^{11}, R^{12}$ y R^{13} en cada caso se seleccionan independientemente entre sí de entre alquilo C_1-C_6 , aralquilo C_7-C_{12} y/o arilo C_6-C_{10} sustituido o no sustituido y en los que los restos R^{8a} y R^{9a}, R^{8b} y R^{9b}, R^{8c} y R^{9c}, R^{8d} y R^{9d} pueden formar independientemente entre sí en cada caso juntos también un resto hidrocarburo cíclico con 2 a 8 átomos de carbono, que puede presentar uno o varios heteroátomos iguales o distintos, seleccionados del grupo O, S, NR^{11a} , y R^{11a} puede tener los significados indicados para R^{11} ,

30 en forma libre y/o complejada, en el que

a) se somete el producto de reacción que contiene aluminio a una separación destilativa con la obtención de un producto de cabeza enriquecido en isopulegol y de un producto de cola empobrecido en isopulegol,

35 b) se pone en contacto estrecho el producto de cola empobrecido en isopulegol con una base acuosa con la obtención de una fase acuosa que contiene aluminio y una fase orgánica que contiene la cantidad principal de los ligandos de fórmula (I),

c) se separa el ligando de fórmula (I) de la fase orgánica.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la separación del ligando de fórmula (I) de la fase orgánica tiene lugar mediante cristalización.

40 Los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmula (I) obtenidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden hacerse reaccionar habitualmente sin etapas de tratamiento adicionales en el marco de una nueva carga con los compuestos de aluminio correspondientes de fórmulas (II) o (III), tal como se define a continuación, para dar el complejo de catalizador reactivo, no estando comprobada, en el caso de complejos de catalizador recuperados de esta manera, debilitación alguna o mencionable de la reactividad.

45 Los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmula (I) presentan dos sistemas de fenol, que están sustituidos en cada caso en ambas posiciones orto con respecto al grupo hidroxil fenólico con compuestos aromáticos o compuestos heteroaromáticos (Ar^1 a Ar^4) y están enlazados entre sí a través de un elemento estructural A y pueden portar opcionalmente sustituyentes aún adicionales (R^1 a R^4).

Los sustituyentes aromáticos o heteroaromáticos Ar¹ a Ar⁴ pueden ser independientemente entre sí iguales o distintos. Preferentemente los dos sustituyentes unidos en cada caso a un sistema de fenol (Ar¹ y Ar² o Ar³ y Ar⁴) son iguales por parejas. En particular preferentemente los cuatro sustituyentes Ar¹ a Ar⁴ son iguales.

5 Los sustituyentes mencionados Ar¹ a Ar⁴ son restos arilo con 6 a 15, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono o restos heteroarilo con 2 a 15, preferentemente 3 a 10 átomos de carbono, en el sistema de anillo aromático. Restos arilo con 6 a 15 átomos de carbono son por ejemplo fenilo, naftilo, antraceno, preferentemente fenilo y naftilo.

Los restos heteroarilo mencionados con 2 a 15 átomos de carbono presentan de 1 a aproximadamente 6, por regla general de 1 a 3, heteroátomos iguales o distintos, que se seleccionan del grupo de los heteroátomos O, S y N. A modo de ejemplo se mencionan para ello los siguientes restos heteroarilo: 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-isoxazolilo, 4-isoxazolilo, 5-isoxazolilo, 3-isotiazolilo, 4-isotiazolilo, 5-isotiazolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo, 1,2,4-oxadiazol-3-ilo, 1,2,4-oxadiazol-5-ilo, 1,2,4-tiadiazol-3-ilo, 1,2,4-tiadiazol-5-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo, 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo y 1,3,4-triazol-2-ilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 2-pirazinilo, 1,3,5-triazin-2-ilo y 1,2,4-triazin-3-ilo, 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-isoxazolilo, 4-isoxazolilo, 5-isoxazolilo, 3-isotiazolilo, 4-isotiazolilo, 5-isotiazolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo, 1,2,4-oxadiazol-3-ilo, 1,2,4-oxadiazol-5-ilo, 1,2,4-tiadiazol-3-ilo, 1,2,4-tiadiazol-5-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo, 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo y 1,3,4-triazol-2-ilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 2-pirazinilo, 1,3,5-triazin-2-ilo y 1,2,4-triazin-3-ilo, benzofurilo, isobenzofurilo, benzotienilo, indolilo, isoindolilo, carbazolilo, piridilo, quinolilo, isoquinolilo y pirazilo. Restos heteroarilo preferidos son por ejemplo: 2-furilo, 2-piridilo, 2-imidazolilo.

Los arilo o restos heteroarilo mencionados anteriormente para Ar¹ a Ar⁴ pueden estar no sustituidos en cada caso independientemente entre sí o pueden portar de 1 a aproximadamente 7, preferentemente de 1 a 3, en particular 1 o 2, sustituyentes iguales o distintos, que se seleccionan del grupo de los sustituyentes: alquilo C₁-C₆, perfluoroalquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, aralquilo C₇-C₁₂, halógeno, -SiR^{5a}R^{6a}R^{7a} arilo C₆-C₁₀ sustituido o no sustituido, -NR^{8a}R^{9a}, -SR^{10a}, -NO₂, en los que los restos R^{5a}, R^{6a}, R^{7a}, R^{8a}, R^{9a}, R^{10a} y R¹¹ a R¹³ representan en cada caso independientemente entre sí alquilo C₁-C₆, aralquilo C₇-C₁₂ y/o arilo C₆-C₁₀ sustituido o no sustituido, y los restos R^{8a} y R^{9a} pueden formar independientemente entre sí en cada caso juntos también un resto hidrocarburo cíclico con 2 a 8 átomos de carbono, que puede presentar uno o varios heteroátomos iguales o distintos, seleccionados del grupo O, S y NR^{11a}, y R^{11a} puede tener los significados indicados para R¹¹.

30 A este respecto a los sustituyentes mencionados en el marco de toda la presente invención pueden corresponder a continuación a modo de ejemplo los significados mencionados:

35 alquilo C₁-C₆ tal como por ejemplo metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-di-metilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo;

40 perfluoroalquilo C₁-C₆ tal como por ejemplo trifluorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, heptafluoroisopropilo, nonafluorobutilo; alcoxilo C₁-C₆ tal como por ejemplo metoxilo, etoxilo, propoxilo, 1-metiletoxilo, butoxilo, 1-metilpropoxilo, 2-metilpropoxilo y 1,1-dimetiletoxilo, pentoxilo, 1-metilbutoxilo, 2-metilbutoxilo, 3-metoxilbutoxilo, 1,1-dimetilpropoxilo, 1,2-dimetilpropoxilo, 2,2-dimetilpropoxilo, 1-etilpropoxilo, hexoxilo, 1-metilpentoxilo, 2-metilpentoxilo, 3-metilpentoxilo, 4-metilpentoxilo, 1,1-dimetilbutoxilo, 1,2-dimetilbutoxilo, 1,3-dimetilbutoxilo, 2,2-dimetilbutoxilo, 2,3-dimetilbutoxilo, 3,3-dimetilbutoxilo, 1-etilbutoxilo, 2-etilbutoxilo, 1,1,2-trimetilpropoxilo, 1,2,2-trimetilpropoxilo, 1-etil-1-metilpropoxilo y 1-etil-2-metilpropoxilo; aralquilo C₇-C₁₂ tal como por ejemplo bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo; aciloxilo C₁-C₁₀ tal como por ejemplo acetiloxilo, propioniloxilo;

carboxilo C₁-C₁₀ tal como por ejemplo metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propiloxicarbonilo, isopropiloxicarbonilo;

acilo C₁-C₁₀ tal como por ejemplo formilo, acetilo, propionilo.

La expresión "arilo C₆-C₁₀ sustituido o no sustituido" representa en el contexto de la presente invención restos arilo, que tal como se mencionó anteriormente presentan uno o varios, por regla general de 1 a aproximadamente 3, sustituyentes iguales o distintos, pudiendo seleccionarse los sustituyentes por ejemplo de entre alquilo C₁-C₆, perfluoroalquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, aralquilo C₇-C₁₂, halógeno, sililo, dialquilamino y nitro.

El término "halógeno" representa en el contexto de la presente invención flúor, cloro, bromo y yodo, preferentemente representa flúor y cloro.

55 Por los sustituyentes -SiR^{5a}R^{6a}R^{7a} a -SiR^{5d}R^{6d}R^{7d} se entienden en el contexto de la presente invención en cada caso sustituyentes sililo con en cada caso independientemente entre sí tres restos iguales o distintos, que se seleccionan de entre los restos alquilo C₁-C₆, aralquilo C₇-C₁₂ y arilo C₆-C₁₀ sustituido o no sustituido. A modo de ejemplo se mencionan para ello, por ejemplo, los sustituyentes sililo trimetilsililo, trietilsililo, terc-butildimetilsililo y terc-butildifenilsililo.

Los sustituyentes $-NR^{8a}R^{9a}$ a $-NR^{8d}R^{9d}$ representan en el contexto de la presente invención en cada caso sustituyentes amino, que portan en cada caso independientemente entre sí dos restos iguales o distintos, preferentemente dos restos iguales, que se seleccionan de entre los restos descritos anteriormente alquilo C_1-C_6 , aralquilo C_7-C_{12} y/o arilo C_6-C_{10} sustituido o no sustituido. A modo de ejemplo se mencionan como sustituyentes amino: dimetilamino, dietilamino, dibencilamino, dialilamino, diisopropilamino. Los restos R^{8a} y R^{9a} a R^{8d} y R^{9d} pueden formar en el contexto de la presente invención independientemente entre sí en cada caso juntos también un resto hidrocarburo cíclico con 2 a 8 átomos de carbono, que puede presentar uno o varios heteroátomos iguales o distintos, seleccionados del grupo O, S, NR^{11a} . El resto R^{11a} puede significar a este respecto tal como se describió anteriormente alquilo C_1-C_6 , aralquilo C_7-C_{12} y/o arilo C_6-C_{10} sustituido o no sustituido. A modo de ejemplo se mencionan para estos sustituyentes cíclicos R^{8a} y R^{9a} a R^{8d} y R^{9d} por ejemplo: piperidinilo, morfolinilo, N-metilpiperazinilo, N-bencilpiperazinilo.

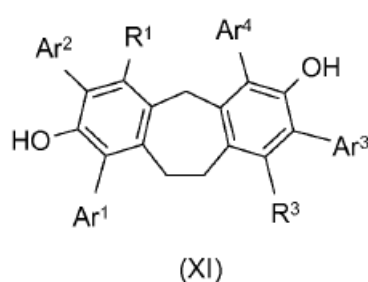
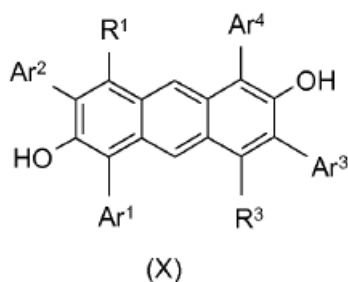
En el caso de los sustituyentes $-SR^{10a}$, el resto R^{10a} representa tal como se definió anteriormente, alquilo C_1-C_6 , aralquilo C_7-C_{12} y/o arilo C_6-C_{10} sustituido o no sustituido, preferentemente representa metilo, etilo, isopropilo, fenilo, bencilo.

En el contexto de la presente invención son sustituyentes aromáticos o heteroaromáticos preferidos Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 por ejemplo fenilo, 4-metilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, naftilo, 2-fluorofenilo, 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 4-bromfenilo, 3-fluorofenilo, 3-clorofenilo, 3,5-difluorofenilo, 3,5-diclorofenilo, 2,3,6-triclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo, 2-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,4,5-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo. 2-isopropilfenilo, 4-isopropilfenilo, 4-terc-butilfenilo, 4-n-butilfenilo, 3-trifluorometilfenilo, 4-trifluorometilfenilo, 3,5-bis(trifluorometil)fenilo, 4-arilfenilo, 3-nitrofenilo, preferentemente 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 3-clorofenilo, 3,5-diclorofenilo, 3-trifluorometilfenilo, 4-trifluorometilfenilo. En el marco de una forma de realización preferida los restos Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 son iguales y significan preferentemente 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 3-clorofenilo, 3,5-diclorofenilo, 3-trifluorometilfenilo, 4-trifluorometilfenilo, en particular preferentemente fenilo.

Los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 en posición meta o para con respecto a los grupos hidroxil fenólicos respectivos pueden ser de acuerdo con la invención iguales o distintos, preferentemente iguales, y en cada caso significan independientemente entre sí hidrógeno y/o tal como se mencionó anteriormente alquilo C_1-C_6 , perfluoroalquilo C_1-C_6 , alcoxilo C_1-C_6 , aralquilo C_7-C_{12} , halógeno, $-SiR^{5b}R^{6b}$, R^{7b} , arilo C_6-C_{10} sustituido o no sustituido, $-NR^{8b}R^{9b}$, $-SR^{10b}$ y/o $-NO_2$.

Como restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 preferidos se mencionan: metilo, etilo, isopropilo, halógeno, en particular flúor y/o cloro, trifluorometilo, fenilo, metoxilo, nitro. Preferentemente, los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 son iguales y significan en particular preferentemente hidrógeno.

Los restos R^1 o R^2 y/o R^3 o R^4 pueden formar junto con el elemento estructural A también un ciclo cíclico aromático o no aromático. En estos casos, los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmula (I) que van a emplearse de acuerdo con la invención presentan una estructura fundamental tricíclica, a modo de ejemplo una estructura fundamental de antraceno de fórmula (X) o estructuras fundamentales del tipo (XI):

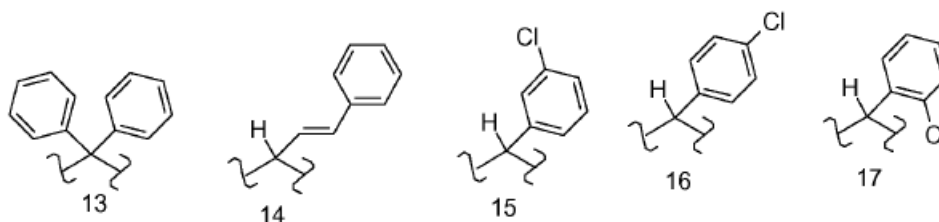
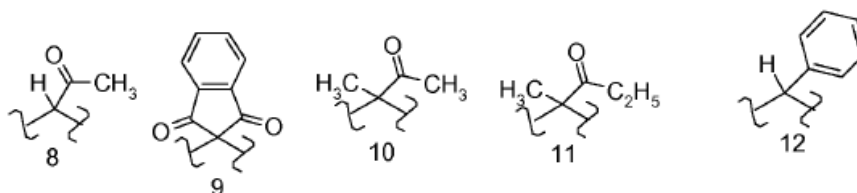
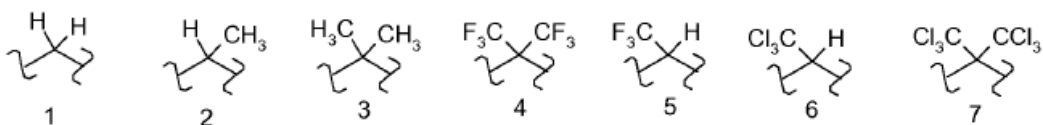


Otras variaciones estructurales de estas estructuras fundamentales tricíclicas, opcionalmente también aquellas que presentan heteroátomos en la estructura fundamental, se abren al experto y pertenecen al grupo de los ligandos de bis(diarilfenol) que pueden emplearse de acuerdo con la invención.

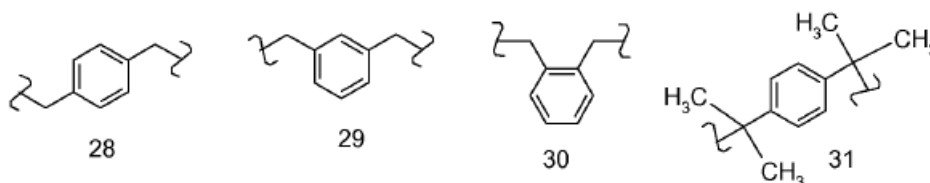
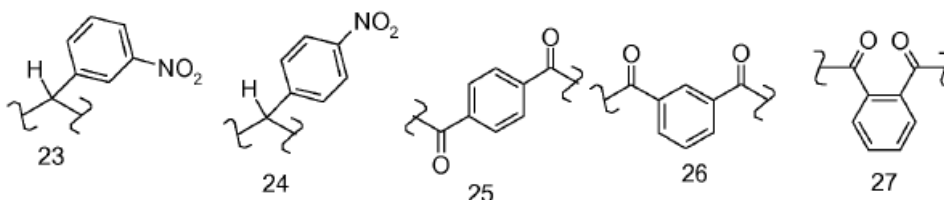
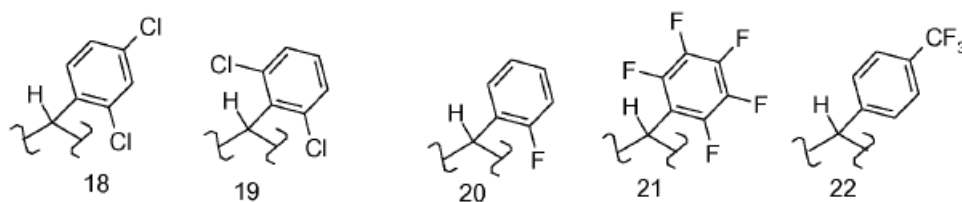
El elemento estructural A en la fórmula (I) puede representar un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado y/o cíclico con 1 a 25 átomos de carbono, que puede ser saturado o mono- o poliinsaturado, normalmente insaturado de 1 a aproximadamente 6 veces y/o que puede ser parcialmente aromático. Los restos hidrocarburo mencionados pueden presentar opcionalmente uno o varios, por regla general de 1 a 3, heteroátomos iguales o distintos, seleccionados del grupo de los heteroátomos O, S y NR^{11} y/o uno o varios grupos funcionales iguales o distintos, seleccionados del grupo de los grupos funcionales $C(O)$, $S(O)$ y $S(O)_2$, y pueden portar opcionalmente uno o varios sustituyentes iguales o distintos, seleccionados del grupo de los sustituyentes alquilo C_1-C_6 , perfluoroalquilo C_1-C_6 , alcoxilo C_1-C_6 , aciloxilo C_1-C_{10} , aralquilo C_7-C_{12} , halógeno, $-SiR^{5c}R^{6c}$, R^{7c} , arilo C_6-C_{10} sustituido o no sustituido, hetarilo C_2-C_{10} sustituido o no sustituido, $-NR^{8c}R^{9c}$, $-SR^{10c}$, $-NO_2$, acilo C_1-C_{12} y carboxilo C_1-C_{10} .

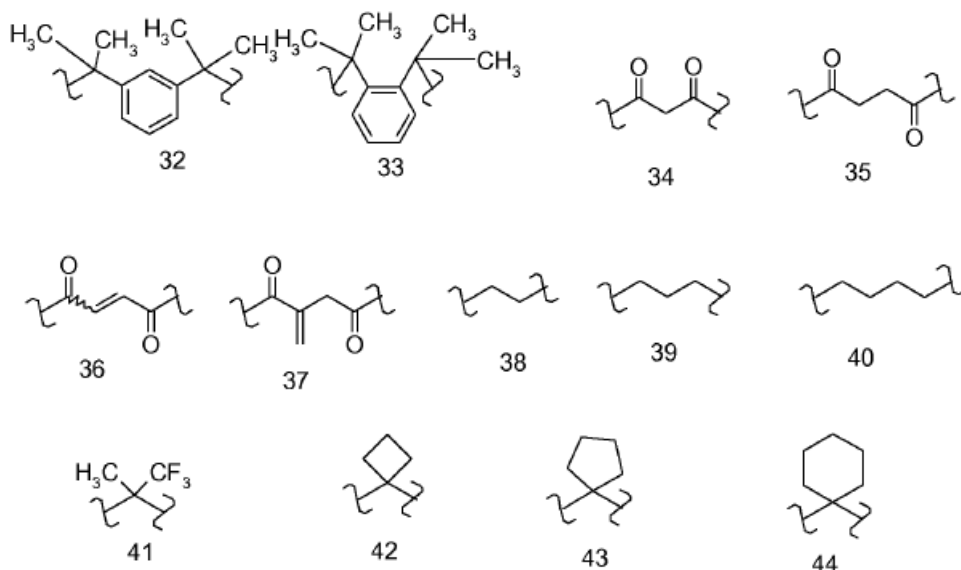
Preferentemente, el elemento estructural A en la fórmula (I) representa un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado y/o cíclico con 1 a 25, preferentemente 1 a 15, y de manera especialmente preferente 1 a 10 átomos de carbono, que puede ser saturado o mono- a triinsaturado y/o parcialmente aromático. Los restos hidrocarburo preferidos pueden presentar opcionalmente uno o varios, por regla general de 1 a 3, heteroátomos iguales o distintos, seleccionados del grupo de los heteroátomos O, S y NR^H y/o uno o varios grupos C(O) y pueden portar opcionalmente uno o varios sustituyentes iguales o distintos, seleccionados del grupo de los sustituyentes alquilo C₁-C₆, perfluoroalquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, aciloxilo C₁-C₁₀, aralquilo C₇-C₁₂, halógeno, arilo C₆-C₁₀ sustituido o no sustituido, -NO₂, acilo C₁-C₁₂ y carboxilo C₁-C₁₀.

5
10
Como ejemplos de elementos estructurales A en la fórmula (I) se mencionan sin carácter limitativo alguno, los siguientes elementos estructurales 1 a 44, en los que las líneas sinuosas marcan en cada caso, tal como en el marco de toda la presente divulgación, los sitios de enlace con respecto al resto de la respectiva estructura de ligando:



15





5 También los elementos estructurales 1 a 44 pueden portar en cada caso los sustituyentes designados anteriormente y pueden presentar opcionalmente otros, habitualmente 1 o 2 dobles enlaces etilénicos.

El elemento estructural A puede representar también un resto arilo con 6 a 15, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono, en especial un resto fenileno, naftileno o antraceniolo o puede representar un resto heteroarilo tal como se definió anteriormente con 2 a 15, preferentemente 3 a 10 átomos de carbono.

10 Los restos arilo o heteroarilo mencionados pueden portar opcionalmente en cada caso de 1 a 5 sustituyentes, que se seleccionan del grupo de los sustituyentes alquilo C₁-C₆ descritos anteriormente, perfluoroalquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, aralquilo C₇-C₁₂, halógeno, -SiR^{5d}R^{6d}, R^{7d}, arilo C₆-C₁₀ sustituido o no sustituido, -NR^{8d}R^{9d}, SR^{10d} y NO₂.

15 Además, el elemento estructural A puede representar también un grupo funcional o un heteroátomo, que se seleccionan del grupo -O-, -S-, -N(R¹¹)-, -S(O)-, -C(O)-, -S(O)₂-, -P(R¹¹)-, -(R¹¹)P(O)-, -OP(O)O-, -OP(O)₂O y -Si(R¹²)(R¹³)-, en los que los restos R¹¹, R¹², R¹³ representan independientemente entre sí en cada caso tal como se describió anteriormente alquilo C₁-C₆, aralquilo C₇-C₁₂ y/o arilo C₆-C₁₀ sustituido o no sustituido. En el marco de este grupo, el elemento estructural A representa preferentemente -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂- o -Si(R¹²)(R¹³)-.

20 En el contexto de la presente invención la expresión "ligando en forma libre o complejada" comprende tanto la forma libre del ligando como también todas las formas concebibles que, en las condiciones de procedimiento, pueden convertirse en la forma libre. A modo de ejemplo para ello se mencionan alcoholatos del ligando, que pueden convertirse mediante la hidrólisis básica en la forma libre del ligando.

En el contexto de la presente invención, la expresión "base acuosa" comprende en general disoluciones acuosas, cuyo valor de pH es mayor que 7. En particular, se trata de disoluciones acuosas de hidróxidos de metal alcalino y alcalinotérreo, en especial disoluciones acuosas de KOH y NaOH.

25 La expresión "producto de reacción que contiene aluminio" describe en el contexto de la presente invención un producto de reacción que comprende al menos un compuesto, que contiene aluminio unido de manera iónica, covalente o complejada. A este respecto se trata de compuestos del aluminio, tal como resultan en las condiciones del procedimiento de acuerdo con la invención a partir de los compuestos de fórmula (R¹⁴)_{3-p}AlH_p (II) o MAIH₄ (III) empleados en la ciclación de citronelal, tal como se define más adelante en el presente documento.

30 Por la expresión "cantidad principal" se entenderá en el contexto de la presente invención un porcentaje en cantidad porcentual de la cantidad total existente de un compuesto, que es mayor del 50 %, preferentemente mayor del 80 % y en particular preferentemente mayor del 90 %.

Etapa a):

35 En la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención se somete el producto de reacción que contiene aluminio a partir de la preparación de isopulegol mediante ciclación de citronelal a una separación destilativa con la obtención de un producto de cabeza enriquecido en isopulegol y de un producto de cola empobrecido en isopulegol.

En una forma de realización especial, en la etapa a) se utiliza un disolvente de mayor punto de ebullición que el isopulegol. Por lo tanto, puede evitarse una sollicitación térmica indeseada del contenido de la cola. En particular los ligandos contenidos en ella de fórmula (I) durante la separación del isopulegol no se encuentran libres de disolvente.

El disolvente de mayor punto de ebullición puede agregarse al producto de reacción que contiene aluminio antes y/o durante la separación destilativa. Preferentemente se emplea un disolvente de mayor punto de ebullición, cuyo punto de ebullición en las condiciones de la destilación se encuentra por encima del punto de ebullición del isopulegol. Preferentemente, el punto de ebullición del disolvente suministrado en las condiciones de la destilación se encuentra al menos en 5 °C, preferentemente al menos 10 °C y en particular al menos 20 °C, por encima del punto de ebullición del isopulegol.

Disolventes de mayor punto de ebullición preferidos, que presentan un punto de ebullición de este tipo, son por ejemplo hidrocarburos, tales como fenilciclohexano, benciltolueno, dibenciltolueno, 1-metilnaftaleno y tridecano, 1-decanol, carbonato de 1,2-propileno, éteres, tales como dietilenglicoldibutil éter, tetraetilenglicoldimetil éter y dibencil éter, así como mezclas técnicas de estos disolventes. En particular se prefieren mezclas que contienen fenilciclohexano como constituyente principal.

En el caso del uso de al menos un disolvente de mayor punto de ebullición se obtiene como producto de cola empobrecido en isopulegol en la etapa a) una fase orgánica, que comprende el disolvente de mayor punto de ebullición, la cantidad principal de los ligandos de fórmula (I) así como opcionalmente al menos un compuesto que contiene aluminio.

Preferentemente la separación destilativa de isopulegol tiene lugar en la etapa a) a una temperatura de cola de preferentemente como máximo 250 °C, preferentemente como máximo 150 °C y de manera especialmente preferente como máximo 100 °C. La temperatura de cola inferior es por regla general no crítica y asciende en general al menos a 0 °C, preferentemente al menos a 20 °C. Para mantener estas temperaturas máximas puede llevarse a cabo la destilación en caso deseado a un vacío adecuado.

La presión en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra, independientemente de la forma de realización especial, en general en un intervalo de 0,01 a 150 kPa (0,1 a 1500 mbar), preferentemente en un intervalo de 0,1 a 50 kPa (de 1 a 500 mbar) y de manera especialmente preferente en un intervalo de 0,5 a 10 kPa (de 5 a 100 mbar).

Independientemente de la composición del producto de reacción que contiene aluminio procedente de la ciclación de citronelal y del uso de un disolvente de mayor punto de ebullición, la separación destilativa del isopulegol puede tener lugar de manera continua o discontinua, preferentemente de manera continua. En un modo de proceder adecuado, se añade al producto de reacción procedente de la ciclación de citronelal el disolvente de mayor punto de ebullición antes de la separación destilativa y en el transcurso de la destilación se mantiene constante adicionalmente la cantidad de disolvente de alto punto de ebullición presente en la cola.

Para la separación destilativa en la etapa a) pueden emplearse los dispositivos habituales conocidos por el experto (véase, por ejemplo, Sattler, Thermische Trennverfahren, 2ª edición 1995, Weinheim, páginas 135 y siguientes; Perry's Chemical Engineers Handbook, 7ª edición 1997, Nueva York, sección 13). Entre estos figuran columnas y torres de destilación, que pueden estar dotados de empaquetamientos, insertos, etc. Las columnas de destilación utilizadas pueden contener insertos efectivos de separación, tal como platos de separación, por ejemplo platos perforados, platos de campana o platos de válvula, empaquetamientos ordenados, por ejemplo empaquetamientos de chapa o de tejido, o apilamientos irregulares de cuerpos de relleno. El número de escalones necesario en la(s) columna(s) empleada(s) y la relación de retroceso dependen esencialmente de los requisitos de pureza y del punto de ebullición relativo de los constituyentes del producto de reacción que contiene aluminio a partir de la preparación de isopulegol mediante ciclación de citronelal y del disolvente de mayor punto de ebullición, pudiendo determinar el experto los datos de diseño y de funcionamiento concretos de acuerdo con procedimientos conocidos. La separación destilativa puede tener lugar por ejemplo en una o varias columnas de destilación acopladas entre sí.

Para la separación destilativa en la etapa a) son adecuados así mismo evaporadores habituales, preferentemente evaporadores con circulación forzada, de manera especialmente preferente evaporadores de película descendente.

En función de componentes adicionales opcionalmente contenidos en el producto de reacción que contiene aluminio procedente de la ciclación de citronelal, la composición del producto de cabeza obtenido en la separación destilativa puede hacerse necesario someter este opcionalmente a una etapa de tratamiento adicional.

En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de un producto de reacción que contiene aluminio a partir de la preparación de isopulegol mediante ciclación de citronelal, el producto de reacción contiene adicionalmente un disolvente de bajo punto de ebullición (iii).

La expresión "disolvente de bajo punto de ebullición (iii)" se refiere, en el contexto de la presente invención, al punto de ebullición del isopulegol. En particular, para ello son adecuados aquellos disolventes o mezclas de disolventes, que en las condiciones de la separación destilativa presentan un punto de ebullición que se encuentra al menos 5 °C, preferentemente 10 °C y en particular 20 °C, por debajo del punto de ebullición del isopulegol en las condiciones respectivas.

Disolventes preferidos con un punto de ebullición de este tipo son en el contexto de la presente invención disolventes orgánicos inertes o mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, disolventes aromáticos, por

ejemplo tolueno, etilbenceno o xileno, disolventes halogenados, por ejemplo diclorometano, dicloroetano o clorobenceno, disolventes alifáticos, por ejemplo pentano, hexano o ciclohexano, éteres, por ejemplo tetrahidrofurano, dietil éter, metil-terc-butil éter, ésteres, por ejemplo éster etílico de ácido acético, o dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y otros similares. De manera especialmente preferente se trata de tolueno.

Si el producto de reacción que contiene aluminio que va a tratarse contiene un disolvente de menor punto de ebullición de este tipo, entonces, en una forma de realización, este se elimina al menos en parte del producto de reacción adecuada antes de la separación destilativa del isopulegol. La separación del disolvente de menor punto de ebullición tiene lugar preferentemente así mismo de manera destilativa. En función del punto de ebullición del disolvente de menor punto de ebullición pueden emplearse los dispositivos de destilación habituales mencionados anteriormente.

En una forma de realización adecuada adicional, la separación destilativa del producto de reacción que contiene aluminio tiene lugar en la etapa a) con la obtención de un producto de cabeza enriquecido en isopulegol, que contiene al mismo tiempo al menos una parte, preferentemente la cantidad principal del disolvente de menor punto de ebullición. En este caso, el producto de cabeza puede someterse a una separación adicional, preferentemente así mismo de manera destilativa.

El disolvente de menor punto de ebullición separado se recircula con ventaja a la ciclación del citronelal, en la que se emplea como disolvente. De esta manera, el procedimiento de acuerdo con la invención – hasta ampliaciones que se hacen necesarias por pérdidas inevitables – requiere la provisión única extraordinaria de una cantidad del disolvente de menor punto de ebullición.

En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de un producto de reacción que contiene aluminio a partir de la preparación de isopulegol mediante ciclación de citronelal, el producto de reacción contiene adicionalmente un adyuvante (iv).

La expresión “adyuvante (iv)” se refiere en el contexto de la presente invención a compuestos, que se añaden en la ciclación de citronelal, para suprimir reacciones secundarias indeseadas. Preferentemente, los adyuvantes (iv) se seleccionan de entre ácidos orgánicos, anhídridos de ácido carboxílico, aldehídos, cetonas y vinil éteres.

En especial los adyuvantes (iv) se seleccionan de entre ácidos, preferentemente ácidos orgánicos. A modo de ejemplo se mencionan como ácidos orgánicos: ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico, ácido toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, preferentemente ácido acético.

En una forma de realización especial adicional de la presente invención, los adyuvantes (iv) se seleccionan de entre anhídridos de ácido carboxílico, aldehídos, cetonas y vinil éteres.

Los adyuvantes (iv) de las clases de sustancias mencionadas pueden encontrarse en cada caso individualmente o en forma de mezclas en el producto de reacción que va a tratarse. Mezclas preferidas con aquellas que se componen de compuestos de una clase de sustancias. De manera especialmente preferente, el producto de reacción contiene un adyuvante individual.

Preferentemente, se eliminan así mismo al menos en parte los adyuvantes (iv) contenidos en el producto de reacción de la ciclación de citronelal y, siempre que sea posible, se recircula a la ciclación de citronelal.

Si los adyuvantes (iv) en las condiciones de la destilación presentan un punto de ebullición que se encuentra por debajo de o solo ligeramente, es decir, menos de 30 °C, por encima del punto de ebullición del isopulegol, estos pueden recuperarse mediante destilación a partir de la mezcla que ha reaccionado en su mayor parte y en la medida en la que no se hizo reaccionar opcionalmente en sí. En función del punto de ebullición del adyuvante pueden emplearse los dispositivos de destilación habituales mencionados anteriormente.

Si los adyuvantes (iv) en las condiciones de la destilación presentan un punto de ebullición que se encuentra claramente por encima, es decir al menos 30 °C, por encima del punto de ebullición del isopulegol, estos permanecen en el producto de cola y se eliminan opcionalmente en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, cuando sus propiedades físicas lo permiten.

En una forma de realización adecuada adicional, la separación destilativa del producto de reacción tiene lugar en la etapa a) con la obtención de un producto de cabeza enriquecido en isopulegol, que contiene al mismo tiempo al menos una parte, preferentemente la cantidad principal del adyuvante (iv). Opcionalmente, este producto principal puede contener un disolvente de bajo punto de ebullición, tal como se expuso anteriormente. En este caso, el producto de cabeza puede someterse a un tratamiento adicional, preferentemente así mismo de manera destilativa. El adyuvante separado (iv) se recircula, opcionalmente junto con el disolvente de menor punto de ebullición, con ventaja a la ciclación del citronelal, en la que este se emplea por ejemplo para suprimir reacciones secundarias indeseadas. De esta manera, el procedimiento de acuerdo con la invención – hasta ampliaciones, que se hacen necesarias por pérdidas inevitables – requiere la provisión única extraordinaria de una cantidad del adyuvante (iv).

La separación de isopulegol, la alimentación del disolvente de mayor punto de ebullición y opcionalmente la separación de componentes de bajo punto de ebullición, es decir la separación de disolventes opcionalmente presentes y adyuvantes volátiles procedentes de la ciclación de citronelal, pueden combinarse de diferentes maneras:

- 5 En una forma de realización adecuada, para la destilación se usa una denominada columna de pared de separación, es decir sitio de alimentación y una salida lateral se encuentran en lados opuestos de una pared de separación, que se extiende a lo largo de una sección de la extensión longitudinal de la columna. Las columnas de destilación de este tipo, que contienen una pared de separación, son en sí conocidas por el experto. Siempre que la salida lateral y la alimentación se encuentran en la zona de la pared de separación, se genera una conexión análoga a una conexión de Brugma o Petlyuk. Las destilaciones de este tipo con el uso de columnas de pared de separación se describen en los documentos DE-A-33 02 525 y EP-A-0 804 951.

- 15 En este caso, por ejemplo como producto de cabeza puede extraerse una fracción enriquecida en componentes de bajo punto de ebullición y como salida lateral una corriente que contiene la parte principal de isopulegol. El disolvente de mayor punto de ebullición se conduce por debajo del sitio de alimentación, preferentemente a la cola de la columna o poco por encima de la cola. Una disolución de la cantidad principal del ligando de fórmula (I) en el disolvente de mayor punto de ebullición se produce como producto de cola.

En una forma de realización alternativa, para la destilación se usan columnas acopladas. Esta forma de realización puede ser ventajosa cuando el producto de reacción de la ciclación de citronelal contiene un disolvente y/o un adyuvante volátil, tal como se expone en detalle a continuación.

- 20 En este caso pueden mezclas de isopulegol y disolventes de menor punto de ebullición o de punto de ebullición ligeramente mayor y/o adyuvante (iv) pueden formar el producto de cabeza de la primera columna y en la segunda columna pueden someterse a una separación con la obtención de una corriente que contiene al menos la cantidad principal del isopulegol y de una corriente empobrecida en isopulegol, que contiene disolvente de menor punto de ebullición y/o adyuvantes de la ciclación.
- 25 Corrientes, que contienen los disolventes de menor punto de ebullición (iii) y adyuvante (iv) de la ciclación, pueden recircularse por regla general sin tratamiento adicional a la ciclación.

Los ligandos de fórmula (I) se producen, opcionalmente en forma de sus complejos u otros derivados como producto de cola de la primera columna.

Etapa b):

- 30 En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se pone en contacto estrecho el producto de cola empobrecido en isopulegol con una base acuosa con la obtención de una fase acuosa que contiene aluminio y una fase orgánica que contiene la cantidad principal de los ligandos de fórmula (I). Bases acuosas preferidas son las mencionadas anteriormente.

- 35 El producto de cola empobrecido en isopulegol, obtenido en la etapa a), puede contener además del ligando de fórmula (I) en forma libre o complejada al menos un componente poco volátil adicional. Entre estos figuran, por ejemplo, disolventes de mayor punto de ebullición añadido en la etapa a), los productos de reacción de los compuestos que contienen aluminio empleados para la ciclación de citronelal para dar isopulegol así como opcionalmente adyuvantes (iv) no separados en la etapa a). Dado que los componentes que contienen aluminio y/o los adyuvantes (iv) se enriquecen en particular en un procedimiento continuo y repercuten negativamente en especial en el rendimiento y la pureza de la separación en la etapa c), es ventajoso eliminar de la manera más completa posible estos compuestos. Esto es válido, en especial, para los compuestos que contienen aluminio.
- 40

La puesta en contacto en la etapa b) tiene lugar preferentemente mediante extracción. El número de las etapas de extracción se encuentra preferentemente en un intervalo de 1 a 20 etapas.

- 45 Como agente de extracción sirven las bases acuosas mencionadas anteriormente. Por lo tanto, se usan de manera sinónima estas expresiones en el contexto de la presente invención.

Para la extracción se pone en contacto estrecho el producto de cola empobrecido en isopulegol de la etapa a) con una base acuosa. Después de la separación de las fases se obtiene una fase que contiene la cantidad principal del ligando de fórmula (I) y una fase acuosa enriquecida en compuestos que contienen aluminio. A continuación se elimina la fase acuosa. La puesta en contacto puede tener lugar de manera continua o de manera discontinua.

- 50 Para la realización discontinua se pone en contacto, con movimiento mecánico, por ejemplo mediante agitación, el producto de cola empobrecido en isopulegol de la Etapa a) y el agente de extracción acuoso en un recipiente adecuado, se deja reposar la mezcla para la separación de fases y se elimina una de las fases, retirándose convenientemente la fase más densa en el fondo del recipiente.

Varias operaciones de separación discontinuas pueden llevarse a cabo una tras otra a modo de cascada, poniéndose en contacto la fase separada de la fase acuosa, que contiene la cantidad principal del ligando de fórmula (I) en cada caso con una porción nueva del agente de extracción acuoso y/o conduciéndose el agente de extracción acuoso en contracorriente.

5 Preferentemente la extracción tiene lugar de manera continua. Para la realización continua de la extracción se conduce el agente de extracción acuoso y la corriente del producto de cola empobrecido en isopulegol de la Etapa a) a aparatos adecuados de manera análoga a la variante discontinua. Al mismo tiempo se extrae de manera continua del aparato, en el que tiene lugar la separación de las fases, una descarga de la fase que contiene la cantidad principal del ligando de fórmula (I) y una descarga de la fase acuosa enriquecida en compuestos que contienen aluminio.

10 La extracción tiene lugar al menos en una etapa, por ejemplo en una combinación de mezcladora-separador. Mezcladoras adecuadas son tanto mezcladoras dinámicas como estáticas. Una extracción en varias etapas tiene lugar por ejemplo en varios mezcladoras-separadores o columnas de extracción.

15 En una forma de realización adecuada, para mejorar la separación de fases se emplea al menos un dispositivo de coalescencia. Este se selecciona preferentemente de entre filtros de coalescencia, electrocoalescedores y combinaciones de los mismos. En el caso del uso de dispositivos de mezcladora-separador para la extracción, ha resultado ventajoso para mejorar la separación de fases el uso de filtros de coalescencia, tales como filtros de bujía o filtros de arena. El filtro puede instalarse a este respecto directamente detrás de la mezcladora (recipiente agitador) y/o en la salida orgánica del separador. Además, para mejorar la separación de fases se prefiere el uso de electrocoalescedores. Estos han dado buen resultado para la separación de fases extrañas acuosas de hasta el 5 % en masa. El uso de dispositivos de coalescencia es adecuado en el procedimiento de acuerdo con la invención también de manera ventajosa para la separación de fase acuosa finamente dispersada de la descarga orgánica de una columna de extracción que contiene la cantidad principal del ligando de fórmula (I).

20 En una configuración adecuada, la extracción tiene lugar en al menos una combinación de mezcladora-separador para la extracción de componentes que contienen aluminio del producto de cola de la etapa a) empobrecido en isopulegol. El uso de una combinación de mezcladora-separador adicional es ventajoso en particular para volver a extraer posteriormente y por lo tanto recircular al procedimiento porcentajes del ligando de fórmula (I) u opcionalmente del disolvente de mayor punto de ebullición, que opcionalmente con los compuestos que contienen aluminio que van a separarse pasan en parte al agente de extracción.

25 En determinadas circunstancias, puede ser ventajoso someter la fase orgánica que contiene la cantidad principal de ligandos de fórmula (I), antes de la separación del ligando en la etapa c) o a continuación de la separación, a una etapa de secado. Procedimientos de secado adecuados son los habituales, conocidos por el experto, en particular la adsorción sobre agentes deshidratantes, por ejemplo con el uso de un tamiz molecular de zeolita.

30 En una forma de realización alternativa del procedimiento de acuerdo con la invención, después de la puesta en contacto del producto de cola empobrecido en isopulegol con la base acuosa, se extrae el agua por completo o al menos en parte de manera destilativa.

35 Para evitar una separación prematura, en especial mediante cristalización, del ligando de fórmula (I), no debería superarse en ningún momento durante la etapa b) el producto de solubilidad del ligando en la fase orgánica. Esto puede tener lugar mediante la elección adecuada de la temperatura y/o de la cantidad y el tipo de disolventes añadidos opcionalmente.

40 En consecuencia, en una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se pone en contacto estrecho una descarga del producto de colas calentado de la Etapa a) con una base acuosa calentada.

45 El término "calentado" designa en el contexto de la presente invención una temperatura por encima de la temperatura ambiente y por debajo de las temperaturas de punto de ebullición respectivas de las disoluciones acuosas u orgánicas en las condiciones de reacción respectivas. En particular, calentado designa una temperatura en el intervalo de 25 °C a 150 °C, en especial en el intervalo de 70 °C a 100 °C.

50 En función de los adyuvantes usados opcionalmente en la ciclación de citronelal, el producto de cola empobrecido en isopulegol puede contener opcionalmente otros componentes no separados en la etapa a). Estos se separan preferentemente en la etapa b). En este caso puede someterse la fase acuosa obtenida a un procedimiento de separación adecuado, para recuperar estos componentes, por ejemplo un adyuvante (iv).

Etapa c):

55 En la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención se separa mediante cristalización el ligando de fórmula (I) a partir de la fase orgánica que contiene la cantidad principal del ligando obtenida en la etapa b), pudiendo realizarse la Etapa c) de manera continua o discontinua. Formas de realización adecuadas de esta etapa son por ejemplo cristalización y/o eliminación completa o al menos parcial destilativa de constituyentes volátiles.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención la separación del ligando de fórmula (I) tiene lugar mediante cristalización.

5 Para la cristalización del ligando de fórmula (I) debe superarse en primer lugar el producto de solubilidad del ligando de fórmula (I) en la fase orgánica de la Etapa b). Esto puede tener lugar por ejemplo mediante un proceso de enfriamiento de la fase orgánica o mediante separación destilativa (parcial) del disolvente. Procedimientos para ello son conocidos por el experto. Para la configuración técnica del procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados por ejemplo cristalizadores de enfriamiento, cristalizadores de evaporación, cristalizadores de vacío, canales de cristalización o cristalizadores de pulverización habituales.

10 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención la cristalización tiene lugar mediante enfriamiento de la fase orgánica de la Etapa b) del procedimiento. En general, la cristalización tiene lugar a una temperatura en el intervalo de -50 °C a 100 °C, preferentemente en el intervalo de -20 °C a 50 °C y en especial en un intervalo de 10 °C a 40 °C.

Este proceso puede acelerarse agregando cristales de siembra.

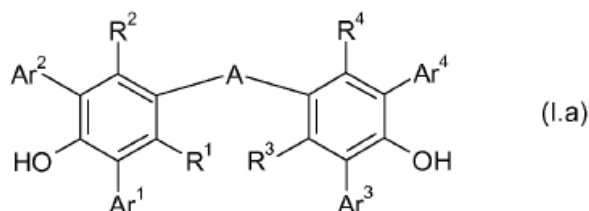
15 El ligando cristalino de fórmula (I) puede aislarse a partir de la disolución por ejemplo mediante filtración, flotación, centrifugación o tamizado.

El ligando de fórmula (I) así recuperado puede secarse opcionalmente mediante procedimientos de secado adecuados. Procedimientos para ello son conocidos por el experto. Por ejemplo, para la configuración técnica del procedimiento son adecuados secadores de cilindros, secadores de platos, secadores de cámara, secadores de lecho fluido o secadores de radiación habituales.

20 La fase orgánica empobrecida en ligando de fórmula (I) puede suministrarse al procedimiento de nuevo antes o durante la etapa a).

En una forma de realización adecuada del procedimiento de acuerdo con la invención, la cristalización tiene lugar durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente a partir de una fase orgánica calentada, saturada, obtenida en la etapa b).

25 En una forma de realización preferida del procedimiento para el tratamiento de un producto de reacción a partir de la preparación de isopulegol, el ligando de fórmula (I) se selecciona de entre ligandos de bis(diarilfenol) de fórmula (I.a)



en la que Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, R¹, R², R³, R⁴ y A tienen los significados indicados anteriormente.

30 Los ligandos de fórmula (I.a) presentan así mismo dos sistemas de fenol, que están sustituidos en cada caso en ambas posiciones orto con respecto al grupo hidroxifenólico con compuestos aromáticos o compuestos heteroaromáticos (Ar¹ a Ar⁴) y están enlazados entre sí a través de un elemento estructural A y pueden portar opcionalmente aún otros sustituyentes (R¹ a R⁴), estando enlazado el elemento estructural A en cada caso en posición para con respecto al grupo hidroxifenólico con los dos sistemas de fenol. A este respecto a los restos Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, los restos R¹, R², R³, R⁴ y el elemento estructural A les pueden corresponder los mismos significados que se mencionaron anteriormente para la fórmula (I).

En particular son ligandos preferidos de acuerdo con la invención aquellos en los que los restos arilo Ar¹, Ar², Ar³ y Ar⁴ son iguales y que tienen los significados preferidos indicados anteriormente para la fórmula (I). En particular como restos arilo Ar¹ a Ar⁴ se prefieren fenilo, naftilo, 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 3-clorofenilo, 3,5-diclorofenilo, 4-metilfenilo, 3-trifluorometilfenilo, 4-trifluorometilfenilo, de manera muy especialmente preferente fenilo.

40 En el caso de los ligandos preferidos de acuerdo con la invención de fórmula (I.a), los restos R¹, R², R³, R⁴ son iguales o distintos, preferentemente iguales, y significan preferentemente: hidrógeno, halógeno, en particular flúor o cloro, metilo, trifluorometilo, isopropilo, terc-butilo, fenilo, nitro.

45 Al elemento estructural A en la fórmula (I.a) se le atribuyen los significados mencionados anteriormente para la fórmula (I). Elementos estructurales A preferidos en la fórmula (I.a) son en particular también los elementos estructurales 1 a 44, que pueden estar sustituidos de manera conocida.

En particular son ligandos preferidos aquellos de fórmulas (I.a₁) a (I.a₃), en las que a los restos mencionados Ar¹ a Ar⁴, R¹ a R⁴ y R¹⁵ a R¹⁸ les corresponden preferentemente los significados expuestos en tablas a modo de ejemplo:

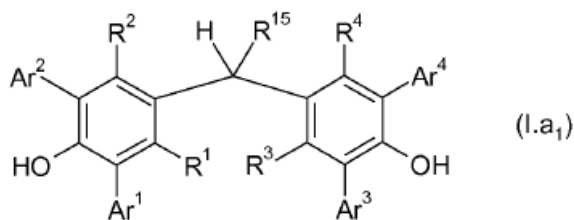


Tabla 1:

Compuesto	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ¹⁵
Ia ₁ -1	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	H
Ia ₁ -2	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	CH ₃
Ia ₁ -3	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	Ph
Ia ₁ -4	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	CF ₃
Ia ₁ -5	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	CCl ₃
Ia ₁ -6	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	4-Cl-Ph
Ia ₁ -7	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	CH ₂ CH ₃
Ia ₁ -8	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	3-NO ₂ -Ph
Ia ₁ -9	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	

5

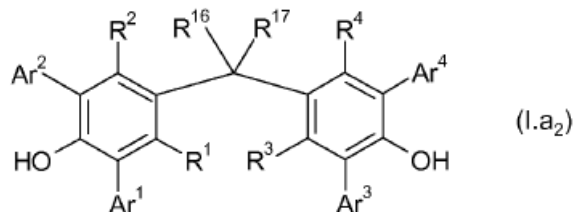


Tabla 2:

Compuesto	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ¹⁶	R ¹⁷
Ia ₂ -1	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	CF ₃	CF ₃
Ia ₂ -2	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	CCl ₃	CCl ₃
Ia ₂ -3	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	CH ₃	CF ₃
Ia ₂ -4	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	CH ₃	CCl ₃
Ia ₂ -5	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	CH ₂ CH ₃	CF ₃
Ia ₂ -6	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃
Ia ₂ -7	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	CH ₃	C(O)OCH ₃
Ia ₂ -8	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	CH ₃	C(O)OC ₂ H ₅
Ia ₂ -9	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	-(CH ₂) ₃ -	
Ia ₂ -10	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	-(CH ₂) ₄ -	
Ia ₂ -11	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	-(CH ₂) ₅ -	

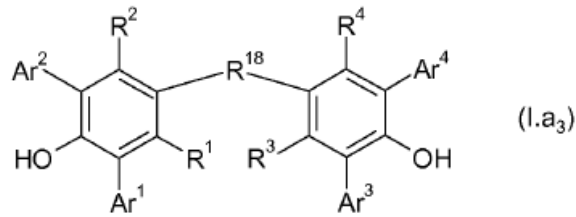
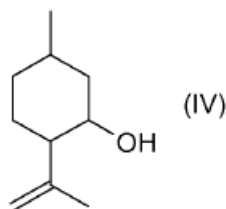


Tabla 3:

Compuesto	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ¹⁸
la ₃ -1	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	-(CH ₂) ₂ -
la ₃ -2	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	
la ₃ -3	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	
la ₃ -4	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	
la ₃ -5	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	
la ₃ -6	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	
la ₃ -7	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	

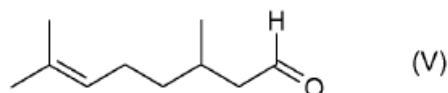
5 A este respecto en las Tablas 1 - 3 Ph representa un resto fenilo y C(O) representa en el contexto de la presente invención un grupo carbonilo. En general, los restos R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ pueden representar independientemente entre sí alquilo C₁-C₆ tal como se definió anteriormente, acilo C₁-C₁₀, carboxilo C₁-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀, pudiendo portar los restos mencionados uno o varios sustituyentes halógeno y/o NO₂ iguales o distintos y pudiendo formar los restos R¹⁶ y R¹⁷ juntos también un elemento estructural cíclico, preferentemente un puente de alqueno.

10 Un objeto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de isopulegol de fórmula (IV)



que comprende

α) la ciclación de citronelal de fórmula (V)



en presencia de un catalizador, que puede obtenerse mediante reacción de un ligando de bis(diarilfenol) de fórmula (I), tal como se define en las reivindicaciones 1 y/o 10, con un compuesto de aluminio de fórmula (II),



en la que

- 5 Al significa aluminio,
 R^{14} significa un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 5 átomos de carbono y
 p representa 0 o un número entero de 1 a 3,

y/o

con un compuesto de aluminio de fórmula (III),



en la que

- Al significa aluminio y
 M significa litio, sodio o potasio,

β) la recuperación del ligando de bis(diarilfenol) de fórmula (I) después de que haya tenido lugar la reacción,

- 15 a) sometiéndose el producto de reacción que contiene aluminio obtenido en la etapa α) a una separación destilativa con la obtención de un producto de cabeza enriquecido en isopulegol y de un producto de cola empobrecido en isopulegol,
 b) poniéndose en contacto estrecho el producto de cola empobrecido en isopulegol con una base acuosa con la obtención de una fase acuosa que contiene aluminio y una fase orgánica que contiene la cantidad principal de los ligandos de fórmula (I) y
 20 c) separando de la fase orgánica los ligandos de fórmula (I).

En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de isopulegol la separación del ligando de fórmula (I) tiene lugar mediante cristalización.

- 25 Con respecto a las formas de realización preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de un producto de reacción a partir de la preparación de isopulegol mediante ciclación de citronelal así como para los ligandos preferidos de fórmula (I), se remite en su totalidad a las formas de realización preferidas mencionadas anteriormente.

- Los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmulas (I) o (I.a) que pueden emplearse para la preparación de los compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio usados de acuerdo con la invención pueden producirse fácilmente mediante procedimientos en sí conocidos por el experto. Compuestos del tipo de estructura (I.a₁) se obtienen por ejemplo mediante reacción de los bis-orto-arilfenoles correspondientes con un aldehído $R^{15}CHO$ en presencia de un ácido de Lewis, por ejemplo $AlCl_3$, tal como se describe, entre otros, por Z. Y. Wang, A. S. Hay en Synthesis 1989, 471-472 o en el documento US 3.739.035. Ligandos del tipo de estructura (I.a₂) se encuentran accesibles por ejemplo mediante reacción de los bis-orto-arilfenoles correspondientes con una cetona adecuada de fórmula $R^{16}C(O)R^{17}$, tal como se describe por ejemplo en el documento US 3.739.035. Ligandos del tipo de estructura (I.a₃) se encuentran accesibles por ejemplo mediante acilación de Friedel-Crafts de los fenoles o fenoles O-protegidos correspondientes con cloruros de ácido dicarboxílico, tal como se describe por ejemplo por F. F. Blicke et al. en J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 2283-2285; el documento CH 350461 o por G. Maier et al. en Chem. Ber. 1985, 118, 704-721. Una posibilidad adicional para la preparación de ligandos del tipo de estructura (I.a₃) consiste también en la alquilación de Friedel-Crafts de los fenoles correspondientes con dioles terciarios, tal como se describe por ejemplo en el documento DE-A 25 34 558 o con dihalogenuros, tal como se describe por ejemplo por J. Zavada, en Collect. Czech. Chem. Commun., 1976, 41, 1777-1790.

- Los compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio usados de acuerdo con la invención se obtienen por ejemplo, haciéndose reaccionar los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmulas (I) o (I.a) descritos anteriormente con un compuesto de aluminio de fórmula (II)



- A este respecto, R^{14} representa un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 5 átomos de carbono tal como por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, isopentilo o neopentilo. El índice p representa 0 o un número entero de 1 a 3. Preferentemente, el índice p representa 1 o 0, de manera especialmente preferente representa 0. Compuestos de fórmula (II) preferidos son por ejemplo trimetilaluminio, trietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, de manera especialmente preferente trimetilaluminio y trietilaluminio.

Como alternativa a esto, los compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio usados de acuerdo con la invención se obtienen también mediante reacción de los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmulas (I) o (I.a) descritos anteriormente con un compuesto de aluminio de fórmula (III)



5 en la que M significa litio, sodio o potasio. En consecuencia, para la preparación de los compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio usados de acuerdo con la invención mediante reacción de los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmulas (I) o (I.a) descritos tal como anteriormente, son adecuados también hidruro de aluminio y litio, hidruro de aluminio y sodio e hidruro de aluminio y potasio así como mezclas de los mismos. Además son adecuadas también
10 mezclas de los compuestos de fórmulas (II) y (III) mencionados para la preparación de compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio usados de acuerdo con la invención mediante reacción con los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmulas (I) o (I.a) descritos tal como anteriormente.

La reacción se lleva a cabo de manera ventajosa de modo que uno de los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmulas (I) o (I.a) descritos tal como anteriormente se pone en contacto con un compuesto de fórmula (II) o (III). De manera ventajosa, la reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico inerte, tal como por ejemplo tolueno, ciclohexano,
15 diclorometano, xileno, etilbenceno, clorobenceno, tetrahidrofurano, dietil éter, metil-terc-butil éter, éster etílico de ácido acético, pentano, hexano, dicloroetano, dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y otros similares, considerándose especialmente ventajoso el uso de disolventes presecados o anhidro. Habitualmente, la reacción tiene lugar a temperaturas en el intervalo de aproximadamente -100 °C a aproximadamente 100 °C, preferentemente a de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 50 °C, de manera especialmente preferente a de
20 aproximadamente -30 °C a aproximadamente 30 °C.

En la preparación de los compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio de acuerdo con la invención, los grupos hidroxil fenólicos de los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmulas (I) o (I.a) utilizados reaccionan con el o los compuestos de fórmulas (II) y (III). Teóricamente, cada átomo de aluminio puede reaccionar con 1 a 3 grupos hidroxil fenólicos. Debido a las propiedades estéricas o requisitos de los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmulas (I) o (I.a) utilizados,
25 pueden producirse es a este respecto la formación de estructuras de mayor peso molecular tales como estructuras lineales o redes.

De manera ventajosa, se selecciona a este respecto la relación molar de los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmulas (I) o (I.a) utilizados con respecto a los compuestos de fórmula (II) y/o (III) utilizados de modo que la cantidad de compuestos sin reaccionar de fórmulas (II) y/o (III) es lo más baja posible. Preferentemente la relación mencionada se selecciona de modo que después de la puesta en contacto de los ligandos de bis(diarilfenol) de fórmulas (I) o (I.a) con el o los compuestos de fórmulas (II) y (III) ya no quede nada de compuesto de fórmula (II) y/o (III) sin reaccionar. Teniendo en cuenta el aspecto económico es recomendable mantener bajo el exceso de los ligandos utilizados de fórmulas (I) o (I.a). De manera especialmente preferente se emplean ligandos de bis(diarilfenol) de fórmulas (I) o (I.a) y los compuestos de fórmulas (II) y/o (III) en una relación molar de aproximadamente 4:1 a aproximadamente
30 1:1, de manera muy especialmente preferente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1,5:1 y de la manera más preferente en la relación molar de aproximadamente 1,5:1.

Para la preparación de los compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio usados de acuerdo con la invención se procede en el marco de una forma de realización preferida de la presente invención, de modo que se dispone previamente, según la solubilidad, una disolución aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1 molar del ligando de fórmula (I) o (I.a) seleccionado en un disolvente orgánico adecuado, por ejemplo tolueno, a una temperatura de aproximadamente -10 a aproximadamente 30 °C y se añade un compuesto de aluminio de fórmula (II) y/o (III), preferentemente en forma de una disolución, por ejemplo una disolución de trimetil- o trietilaluminio en tolueno.
40

La reacción entre los ligandos de fórmula (I) o (I.a) utilizados y los compuestos de aluminio de fórmulas (II) y/o (III) tiene lugar por regla general rápidamente y ha concluido, en la mayoría de los casos, en función de las condiciones de reacción seleccionadas, después de aproximadamente 10 min a aproximadamente 2 h, con frecuencia después de aproximadamente 1 h. En el caso del uso de reactivos soportes de reacción puede ser ventajoso aumentar brevemente la temperatura de la mezcla de reacción.
45

En función de las condiciones de reacción seleccionadas, en particular con respecto a la solubilidad de los ligandos de fórmula (I) o (I.a) que van a reaccionar y del compuesto de aluminio de fórmula (II) y/o (III) en los disolventes seleccionados, las concentraciones así como las temperaturas de reacción, los compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio de acuerdo con la invención se obtienen en forma de un sólido, una suspensión o una disolución en el disolvente o mezcla de disolventes utilizados. Los compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio usados de acuerdo con la invención así obtenidos pueden reutilizarse en la forma obtenida en cada caso o separarse y liberarse de los disolventes empleados.
50

El aislamiento puede tener lugar a este respecto de acuerdo con procedimientos conocidos por el experto y que parecen ventajosos. Preferentemente el aislamiento, el almacenamiento y el tratamiento adicional de los compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio usados de acuerdo con la invención se lleva a cabo con exclusión sustancial de oxígeno y humedad.
55

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de isopulegol se procede de manera ventajosa de modo que en primer lugar se proporciona una disolución de los compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio usados de acuerdo con la invención en un disolvente adecuado, tal como se describió anteriormente. A esta disolución se añade entonces de acuerdo con la invención el citronelal racémico o no racémico que va a ciclarse. El citronelal puede añadirse a este respecto como tal o en forma de una disolución, de manera ventajosa en uno de los disolventes mencionados anteriormente. En el marco de una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se proporcionar en primer lugar una disolución del ligando seleccionado de fórmulas (I) o (I.a) seleccionado en tolueno y entonces, se añade ventajosamente con agitación el compuesto de aluminio de fórmula (II) y/o (III) seleccionado, preferentemente trimetil- o trietilaluminio en disolución toluénica.

Como material de partida para la realización del procedimiento de ciclación de acuerdo con la invención es adecuado citronelal, que puede prepararse de acuerdo con cualquier procedimiento. Preferentemente se emplea citronelal, que presenta una pureza de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 99,9 % en peso, de manera especialmente preferente de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 99,9 % en peso.

La adición del citronelal que va a ciclarse tiene lugar de manera ventajosa a temperaturas en el intervalo de aproximadamente -40 °C a aproximadamente 40 °C, preferentemente en el intervalo de aproximadamente -20 °C a aproximadamente 20 °C. Para ello se enfría de manera ventajosa la disolución preparada del compuesto de bis(diarilfenoxi)-aluminio usado de acuerdo con la invención hasta una temperatura en este intervalo, por ejemplo hasta una temperatura en el intervalo de -10 °C a 10 °C y se añade citronelal previamente enfriado o una disolución previamente enfriada de citronelal.

La adición del citronelal o de la disolución del mismo puede efectuarse de modo que, o bien se añade de una sola vez la cantidad total, o bien se añade en porciones o también de manera continua a la disolución de catalizador preparada. Como disolvente son adecuados a su vez los disolventes mencionados anteriormente, en particular tolueno. Preferentemente, el citronelal que va a ciclarse se emplea como tal, es decir sin adición adicional de disolventes. En el caso del uso de un disolvente, la cantidad de disolvente total (para la preparación de catalizador y para la realización de la reacción de ciclación) se selecciona ventajosamente de modo que la relación en volumen de citronelal que va a hacerse reaccionar con respecto a disolvente asciende a aproximadamente de 2:1 a aproximadamente 1:20, preferentemente de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 1:10.

La relación de cantidades entre el citronelal que va a hacerse reaccionar y la cantidad empleada del compuesto de bis(diarilfenoxi)-aluminio usado de acuerdo con la invención, se determina mediante la cantidad de los compuestos de fórmula (I) o (I.a) y de fórmula (II) y/o (III) empleados para la preparación de los mismos, es decir por la relación de cantidades de ligando empleado con respecto a compuesto de aluminio de fórmula (II) y/o (III).

De acuerdo con la invención, la cantidad de citronelal que va a hacerse reaccionar con respecto a la cantidad empleada de compuesto de aluminio de fórmula (II) y/o (III) se selecciona de modo que la relación molar asciende a de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1000:1, preferentemente a aproximadamente de 10:1 a aproximadamente 500:1, de manera especialmente preferente a aproximadamente de 50:1 a aproximadamente 200:1.

Independientemente de esto, la relación entre ligando de fórmula (I) o (I.a) empleado y el compuesto de aluminio de fórmula (II) y/o (III) empleado puede variarse en los límites mencionados anteriormente para la preparación del compuesto de bis(diarilfenoxi)-aluminio de acuerdo con la invención.

La ciclación de citronelal para dar isopulegol tiene lugar, según la elección del componente de reacción y de las condiciones de reacción, por regla general, rápidamente y ha concluido en su mayor parte habitualmente después de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 h, con frecuencia después de aproximadamente 5 h. El progreso de la reacción puede seguirse fácilmente mediante procedimientos en sí conocidos por el experto, por ejemplo mediante procedimientos cromatográficos, en especial de cromatografía de gases o también procedimientos de HPLC.

En el marco de una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la ciclación de citronelal para dar isopulegol se lleva a cabo en presencia de un adyuvante (iv), por ejemplo de un ácido, preferentemente un ácido orgánico. A modo de ejemplo se mencionan como ácidos orgánicos que pueden emplearse ventajosamente: ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico, ácido toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, preferentemente ácido acético. Los ácidos mencionados se emplean de manera ventajosa en una cantidad de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 10 % en peso, con respecto a la cantidad de citronelal que va a hacerse reaccionar. De manera ventajosa se añaden junto con el citronelal, por ejemplo en forma de una mezcla, a la mezcla de reacción.

En una forma de realización especialmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de isopulegol se lleva a cabo mediante ciclación de citronelal en presencia de al menos un adyuvante (iv), que se selecciona de entre anhídridos de ácido carboxílico, aldehídos, cetonas y vinil éteres.

uno o varios dobles enlaces etilénicos y uno o varios, habitualmente 1 o 2, heteroátomos iguales o distintos, seleccionados del grupo O, S, NR^{11b} y pudiendo tener R^{10e}, R^{10f}, R^{8e}, R^{9e} y R^{11b} los significados indicados anteriormente para R¹¹.

5 Alquilo C₁-C₁₂ representa a este respecto, alquilo C₁-C₆ descrito tal como anteriormente y además por ejemplo representa heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo o dodecilo. En los casos en los que dos restos alquilo formen juntos un anillo, se entiende también por restos alquilo, restos alquilenilo. A los restos aralquilo C₇-C₁₂ y restos arilo C₆-C₁₀ pueden corresponder a modo de ejemplo los significados mencionados anteriormente. A modo de ejemplo se mencionan como resto alcoxycarbonilo C₁-C₆: metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, propoxycarbonilo e isopropoxycarbonilo, preferentemente metoxycarbonilo y etoxycarbonilo.

10 En el marco de una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la ciclación de citronelal se lleva a cabo en presencia de un anhídrido de ácido carboxílico de fórmula (VI), en la que los restos R²⁰ y R^{20'} son iguales y significan un resto alquilo C₁-C₁₂ ramificado o no ramificado o resto aralquilo C₇-C₁₂ o un resto arilo C₆-C₁₀, y en la que R²⁰ y R^{20'} pueden formar juntos también un anillo de 5 a 8 miembros, que puede presentar uno o varios dobles enlaces etilénicos y uno o varios heteroátomos iguales o distintos, seleccionados del grupo OR^{10e}, SR^{10f}, NR^{11b} y R^{10e}, R^{10f} y R^{11b} puede tener independientemente entre sí los significados indicados anteriormente para R¹¹.

15 En particular preferentemente se emplean aquellos anhídridos de ácido carboxílico en los que los restos R²⁰ y R^{20'} son iguales y significan un resto alquilo C₁-C₁₂ ramificado o no ramificado o un resto arilo C₆-C₁₀. A modo de ejemplo se mencionan como anhídridos de ácido carboxílico que van a emplearse de manera especialmente preferente de acuerdo con la invención: anhídrido de ácido acético, anhídrido de ácido propiónico, anhídrido de ácido piválico y anhídrido de ácido benzoico.

Como aldehídos de fórmula (VII) que pueden emplearse así mismo preferentemente de acuerdo con la invención se mencionan a modo de ejemplo acetaldehído, propionaldehído y cloral (tricloroacetaldehído).

25 Si la ciclación de citronelal en el marco de una forma de realización preferida adicional se lleva a cabo en presencia de una cetona de fórmula (VIII), se emplean con ventaja aquellas con una función carbonilo activada, es decir pobre en electrones. A modo de ejemplo se mencionan las siguientes cetonas, que adecuadas en especial medida para el uso en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención: 1,1,1-trifluoroacetona, 1,1,1-trifluoroacetofenona, hexafluoroacetona, éster metílico del ácido pirúvico y éster etílico del ácido pirúvico.

30 Como vinil éteres de fórmula (IX) que pueden emplearse así mismo preferentemente de acuerdo con la invención se mencionan a modo de ejemplo: metilvinil éter, etilvinil éter, isobutilvinil éter y 3,4-dihidro-2H-pirano.

Las clases de compuestos mencionadas pueden emplearse igualmente con buen éxito en el marco de esta forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención. Con respecto a puntos de vista prácticos, tales como por ejemplo una mayor velocidad de reacción, ha resultado ser ventajoso el uso de aldehídos y/o cetonas pobres en electrones.

35 La cantidad de anhídrido de ácido carboxílico, aldehído, cetona y/o vinil éter que va a usarse de acuerdo con la invención puede variarse en amplios intervalos y depende del tipo de sustancia empleada y del grado de pureza o de la presencia de purezas aún no identificadas en detalle. Habitualmente, los compuestos mencionados o sus mezclas se emplean en una cantidad de aproximadamente el 0,01 % en moles a aproximadamente el 5 % en moles, preferentemente de aproximadamente el 0,1 % en moles a aproximadamente el 2 % en moles, con respecto a la cantidad utilizada de citronelal.

En cuanto a la manera de la realización de la reacción, por ejemplo la configuración de reactores o el orden de la adición de los componentes de reacción individuales, no han de plantearse requisitos especiales, siempre que esté garantizada una realización de la reacción con exclusión sustancial de oxígeno y agua.

45 Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención en el marco de esta forma de realización preferida se procede de manera ventajosa de modo que se proporciona en primer lugar una disolución del compuesto de bis(diarilfenoxi)-aluminio que va a emplearse de acuerdo con la invención en un disolvente adecuado tal como se describió anteriormente. A esta disolución se añade entonces de acuerdo con la invención preferentemente una mezcla del citronelal racémico o no racémico que va a ciclarse con el anhídrido de ácido carboxílico seleccionada, el aldehído, la cetona activada y/o el vinil éter. Como alternativa a esto, puede mezclarse por ejemplo también la disolución del compuesto de bis(diaril-fenoxi)-aluminio que va a emplearse de acuerdo con la invención en primer lugar con el anhídrido de ácido carboxílico seleccionado opcionalmente en cada caso, el aldehído, la cetona y/o el vinil éter y a continuación de esto, el citronelal que va a ciclarse.

55 Ha resultado ser ventajoso dosificar el citronelal o la mezcla de citronelal con el compuesto seleccionado en el plazo de un periodo de tiempo de aproximadamente 30 min a aproximadamente 6 h, preferentemente en el plazo de aproximadamente 2 h a aproximadamente 4 h, a la disolución de catalizador o a la mezcla de reacción. El citronelal puede añadirse a este respecto como tal o en forma de una disolución, de manera ventajosa en uno de los disolventes adecuados mencionados anteriormente. En el marco de una forma de realización a su vez preferida del

procedimiento de acuerdo con la invención se prepara en primer lugar una disolución del ligando de fórmulas (I) o (I.a) seleccionado en tolueno y se añade entonces, convenientemente con agitación, el compuesto de aluminio de fórmula (II) y/o (III) seleccionado, preferentemente trimetil- o trietilaluminio en disolución toluénica.

5 La adición del citronelal que va a ciclarse o de la mezcla de citronelal con el anhídrido de ácido carboxílico, aldehído, cetona activada y/o el vinil éter seleccionado tiene lugar en el marco de esta forma de realización de manera ventajosa a temperaturas en el intervalo de aproximadamente -40 °C a aproximadamente 40 °C, preferentemente en el intervalo de aproximadamente -20 °C a aproximadamente 20 °C. Para ello se enfría de manera ventajosa la disolución o suspensión preparada del compuesto de bis(diarilfenoxi)-aluminio de acuerdo con la invención hasta una temperatura en este intervalo, por ejemplo hasta una temperatura en el intervalo de -10 °C a 10 °C, y se añaden los reactivos adicionales en forma enfriada previamente.

10 La adición de la mezcla de citronelal y del compuesto adicional seleccionado puede efectuarse de modo que o bien se añade de una vez la cantidad total de citronelal o bien se añade en porciones o también de manera continua a la disolución de catalizador preparada. Como disolvente son adecuados a su vez preferentemente los disolventes mencionados anteriormente, en particular tolueno. Preferentemente, el citronelal que va a ciclarse se emplea en forma de una mezcla con el anhídrido de ácido carboxílico, aldehído, cetona activada y/o vinil éter seleccionado sin adición adicional de disolventes. En el caso del uso de un disolvente, la cantidad de disolvente total se selecciona de manera ventajosa de modo que la relación en volumen de citronelal que va a hacerse reaccionar con respecto al disolvente asciende a aproximadamente de 1:1 a aproximadamente 1:20, preferentemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10.

20 Se descubrió que habitualmente durante la reacción se desactiva una parte del complejo de catalizador. Esto puede atribuirse, entre otras cosas, a procesos de intercambio de ligando entre los ligandos de bis(diarilfenol) empleados en cada caso de fórmula los compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio empleados y el isopulegol que se genera mediante ciclación. La forma desactivada del catalizador es, en función de la elección de los disolventes empleados, soluble en la mezcla de reacción habitualmente en contraposición al catalizador polimérico activo.

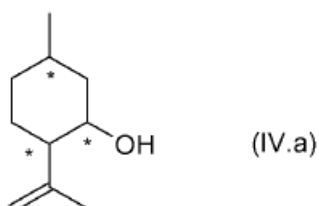
25 En una forma de realización preferida, mediante procedimientos de separación físicos sencillos (por ejemplo mediante separación por filtración o centrifugación del catalizador aún activo) puede separarse la parte desactivada del catalizador junto con el resto de la mezcla de reacción. La parte retenida, todavía activa, del catalizador, puede complementarse en caso deseado con catalizador nuevo y emplearse de nuevo sin pérdida de actividad notable, preferentemente en el marco de una reacción de ciclación de acuerdo con la invención adicional de citronelal para dar isopulegol.

30 Como alternativa, la cantidad de catalizador empleada puede seleccionarse de modo que todo el complejo de catalizador empleado en el transcurso de o tras finalizar la reacción de ciclación de acuerdo con la invención, esté desactivado y por lo tanto sea soluble, lo que puede reconocerse en una mezcla de reacción clara. A este respecto se hace notar ventajosamente que en este caso, debido a los procesos de intercambio de ligando descritos anteriormente, el ligando de bis(diarilfenol) de fórmula (I) empleado en cada caso se libera sin que haya que llevar a cabo otra hidrólisis.

35 Sorprendentemente se descubrió que isopulegol procedente de los productos de reacción que contienen aluminio de la ciclación de citronelal sin hidrólisis previa de los compuestos de bis(diarilfenoxi)-aluminio empleados en cada caso como catalizador (opcionalmente después de eliminación destilativa de un disolvente empleado y/o adicionalmente adyuvante empleado) puede separarse por destilación con altas purzas. A este respecto, en la cola de destilación no se forma por regla general ningún producto secundario indeseable o perturbador apreciable. En una realización especial tiene lugar antes o durante la separación destilativa en la etapa a) la adición de un disolvente adecuado, inerte, de alto punto de ebullición. Entonces se obtiene en la cola de destilación una disolución del ligando de fórmula (I) en el componente de alto punto de ebullición calentado, empleado en cada caso.

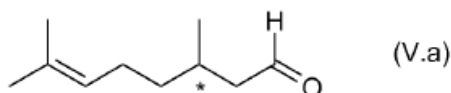
45 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado, tal como ya se mencionó, de igual manera para la ciclación de citronelal racémico, como también no racémico, es decir citronelal ópticamente activo para dar isopulegol racémico como no racémico.

Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención en una forma de realización preferida sirve para la preparación de isopulegol ópticamente activo de fórmula (IV.a)



50

mediante ciclación de citronelal activo de fórmula (V.a)



en la que (*) designa en cada caso un átomo de carbono asimétrico.

En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la preparación de L(-)-isopulegol mediante ciclación de D-(+)-citronelal.

- 5 El isopulegol racémico o no racémico así preparado representa un producto intermedio valioso para la preparación de mentol racémico o no racémico, una de las sustancias olorosas o aromáticas más importantes a nivel mundial. El mentol puede obtenerse mediante procedimientos de hidrogenación en sí conocidos por el experto, en especial la hidrogenación catalítica de catalizadores de metal de transición adecuados, tal como se describe por ejemplo en Pickard et al., J. Chem. Soc. 1920, 1253; Ohloff et al., Chem. Ber. 1962, 95, 1400; Pavia et al., Bull. Soc. Chim. Fr. 1981, 24, Otsuka et al., Synthesis 1991, 665 o en el documento EP 1 053 974 A, a partir de isopulegol. A este respecto, en el caso de la elección adecuada de las condiciones de reacción, la configuración relativa o absoluta del isopulegol empleado, se mantiene completamente en muchos casos.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de mentol, que comprende las etapas:

- 15 A) preparación de isopulegol de fórmula (IV) de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con la invención
B) hidrogenación del doble enlace etilénico del isopulegol así obtenido.

En una forma de realización preferida este procedimiento sirve para la preparación de mentol ópticamente activo, en especial para la preparación de L(-)-mentol a partir de L(-)-isopulegol ópticamente activo.

- 20 Con respecto a las formas de realización preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de isopulegol se remite en su totalidad a las preferencias mencionadas anteriormente.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la presente invención.

Ejemplo 1: Procedimiento para la recuperación de 1,1-bis(2,6-difenilfenol)-1-trifluorometileno (Ia₂-3)

- 25 Se llevaron a cabo análisis de cromatografía de gases (CG) de acuerdo con el siguiente procedimiento: 50 m CP-WAX, ID.: 0,32 mm, FD.: 1,2 μm; 80 °C, 3 °C/min - 200 °C, 15 °C/min hasta 250 °C; t_R (fenilciclohexano): 30,7; t_R (isopulegol): 26,3; t_R (citronelal): 21,8. Se usó el siguiente procedimiento de HPLC: CC250/4 Nucleodur C18 Gravity, 5 μm; C: agua - 0,05 % H₃PO₄; D: acetonitrilo 20 : 80; salida: 9,3 MPa (93 bar), 25 °C; t_R (fenilciclohexano): 10,5; t_R (isopulegol): 3,3; t_R (ligando (Ia₂-3)): 14,0. Concentraciones de los productos de reacción obtenidos en la cola de destilación y en las aguas madre (en cada caso en % en peso) se determinaron por análisis de CG y HPLC por medio de un patrón interno.

- 30 1.a) Ciclación de citronelal

- En un reactor de doble camisa con agitador se dispuso previamente 1,1-bis(2,6-difenilfenol)-1-trifluorometileno (Ia₂-3) (461 g, 0,785 mol) en tolueno anhidro (7,2 l). A la disolución clara del ligando se añadió a temperatura ambiente una disolución de trietilaluminio en tolueno (445 ml, 400 mmol, 12 % de AlEt₃ en tolueno). La disolución se agitó durante 1 h a 25 °C. La suspensión de catalizador resultante se enfrió hasta 0 °C y se mezcló durante un periodo de tiempo de 3 h con una mezcla de citronelal (6697 g, 43 mol) y éster metílico del ácido pirúvico (33,6 g, 329 mmol). Después de finalizar la adición se agitó posteriormente la mezcla de reacción durante 3 h a 0 °C y durante 2 h más a 10 °C. Se separó el tolueno a presión reducida. A continuación se separó un producto bruto de isopulegol de manera destilativa como producto de cabeza con la adición de fenilciclohexano (2770 g). A este respecto se obtuvieron 3584 g de un producto de cola.

- 40 1.b) Aislamiento del ligando (Ia₂-3)

- En un reactor de doble camisa con agitador y refrigerador de reflujo se dispusieron previamente 3564 g del producto de cola de la ciclación de citronelal en presencia de un catalizador de (bis(diarilfenoxi))-aluminio, que contiene fenilciclohexano (69,9 % en peso), isopulegol (3,05 % en peso) citronelal (0,16 % en peso) y citronelol (3,05 % en peso), a una temperatura de 90 °C. A la disolución calentada se añadieron 1792 g de una disolución de NaOH al 2 % calentada. Después de agitar durante una hora a 90 °C se separaron de la fase orgánica fase orgánica 1777 g de la fase acuosa. El agua restante de la fase orgánica se separó por destilación a 120 °C y 1 kPa (10 mbar). El producto de cola hidrolizado se enfrió en el plazo de 12 horas hasta 25 °C. La suspensión obtenida del ligando de fórmula (Ia₂-3) se filtró y el ligando de fórmula (Ia₂-3) así obtenido se liberó de los constituyentes volátiles a 0,3 kPa (3 mbar) y 95 °C. El ligando de fórmula (Ia₂-3) se aisló como sólido blanco con un rendimiento de 282 g y una pureza del 95 %. Las aguas madre (3130 g) contenían, según analítica de HPLC, fenilciclohexano (72,3 % en peso), isopulegol (6,8 % en peso) y ligando de fórmula (Ia₂-3) (4,9 % en peso). Esto prueba que los ligandos usados de

acuerdo con la invención son adecuados de manera ventajosa para un tratamiento continuo. Con los ligandos descritos en el documento EP-A 1 225 163, por el contrario, no está garantizada una separación de las fases en cualquier caso, dado que estos tienden en mayor medida a la formación de emulsiones estables.

5 Ejemplo 2: Procedimiento continuo para la recuperación de 1,1-bis(2,6-difenil-fenol)-1-trifluorometiletano (Ia₂-3)

Analítica

Se llevaron a cabo análisis de cromatografía de gases de acuerdo con el siguiente procedimiento: 50 m CP-WAX, ID.: 0,32 mm, FD.: 1,2 μ m; 80 °C, 3 °C/min - 200 °C, 15 °C/min hasta 250 °C; t_R (citronelal): 20,7; t_R (isopulegol): 24,7; t_R (fenilciclohexano): 29,3; t_R (citronelol): 31,7; t_R (éster citronélico del ácido citronélico): 48,2; t_R (éster isopulegílico de ácido citronélico): 49,5.

2.a) Ciclación de citronelal en el tratamiento continuo

En un reactor de doble camisa con agitador se añade a una disolución clara de 1,1-bis(2,6-difenilfenol)-1-trifluorometiletano (Ia₂-3) (114 g, 0,195 mol) en tolueno (anhidro, 1800 g) a 20 °C una disolución de trietilaluminio en tolueno (al 15 %, 85 ml, 0,096 mol) en el plazo de aproximadamente 10 min. A continuación se agita la disolución durante 1 h a 20 °C. La suspensión de catalizador resultante se transfiere a otro reactor de doble camisa con agitador, se enfría hasta 0 °C y se mezcla durante un periodo de tiempo de 3 h con una mezcla de D-citronelal (1620 g, 10,3 mol) y éster metílico del ácido pirúvico (8,1 g). Después de finalizar la adición se agita la disolución de reacción a 0 °C hasta que se ha alcanzado un contenido de < 10 % de superficie en CG % de D-citronelal, se calienta hasta 10 °C y se agita durante 2 h más a esta temperatura. A continuación se transfiere en primer lugar la disolución de reacción a un recipiente de almacenamiento intermedio.

La disolución de reacción se alimenta a una columna de platos (15 platos, DN 50) de manera continua con una velocidad de alimentación de 300 g/h. Tolueno se extrae de la columna a una presión de cabeza de aproximadamente 10 kPa (100 mbar) en una salida lateral en el 10º plato en la parte de refuerzo, ascendiendo la temperatura de cola aproximadamente a 120 °C y la temperatura de la salida lateral y de la cabeza de columna a 45 °C. En la cabeza de esta columna se expulsan los componentes de bajo punto de ebullición de la disolución de reacción.

Una descarga del producto de cola de la columna de platos se alimenta de manera continua (de 120 a 140 g/h) a una columna de empaquetamiento (DN 50 x 120 cm, laboratorio-tejido-empaquetamiento, Sulzer DX) en el centro. Con adición continua de fenilciclohexano (de 70 a 90 g/h) en la cola de esta columna de empaquetamiento, se separa por destilación a una temperatura de cola de 110 °C y una presión de cabeza de 1 kPa (10 mbar) L-isopulegol como producto de cabeza. L-isopulegol se aísla con un rendimiento de 1625 g y una pureza del 93 %.

2.b) Aislamiento del ligando (Ia₂-3) en un modo de proceder continuo

Una descarga de la cola de destilación de la columna de empaquetamiento se alimenta de manera continua (de 100 a 120 g/h) a una instalación de mezcladora-sedimentador atemperada a 95 °C que se compone de dos recipientes agitadores de 250 ml en cascada y un separador de fases de 150 ml. En el primer recipiente agitador de 250 ml se mezcla la descarga de la cola de destilación de la columna de empaquetamiento de manera continua con una alimentación de disolución de hidróxido de sodio al 2 % (de 50 a 60 g/h). Una descarga (de 150 a 180 g/h) de la fase de mezcla del primer recipiente agitador se transfiere a través del otro recipiente agitador de 250 ml al separador de fases de 150 ml. En el separador de fases tiene lugar la separación continua de las fases a una temperatura de 90 a 95 °C. La altura de la capa de separación de fases se regula a este respecto con ayuda de mediciones de conductividad.

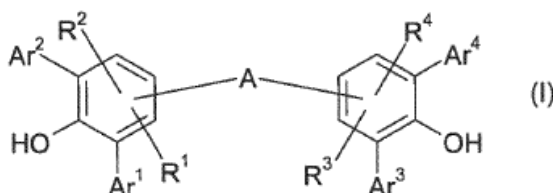
La descarga de la fase orgánica del separador de fases se recoge de manera continua (de 100 a 120 g/h) en otro recipiente agitador atemperado a de 40 a 50 °C y se abandona a la cristalización antes del aislamiento del ligando (Ia₂-3). Una descarga de la fase acuosa del separador de fases se bombea de manera continua.

El ligando cristalizado (Ia₂-3) se filtra por lotes a través de un filtro de presión a una presión de nitrógeno de 0,4 MPa (4 bar). A continuación se lava la torta del filtro con fenilciclohexano. El ligando lavado (106 g; HPLC % en peso: ligando 77 %; fenilciclohexano 22 %) se disuelve en tolueno y se reutiliza para la preparación de catalizador en la etapa 2.a). El filtrado (919 g; % en peso según CG: fenilciclohexano 66 %; L-isopulegol 5 %; citronelol 6,1 %; éster isopulegílico de ácido citronélico 4,3 %; éster citronélico del ácido citronélico 3,6 %; % en peso según HPLC: ligando 3,1 %) se recircular a la columna de empaquetamiento descrita en 2.b).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de un producto de reacción que contiene aluminio a partir de la preparación de isopulegol mediante ciclación de citronelal, que contiene

- 5 i) isopulegol,
ii) al menos un ligando de fórmula (I),



en la que

10 Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ se seleccionan independientemente entre sí de entre restos arilo C₆-C₁₅ o restos heteroarilo C₂-C₅, que pueden portar dado el caso en cada caso de 1 a 7 sustituyentes iguales o distintos, seleccionados de entre alquilo C₁-C₆, perfluoroalquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, aralquilo C₇-C₁₂, halógeno, SiR^{5a}R^{6a}R^{7a}, arilo C₆-C₁₀ dado el caso sustituido, NR^{8a}R^{9a}, SR^{10a}, NO₂,

R¹, R², R³, R⁴ se seleccionan independientemente entre sí de entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, perfluoroalquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, aralquilo C₇-C₁₂, halógeno, SiR^{5b}R^{6b}R^{7b}, arilo C₆-C₁₀ dado el caso sustituido, NR^{8b}R^{9b}, SR^{10b}, NO₂

15 y en la que

R¹ o R² y/o R³ o R⁴ junto con A puede formar un ciclo aromático o no aromático, y

20 A representa un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado y/o cíclico con 1 a 25 átomos de C, que puede ser saturado o mono- o poliinsaturado y/o parcialmente aromático y dado el caso puede presentar uno o varios heteroátomos iguales o distintos, seleccionados de entre O, S, NR¹¹, y/o uno o varios grupos funcionales iguales o distintos, seleccionados de entre los grupos funcionales C(O), S(O), S(O)₂, y dado el caso puede portar uno o varios sustituyentes iguales o distintos, seleccionados de entre los sustituyentes alquilo C₁-C₆, perfluoroalquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, aciloxilo C₁-C₁₀, aralquilo C₇-C₁₂, halógeno, -SiR^{5c}R^{6c}R^{7c}, arilo C₆-C₁₀ dado el caso sustituido, hetarilo C₂-C₁₀ sustituido o no sustituido, NR^{8c}R^{9c}, SR^{10c}, NO₂, acilo C₁-C₁₂, carboxilo C₁-C₁₀, o

25 representa un resto arilo C₆-C₁₅ o un resto heteroarilo C₂-C₁₅, que pueden portar dado el caso en cada caso de 1 a 5 sustituyentes, seleccionados de entre alquilo C₁-C₆, perfluoroalquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, aralquilo C₇-C₁₂, halógeno, SiR^{5d}R^{6d}R^{7d}, arilo C₆-C₁₀ sustituido o no sustituido, NR^{8d}R^{9d}, SR^{10d}, NO₂, o

representa un grupo funcional o un heteroátomo seleccionados del grupo -O-, -S-, -N(R¹¹)-, -S(O)-, -C(O)-, -S(O)₂-, -P(R¹¹)-, -(R¹¹)P(O)- y -Si(R¹²R¹³)-,

30 en donde los restos R^{5a}, R^{6a}, R^{7a}, R^{8a}, R^{9a}, R^{10a} a R^{5d}, R^{6d}, R^{7d}, R^{8d}, R^{9d}, R^{10d}, R¹¹, R¹² y R¹³ en cada caso se seleccionan independientemente entre sí de entre alquilo C₁-C₆, aralquilo C₇-C₁₂ y/o arilo C₆-C₁₀ sustituido o no sustituido y en donde los restos R^{8a} y R^{9a}, R^{8b} y R^{9b}, R^{8c} y R^{9c}, R^{8d} y R^{9d} independientemente entre sí pueden formar en cada caso juntos también un resto hidrocarburo cíclico con 2 a 8 átomos de carbono, que puede presentar uno o varios heteroátomos iguales o distintos seleccionados del grupo O, S, NR^{11a} y R^{11a} puede tener los significados indicados para R¹¹,

35 en forma libre y/o complejada,

en el que

- 40 a) se somete el producto de reacción a una separación destilativa con la obtención de un producto de cabeza enriquecido en isopulegol y de un producto de cola empobrecido en isopulegol,
b) se pone en contacto estrecho el producto de cola empobrecido en isopulegol con una base acuosa con la obtención de una fase acuosa que contiene aluminio y una fase orgánica que contiene la cantidad principal de los ligandos de fórmula (I),
c) se separan los ligandos de fórmula (I) de la fase orgánica.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ligando de fórmula (I) se separa de la fase orgánica en la etapa b) mediante cristalización.

45 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el producto de reacción resultante de la preparación de isopulegol mediante ciclación de citronelal contiene adicionalmente un disolvente de bajo punto de ebullición (iii).

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el producto de reacción resultante de la preparación de isopulegol mediante ciclación de citronelal contiene adicionalmente un adyuvante (iv).

50

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el adyuvante se selecciona de entre ácidos orgánicos, anhídridos de ácido carboxílico, aldehídos, cetonas y vinil éteres.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que antes de la separación destilativa en la etapa a) se separan del producto de reacción en primer lugar dado el caso el disolvente y/o los adyuvantes contenidos procedentes de la ciclación.

5

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se mezcla el producto de reacción antes y/o durante la separación destilativa en la etapa a) con un disolvente, cuyo punto de ebullición en las condiciones de la destilación se encuentra al menos 10 °C por encima del punto de ebullición del isopulegol.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que al menos una de las etapas de procedimiento se hace funcionar de manera continua.

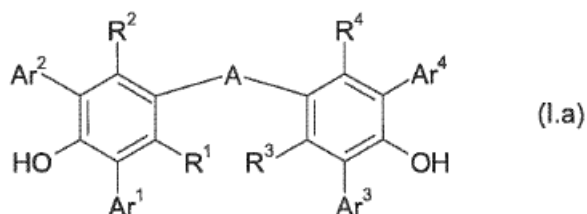
10

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 u 8, en el que la adición del disolvente de mayor punto de ebullición tiene lugar durante la etapa a).

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se pone en contacto estrecho una descarga calentada del producto de cola de la etapa a) con una base acuosa calentada y a continuación se aísla la cantidad principal del ligando a partir de la fase orgánica.

15

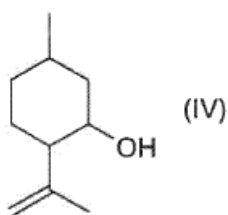
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el ligando de fórmula (I) se selecciona de entre ligandos de bis(diarilfenol) de fórmula (I.a)



en la que

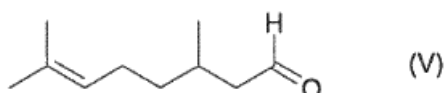
20 Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, R¹, R², R³, R⁴ y A tienen los significados indicados en la reivindicación 1 para la fórmula (I).

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el producto de reacción que contiene aluminio se obtiene en la preparación de isopulegol de fórmula (IV)



que comprende

25 α) la ciclación de citronelal de fórmula (V)



en presencia de un catalizador, que puede obtenerse mediante reacción de un ligando de bis(diarilfenol) de fórmula (I), tal como se define en las reivindicaciones 1 y/u 11, con un compuesto de aluminio de fórmula (II),

30 (R¹⁴)_{3-p}AlH_p

(II)

en la que

Al significa aluminio,

R¹⁴ significa un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 5 átomos de carbono y

p representa 0 o un número entero de 1 a 3,

y/o
con un compuesto de aluminio de fórmula (III),



(III)

en la que

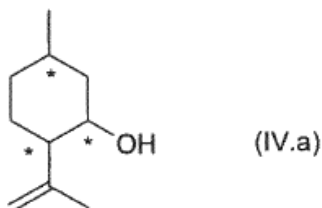
5 Al significa aluminio y
M significa litio, sodio o potasio,

β) la recuperación del ligando de bis(diarilfenol) de fórmula (I) después de que haya tenido lugar la reacción,

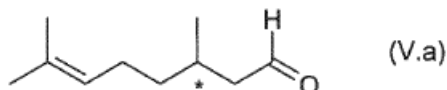
- 10 a) sometiéndose el producto de reacción obtenido en la etapa α) a una separación destilativa con la obtención de un producto de cabeza enriquecido en isopulegol y de un producto de cola empobrecido en isopulegol,
b) poniéndose en contacto estrecho el producto de cola empobrecido en isopulegol con una base acuosa con la obtención de una fase acuosa que contiene aluminio y una fase orgánica que contiene la cantidad principal de los ligandos de fórmula (I) y
c) separándose de la fase orgánica el ligando de fórmula (I).

15 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el compuesto de aluminio se selecciona de entre trimetil- o trietilaluminio.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 o 13 para la preparación de isopulegol ópticamente activo de fórmula (IV.a)



20 que comprende la ciclación de citronelal ópticamente activo de fórmula (V.a)



en la que (*) designa en cada caso un átomo de carbono asimétrico.

15. Procedimiento para la preparación de mentol que comprende las etapas:

- 25 A) preparación de isopulegol de fórmula (IV) de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14 y
B) hidrogenación del doble enlace etilénico del isopulegol así obtenido.