

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 585**

51 Int. Cl.:

C25B 3/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2011 PCT/EP2011/051770**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2011 WO11098432**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2011 E 11704430 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2534281**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de 4-isopropilciclohexilmetanol**

30 Prioridad:

12.02.2010 EP 10153392

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

11.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STECKER, FLORIAN;
GRIESBACH, ULRICH;
BOCK, MARTIN y
KÖNIGSMANN, LUCIA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 719 585 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de 4-isopropilciclohexilmetanol

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de isopropilciclohexilmetanol, en donde se metoxila electroquímicamente un compuesto de tipo para-cimeno, se hidroliza el acetal formado en el aldehído y luego se hidrogena el aldehído en el compuesto deseado.

Se sabe cómo preparar benzaldehído dimetilacetales sustituidos directamente por metoxilación electroquímica de los correspondientes toluenos. P. Loyson, S. Gouws, B. Barton, M. Ackermann, S. Afr. J. Chem 2004, 57, 53-56 describen un procedimiento de este tipo. Es desventajoso en la metoxilación electroquímica de cadenas laterales de toluenos que sólo se pueden metoxilar con rendimientos económicamente interesantes toluenos sustituidos con restos donantes de electrones como ter-butilo, metilo o alcoxi. Los restos tales como etilo, isopropilo o isobutilo actúan asimismo como donantes de electrones, pero sus protones bencílicos también pueden ser sustituidos en la reacción electroquímica en una reacción secundaria con grupos metoxi. Así, el p-cimeno no se puede metoxilar directamente en el cuminaldehído-dimetilacetal, tal como se describe en F. Vaudano, P. Tissot, Electrochimica Acta 2001, 46, 875-880, ya que siempre el grupo isopropilo se metoxila siempre en forma proporcional.

Los benzaldehído dimetilacetales sustituidos y los aldehídos que se basan en ellos son productos intermedios importantes, por ejemplo, en la síntesis de fragancias tales como, por ejemplo, ciclamenaldehído, Lysmeral®, Silvial o 4-isopropil-ciclohexilmetanol (IPCHM), que se comercializa con la marca comercial Mayol®.

El documento EP 0 129 795 A2 describe un procedimiento para la preparación de benzaldehído dialquilacetales sustituidos por electrooxidación de alquiltoluenos correspondientemente sustituidos en el que se usa un electrolito que contiene 50 al 90 % en peso de un correspondiente alcohol, 8,5 al 40 % en peso de un alquiltolueno y 0,01 al 1,5 % en peso de un ácido que contiene grupos HO₃S.

El documento EP 0 554 564 A1 describe un procedimiento para la preparación de benzaldehído acetales sustituidos, en donde los sustituyentes del compuesto aromático presentan al menos un átomo de hidrógeno bencílico, por oxidación electroquímica de un correspondiente éter bencílico en presencia de un correspondiente alcohol, así como en presencia de un electrolito auxiliar, electrolizando en un ámbito ácido, neutro o ligeramente básico.

El documento EP 0 638 665 A1 describe un procedimiento para la preparación de benzaldehído dialquilacetales sustituidos por oxidación electroquímica de compuestos de tolueno correspondientemente sustituidos, al oxidar un compuesto de tolueno sustituido en presencia de un alcohol y de un electrolito auxiliar en una celda electrolítica, la solución de reacción así obtenida fuera de la celda electrolítica se relaja a una presión que es 10 mbar a 10 bar inferior a la presión en la celda electrolítica.

El documento EP 0 293 739 describe un procedimiento para la preparación de 4-isopropilciclohexilmetanol (IPCHM) y sus éteres de alquilo por hidrogenación del núcleo en presencia de metales nobles del grupo VIII del Sistema Periódico como, por ejemplo, níquel, paladio, platino, rodio o rutenio a partir de 4-(1-alcoxi-1-metil-etil)-benzaldehídos o bien los correspondientes dialquilacetales, que se pueden obtener por vía electroquímica a partir de para-cimeno. En este procedimiento es desventajoso que la materia prima usada 4-(1-alcoxi-1-metil-etil)-benzaldehído se deba preparar en una etapa de procedimiento separada a partir de 4-(1-alcoxi-1-metil-etil)-tolueno y éste, a su vez, en una etapa de procedimiento separada a partir de para-cimeno.

El documento WO 2010/079035 describe un procedimiento para la preparación de 4-isopropilciclohexilmetanol mediante hidrogenación catalítica en un catalizador de lecho fijo, que contiene rutenio como metal activo aplicado sobre un soporte que contiene dióxido de silicio como material de soporte.

El documento DE 24 27 609 describe ciclohexilmetanoles alicíclicos y sus éteres o ésteres, que presentan en posición 4 un resto isopropilo o isopropenilo, así como su uso como fragancias o aromatizantes. Más allá de ello, el documento describe procedimientos para la preparación de los compuestos mencionados por hidrogenación catalítica de compuestos de partida correspondientemente insaturados. A modo de ejemplo, se describe la preparación de 4-isopropilciclohexilmetanol por hidrogenación catalítica de cuminaldehído en 1,2-dimetoxietano como disolvente y en presencia de un catalizador de rutenio-carbono con un contenido de rutenio del 5%. La reacción se llevó a cabo a una presión de 100 atmósferas y a una temperatura de 130 °C y proporcionó después de destilación por fraccionamiento del producto bruto 4-isopropilciclohexilmetanol en forma de una mezcla de 70:30 partes en peso de los isómeros cis y trans.

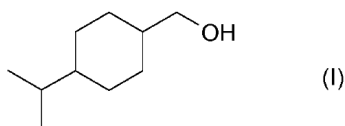
El documento DE 36 44 076 describe nuevos derivados de benzaldehído, su preparación y su uso. El documento WO 2009/059944 describe un procedimiento electroquímico para la preparación de benzaldehído dimetilacetales.

Era objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento simple y útil para la producción en escala industrial para la preparación de 4-isopropilciclohexilmetanol (IPCHM), que no presenta las desventajas de los procedimientos conocidos.

El objeto se resolvió haciendo reaccionar, por ejemplo, una mezcla de cuminaldehído y 4-(1-alcoxi-1-metil-etil)-

benzaldehído (alcoxicuminaldehído), que se puede obtener por metoxilación electroquímica de para-cimeno e hidrólisis de los correspondientes alquilacetales, en presencia de metales nobles del grupo VIII del Sistema Periódico y en presencia de hidrógeno.

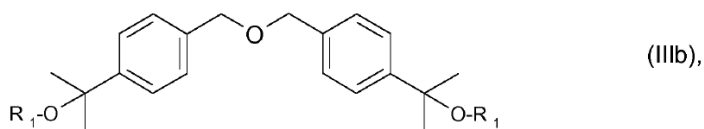
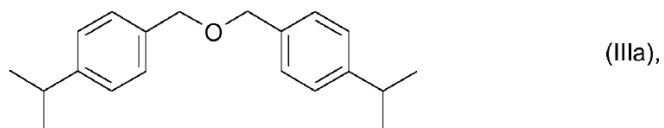
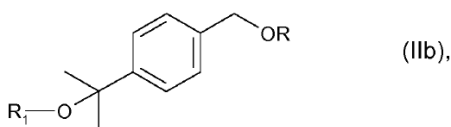
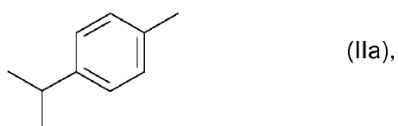
5 Así, es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de 4-isopropilciclohexilmetanol de la fórmula (I)



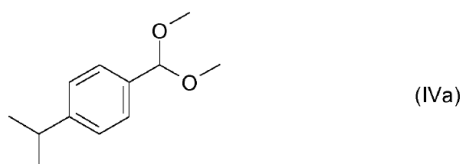
que comprende las etapas

a) metoxilación anódica electroquímica, caracterizado porque

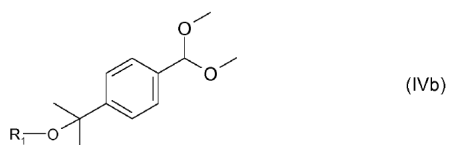
10 la metoxilación anódica electroquímica se lleva a cabo con al menos dos compuestos de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIIa) y/o (IIIb)



de modo tal que se forme una mezcla de los diacetales de las fórmulas (IVa) y (IVb)

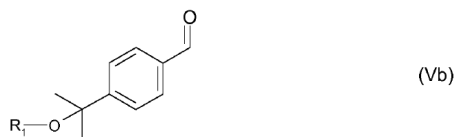
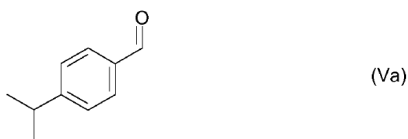


y



15 en donde R₁ en las fórmulas (IIb), (IIIb) y (IVb) es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y R en la fórmula (IIb) es metilo o -C(O)R' y R' es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono,

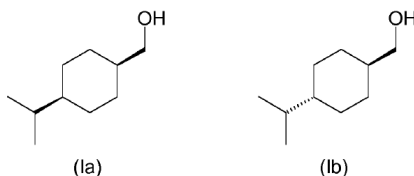
20 b) la mezcla de diacetales de las fórmulas (IVa) y/o (IVb) se hidroliza formando los aldehídos de las fórmulas (Va) y/o (Vb)



en donde R_1 es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y

- 5 c) la mezcla de los aldehídos de las fórmulas (Va) y (Vb) se hidrogena en 4-isopropilciclohexilmetanol de la fórmula (I) en presencia de hidrógeno o un gas con contenido de hidrógeno en un catalizador que contiene como metal activo al menos un metal noble del grupo VIII del Sistema Periódico en un soporte.

El producto final deseado del procedimiento según la invención es, por lo general, una mezcla de cis- y trans-isopropilciclohexilmetanol (IPCHM) de las fórmulas (Ia) y (Ib)



- 10 En el compuesto de partida de la fórmula (II), en donde R' y R_1 son, de modo independiente entre sí, un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, se tienen en cuenta como radicales alquilo, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, ter-butilo, sec-butilo, pentilo y hexilo.

- 15 La hidrogenación se lleva a cabo en presencia de hidrógeno o bien de mezclas gaseosas con contenido de hidrógeno. Estas mezclas gaseosas pueden comprender, además de hidrógeno, gases tales como nitrógeno o gases de escape del reformador con contenido de hidrocarburos, pero no venenos de catalizador tales como monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno u otros gases con contenido de azufre. Con preferencia, se usa hidrógeno puro (pureza $\geq 99,9$ % en vol., preferiblemente $\geq 99,95$ % en vol., en especial $\geq 99,99$ % en vol.).

- 20 La hidrogenación se puede llevar a cabo opcionalmente en un disolvente o sin diluir. Los disolventes apropiados son, por ejemplo, alcoholes tales como metanol o etanol, éteres tales como tetrahidrofurano o dioxano, hidrocarburos tales como pentano y ácidos tales como ácido acético. Se prefiere llevar a cabo la reacción sin disolvente. La hidrogenación según la invención se puede llevar a cabo en forma continua o discontinua.

- 25 La hidrogenación tiene lugar en presencia de metales nobles del grupo VIII del Sistema Periódico tales como, por ejemplo, níquel, paladio, platino, rodio o rutenio, preferiblemente rodio o rutenio, con preferencia especial, rutenio y en presencia de hidrógeno bajo presión, en especial bajo presiones de hidrógeno de 30-300 bar, preferiblemente de 100 a 200 bar, a temperaturas preferiblemente más altas, con preferencia, de 50 °C a 250 °C, con preferencia especial, de 80 a 200 °C y con preferencia muy especial, de 120 a 160 °C.

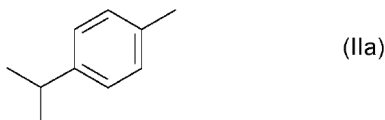
- 30 Una realización preferida del procedimiento según la invención se caracteriza porque en la hidrogenación se usa como metal activo al menos un metal noble del grupo VIII del Sistema Periódico, preferiblemente rodio y rutenio, con preferencia muy especial, rutenio, ya sea solo o junto con al menos otro metal de los subgrupos IB (por ejemplo, cobre, plata, oro), VIIB (por ejemplo, manganeso, renio) o VIII del Sistema Periódico de los Elementos (por ejemplo, níquel, paladio, platino) (versión CAS). El metal noble se aplica sobre un soporte que contiene preferiblemente dióxido de silicio y/u óxido de aluminio, se prefiere muy especialmente el dióxido de silicio como material de soporte. La cantidad del metal activo es < 1 % en peso respecto al peso total del catalizador y al menos el 60 % en peso del metal activo está en el plato del catalizador hasta una profundidad de penetración de 200, calculado por medio de SEM-EPMA (EDXS). Con preferencia muy especial, se usa un metal noble del grupo VIII del Sistema Periódico solo, en especial rutenio.
- 35

- 40 Otra realización preferida del procedimiento según la invención se caracteriza porque se usa en la hidrogenación como metal activo al menos un metal noble del grupo VIII del Sistema Periódico, preferiblemente rodio y rutenio, ya sea solo o junto con al menos otro metal de los subgrupos IB, VIIB o VIII del Sistema Periódico de los Elementos, aplicados sobre un soporte que contiene dióxido de silicio como material de soporte, en donde la cantidad del metal activo es < 1 % en peso, respecto al peso total del catalizador y al menos el 60 % en peso del metal activo en el plato del catalizador está hasta una profundidad de penetración de 200 μm .

Otra realización preferida de la etapa de hidrogenación del procedimiento según la invención se caracteriza porque la hidrogenación se puede llevar a cabo en presencia de los aldehídos de las fórmulas (Va) y (Vb), en donde R_1 es metilo y además en presencia de los correspondientes alcoholes, alcohol 4-isopropilbencílico y alcohol 4-(1-metoxi-1-metil-etil)-bencílico.

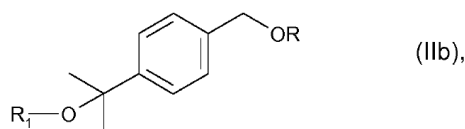
- 5 Otra realización preferida del procedimiento según la invención se caracteriza porque se usa un catalizador de lecho fijo, que presenta respecto al peso total del catalizador listo un contenido activo, en especial un contenido de rutenio, del 0,1 al 0,5 % en peso.

Como compuesto de partida para llevar a cabo el procedimiento según la invención sirve el compuesto para-cimeno de la fórmula (IIa)



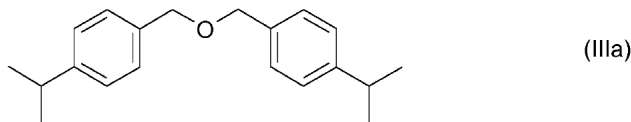
10

y/o compuestos de 4-isopropil-bencilo de la fórmula (IIb),

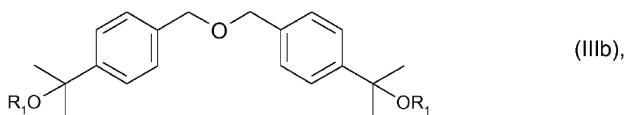


15

en donde R_1 en la fórmula (IIb) es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y R en la fórmula (IIb) es metilo o $-C(O)R'$ y R' es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, es decir, por ejemplo, éter 4-isopropil-metilbencílico y/o los ésteres de la fórmula (IIb), y/o éter di-(4-isopropil- bencílico) de la fórmula (IIIa)



y/o éter di-(4-isopropilbencílico) de la fórmula (IIIb)



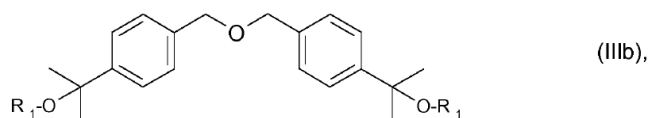
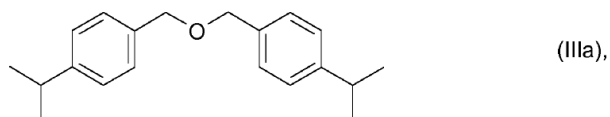
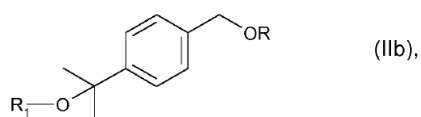
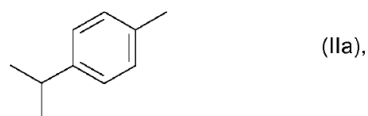
20

en donde R_1 tiene el significado indicado en la fórmula (IIb).

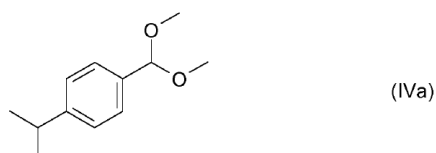
Los compuestos mencionados se usan en el marco del procedimiento según la invención en forma de cualquier mezcla de dos o los tres de los compuestos mencionados. La metoxilación anódica electroquímica se lleva a cabo muy preferiblemente en presencia del compuesto de la fórmula (IIa).

El procedimiento según la invención se caracteriza porque

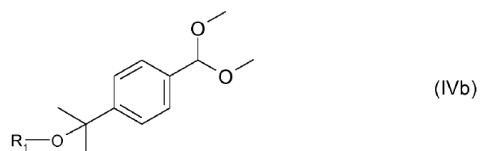
- 25 a) la metoxilación anódica electroquímica se lleva a cabo con al menos dos compuestos de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIIa) y/o (IIIb)



de modo tal que se forma una mezcla de los diacetales de las fórmulas (IVa) y (IVb)



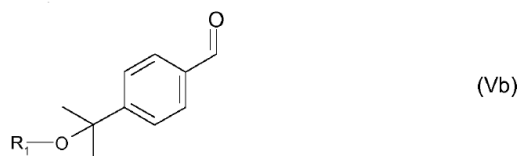
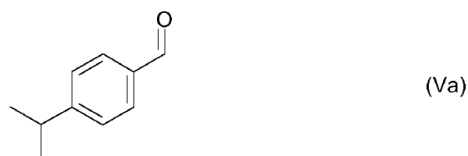
y



5

en donde R_1 en las fórmulas (IIb), (IIIb) y (IVb) es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y R en la fórmula (IIb) es metilo o $-C(O)R'$ y R' es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono,

10 b) la mezcla de los diacetales de las fórmulas (IVa) y/o (IVb) se hidroliza formando los aldehídos de las fórmulas (Va) y/o (Vb)

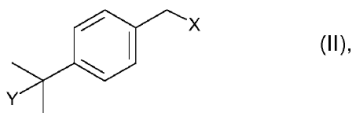


en donde R_1 es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y

15 c) la mezcla de los aldehídos de las fórmulas (Va) y (Vb) se hidrogena en 4-isopropilciclohexilmetanol de la fórmula (I) en presencia de hidrógeno o un gas con contenido de hidrógeno en un catalizador que contiene como metal activo al menos un metal noble del grupo VIII del Sistema Periódico en un soporte.

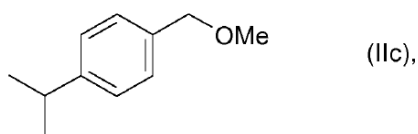
En el marco de una realización de especial preferencia del procedimiento según la invención, se usa para-cimeno de la fórmula (IIa) como sustancia de partida. En el curso de la metoxilación anódica electroquímica según la invención, se pueden formar primero los compuestos mencionados de las fórmulas (II),

Fórmula (II)

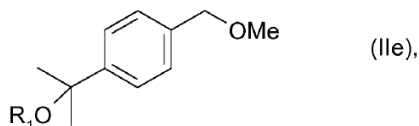


en donde X es hidrógeno o el radical -O-R e Y es hidrógeno o el radical -O-R₁, en donde R es metilo o -C(O)R' y R' y R₁ son, de modo independiente entre sí, un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono,

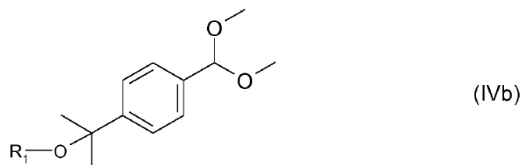
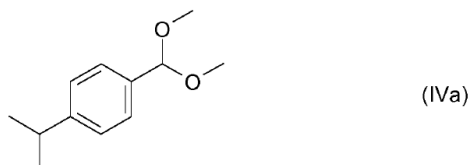
en especial éter 4-isopropil-bencil-metílico de la fórmula (IIc)



en donde Me es metilo y éter 4-(1-alcoxi-1-metil-etil)-bencil-metílico de la fórmula (Ile)



en donde Me es metilo y R₁ es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, que luego, a su vez, reaccionan o siguen reaccionando en las condiciones de reacción en la mezcla deseada de los alquilacetales de la fórmula (IVa) y (IVb)

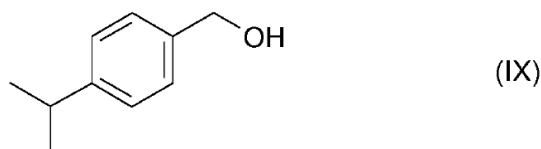


en donde R₁ es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono.

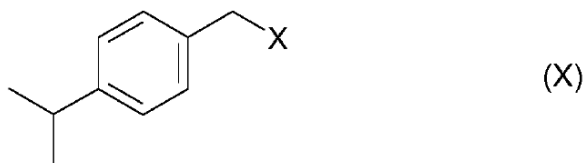
El éter 4-isopropilbencilmetílico de la fórmula (IIc) es conocido y se puede preparar como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2009059941 o el documento WO 2009059944 por metoximetilación de cumeno con formaldehído-dimetilacetal en un catalizador de zeolita.

La preparación de éter bencilmetílico sustituido en general a partir de alquilbencenos (tolueno, etilbenceno, isobutilbenceno, cumeno, ter.-butilbenceno, etc.) por reacción con formaldehído-dimetilacetal en un catalizador de zeolita se describe en el documento DE 199 04 900. Con bajas conversiones (< 30%), se obtienen buenas selectividades de producto, en caso de conversiones más altas, predomina la reacción en el diarilmetano. Otras posibilidades conocidas por el experto para la preparación del éter bencilmetílico de la fórmula (IId) son la metilación de alcoholes 4-isopropil-bencilicos o la reacción de halogenuros de 4-isopropil-bencilo con metanol o bien metanolatos en una síntesis de éter de Williamson.

El éter dibencilico de la fórmula (IIIa) y/o (IIIb) se puede preparar, por ejemplo, por reacción del alcohol bencilico correspondientemente sustituido de la fórmula (IX)



con el halogenuro de bencilo correspondientemente sustituido de la fórmula general (X)

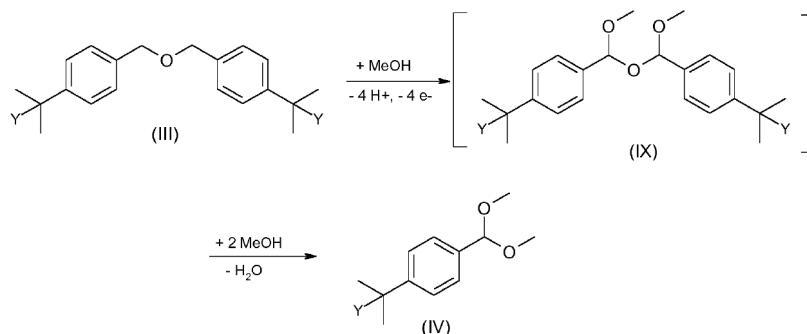


en donde X es un halógeno del grupo cloro, bromo o yodo. En este caso, se trabaja mayormente para la desprotonación de los alcoholes en presencia de bases (Fileti, Gazz. Chim. Ital. 1884, 14, 498-501). La síntesis de los éteres se puede realizar también mediante condensación catalizada ácida de dos moléculas de alcohol bencílico (Fileti, Gazz. Chim. Ital. 1882, 12, 501; F. Shirini, M. A. Zolfigol, K. Mohammadi, Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2003, 178 (11), 2357-2362). Para esta reacción, hay otros numerosos ejemplos en la bibliografía.

El éter di-(4-isopropil-bencílico) de la fórmula (IIIa) y/o (IIIb) se puede preparar también por funcionalización de éter dibencílicos no sustituidos de acuerdo con procedimientos pertinentes que son conocidos por el experto en la técnica, tales como sustitución aromática electrofílica o alquilación de Friedel-Crafts.

La presencia de éteres de alquibencilmetilicos como intermedios de la metoxilación electroquímica de alquiltoluenos, como intermedios de la metoxilación de p-ter-butiltolueno o bien p-xileno, se describe en P. Loyson, S. Gouws, B. Zeelie, S. Afr. J. Chem., 2002, 55, 125-131 o bien P. Loyson, S. Gouws, B. Barton, M. Ackermann, S. Afr. J. Chem., 2004, 57, 53-56. En este caso, la entrada del primer grupo metoxi es el paso determinante de la velocidad que, como consecuencia, sólo procede con un rendimiento moderado.

En la metoxilación electroquímica del éter dibencílico de la fórmula (IIIa) y/o (IIIb), se obtienen directamente los benzaldehído-dimetilacetales de la fórmula (IVa) o (IVb), en donde se pasa por la etapa intermedia de bismetoxilación de éter dibencílico (IX). Sin embargo, no es estable en las condiciones de reacción y se convierte con metanol liberando agua en el compuesto de la fórmula (IVa) o (IVb).



en donde Y es hidrógeno o el radical -O-R₁, en donde R₁ es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado a 1 a 6 átomos de carbono.

La solución electrolítica contiene, en el marco del procedimiento según la invención, además de los compuestos de partida seleccionados de las fórmulas (IIa) y/o (IIb) y/o (IIIa) y/o (IIIb), al menos metanol así como al menos una sal conductora.

En el caso de las sales conductoras que pueden estar contenidas en la solución electrolítica, se trata en general de sales alcalinas, de tetra(alquilo C₁ a C₆)amonio, preferiblemente tri(alquilo C₁ a C₆)metilamonio. Como contraiones se tienen en cuenta sulfato, hidrógeno-sulfato, sulfatos de alquilo, sulfatos de arilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de arilo, halogenuros, fosfatos, carbonatos, fosfatos de alquilo, carbonatos de alquilo, nitrato, alcoholatos, tetrafluoroborato o perclorato.

Además, se tienen en cuenta los ácidos derivados de los aniones previamente mencionados como sales conductoras, es decir, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, así como ácidos carboxílicos.

Además, son apropiados como sales conductoras también los líquidos iónicos. Los líquidos iónicos apropiados se describen en "Ionic Liquids in Synthesis", ed. Peter Wasserscheid, Tom Welton, Verlag Wiley VCH, 2003, cap. 1 a 3, así como en el documento DE-A 102004011427.

Las sales conductoras preferidas son, en el marco del procedimiento según la invención, metilsulfato de metiltributilamonio, metilsulfato de metiltrietilamonio, metilsulfonato de sodio, metilsulfonato de sodio y ácido sulfúrico, en especial metilsulfonato de sodio, metilsulfato de metiltributilamonio y metilsulfato de metiltrietilamonio y/o ácido sulfúrico, con mayor preferencia, metilsulfato de metiltributilamonio y metilsulfato de metiltrietilamonio y con preferencia muy especial, metilsulfato de metiltributilamonio. Las sales conductoras mencionadas, en especial el metilsulfato de metiltributilamonio y metilsulfato de metiltrietilamonio, se pueden usar solas o en forma de mezclas entre ellos.

En el marco de una realización preferida del procedimiento según la invención, se usa como sal conductora metilsulfato de metiltributilamonio y/o metilsulfato de metiltrietilamonio. Con preferencia especial, se usa como sal conductora metilsulfato de metiltributilamonio. A su vez, las sales conductoras mencionadas se usan preferiblemente solas o en forma de una mezcla de dos sales conductoras distintas, pero preferiblemente se usan solas.

En el marco de una realización ventajosa del procedimiento según la invención, se selecciona la concentración de la sal conductora en la solución electrolítica en el intervalo del 0,1 al 20 por ciento en peso (% en peso), preferiblemente en el intervalo del 0,2 al 15 % en peso, con mayor preferencia, del 0,25 al 10 % en peso, con mayor preferencia aún, del 0,5 al 7,5 % en peso y con preferencia especial, en el intervalo del 1 al 5 % en peso. Una realización de muy especial preferencia del procedimiento según la invención se caracteriza porque como sal conductora se usa metilsulfato de metiltributilamonio, metilsulfato de metiltrietilamonio y/o ácido sulfúrico, preferiblemente metilsulfato de metiltributilamonio y se selecciona la concentración de la sal conductora en la solución electrolítica en el intervalo del 0,1 al 20 por ciento en peso (% en peso).

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

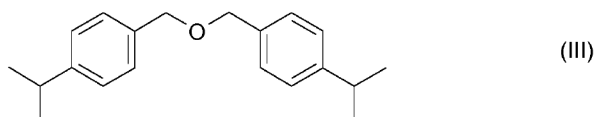
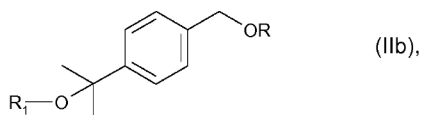
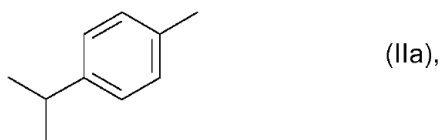
Más allá de ello, se lleva a cabo el procedimiento según la invención preferiblemente realizando la metoxilación anódica electroquímica a una presión absoluta en el intervalo de 500 a 100000 mbar, preferiblemente, a una presión absoluta en el intervalo de 1000 a 4000 mbar.

Opcionalmente, se añaden a la solución electrolítica otros disolventes usuales (cosolventes). En este caso, se trata de los disolventes inertes usuales en general en la química orgánica con un alto potencial de oxidación. A modo de ejemplo, se han de mencionar dimetilcarbonato o propilencarbonato. En el marco de una realización preferida, el procedimiento según la invención se lleva a cabo por ello en presencia de dimetilcarbonato y/o propilencarbonato como cosolventes.

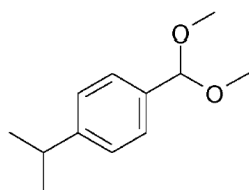
Como cosolvente es apropiado básicamente también el agua, la proporción de agua en el electrolito es preferiblemente inferior al 20 % en peso.

Una realización de particular preferencia del procedimiento según la invención se caracteriza porque

a) la metoxilación anódica electroquímica se lleva a cabo con al menos dos compuestos de las fórmulas (IIa), (IIb) (IIIa) y/o (IIIb)

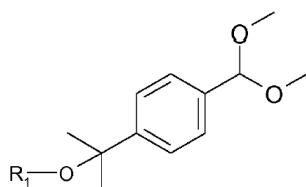


de modo tal que se forma una mezcla de los diacetales de las fórmulas (IVa) y (IVb)



(IVa)

y

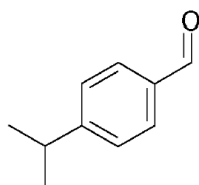


(IVb)

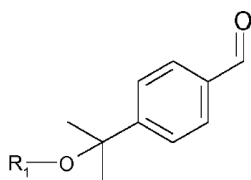
5

en donde R_1 en las fórmulas (IIb), (IIIb) y en la fórmula (IVb) es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y R en la fórmula (IIb) es metilo o $-C(O)R'$ y R' es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono,

b) la mezcla de los diacetales de las fórmulas (IVa) y/o (IVb) se hidroliza formando los aldehídos de las fórmulas (Va) y/o (Vb)



(Va)



(Vb)

10

en donde R_1 es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y

15

c) la mezcla de los aldehídos de las fórmulas (Va) y (Vb) se hidrogena en 4-isopropilciclohexilmetanol de la fórmula (I) en presencia de hidrógeno o un gas con contenido de hidrógeno en un catalizador que contiene rutenio como metal activo sobre un soporte, que contiene preferiblemente dióxido de silicio u óxido de aluminio y, con preferencia muy especial, dióxido de silicio.

20

La etapa electroquímica del procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en todos los tipos de celdas electrolíticas divididas o no divididas. Se puede llevar a cabo exitosamente tanto en forma discontinua como continua. En el marco de una realización preferida, se lleva a cabo la metoxilación anódica electroquímica en forma continua. Preferiblemente, se trabaja en forma continua con celdas de paso no divididas.

25

Son muy preferidas las celdas de hendidura capilar conectadas bipolares o celdas de placas apiladas, en las que los electrodos están diseñados como placas y están dispuestos en planos paralelos (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1999, edición electrónica, Sixth Edition, VCFI-Verlag Weinheim, Volume Electrochemistry, Chapter 3.5 Special Cell Designs, así como Chapter 5, Organic Electrochemistry, Subchapter 5.4.3.2 Cell Design). Como material de electrodo se prefieren metales nobles tales como platino, electrodos de óxidos mixtos como $RuOxTiOx$ (los llamados electrodos DSA) o materiales con contenido de carbono tales como grafito, carbono vítreo o electrodos de diamante. Se usan con preferencia muy especial los electrodos de grafito. En el marco de una realización preferida, se lleva a cabo el procedimiento según la invención en forma continua y usando una celda de placas apiladas.

30

Las densidades de corriente a las que se lleva a cabo el procedimiento son, en general, de 1 a 1000 mA/cm^2 , preferiblemente de 10 a 100 mA/cm^2 . El procedimiento se lleva a cabo con preferencia especial con densidades de corriente de entre 10 y 50 mA/cm^2 . En general, se trabaja a presión normal. Preferiblemente, se aplican mayores presiones si se debe trabajar a mayores temperaturas, a fin de evitar una ebullición de los compuestos de partida o

del disolvente.

Como materiales anódicos son apropiados, por ejemplo, metales nobles tales como platino u óxidos de metales tales como rutenio u óxido de cromo u óxidos mixtos del tipo RuO_x , TiO_x , así como electrodos de diamante. Se prefieren los electrodos de grafito o de carbono.

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

- 10 Una realización de especial preferencia del sistema según la invención se caracteriza porque se lleva a cabo la metoxilación anódica electroquímica a una temperatura de la solución electrolítica en el intervalo de 35 a 70 °C, a una presión absoluta en el intervalo de 500 a 100000 mbar y a una densidad de corriente en el intervalo de 10 a 100 mA/cm^2 .

- 15 Una vez terminada la reacción, se trabaja la solución electrolítica según los métodos de separación generales. Para ello, en general primero se destila la solución electrolítica y cada uno de los compuestos se obtiene por separado en forma de diferentes fracciones. Otra purificación se puede realizar, por ejemplo, por cristalización, extracción, destilación o cromatografía.

La hidrólisis mencionada se puede llevar a cabo en general según procedimientos en sí conocidos para el experto en la técnica, por ejemplo, poniendo en contacto simplemente el compuesto de la fórmula (IVa) y (IVb) con agua o un ácido como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o también ácido acético diluido.

- 20 Una realización de especial preferencia del procedimiento según la invención se caracteriza porque la relación en masa de ambos aldehídos de las fórmulas (Va) y (Vb) está entre 0,2 y 10.

La invención se visualiza mejor por medio de los siguientes ejemplos, sin estar limitada a ellos. La abreviatura agua VE significa agua desmineralizada.

Ejemplo 1: hidrogenación de una mezcla de cuminaldehído (Va) y metoxicuminaldehído (Vb)

- 25 En un reactor de presión de 300 mL, se dispusieron 3,5 g de un catalizador preparado según el documento DE102005029200A1 en una cesta de carga de catalizador y se mezclaron con 20 g de metoxicuminaldehído (fórmula Vb)/cuminaldehído (fórmula Va) al 90 % en la relación 1:1 (en 80 g de THF; 20 % en peso). La hidrogenación se llevó a cabo con hidrógeno puro a una presión constante de 200 bar y una temperatura de 180 °C. Se hidrogenó durante 15 horas. El reactor se alivió luego. El efluente se ensayó por cromatografía (columna GC: DB-Wax, largo 30 m, espesor de capa 0,25 μm ; programa de temperatura: de 60 °C con 2,5 °C/min a 240 °C). Tiene la siguiente composición (GC-FI%):

Compuesto de bajo punto de ebullición: 31,1%

Isopropilciclohexilmetanol: 60,2%

Metoxiisopropilciclohexilmetanol: 5,5%

Alcohol de metoxicumino: 1,6%.

- 35 **Ejemplo 2: hidrogenación de una mezcla de cuminaldehído (Va) y metoxicuminaldehído (Vb)**

- 40 En un reactor de presión de 300 mL, se dispusieron 4,5 g de un catalizador preparado según el documento DE102005029200A1 en una cesta de carga de catalizador y se mezclaron con 100 g de metoxicuminaldehído (fórmula Vb)/cuminaldehído (fórmula Va) al 90 % en la relación 1:1. La hidrogenación se llevó a cabo con hidrógeno puro a una presión constante de 200 bar y una temperatura de 180 °C. Se hidrogenó durante 24 horas. El reactor se alivió luego. El efluente se ensayó por cromatografía (columna GC: DB-Wax, largo 30 m, espesor de capa 0,25 μm ; programa de temperatura: de 60 °C con 2,5 °C/min a 240 °C). Tiene la siguiente composición (GC-FI%):

Compuesto de bajo punto de ebullición: 35,8%

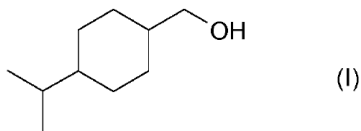
Isopropilciclohexilmetanol: 7,8%

Metoxiisopropilciclohexilmetanol: 1,4%

- 45 Alcohol de metoxicumino: 1,1%.

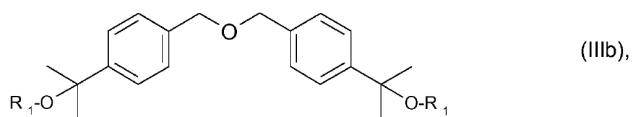
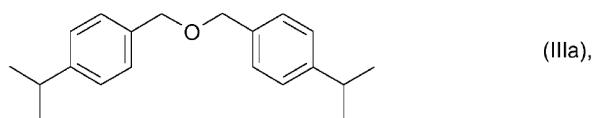
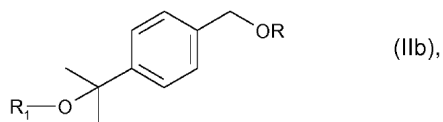
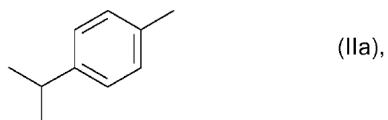
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de 4-isopropilciclohexilmetanol de la fórmula (I)

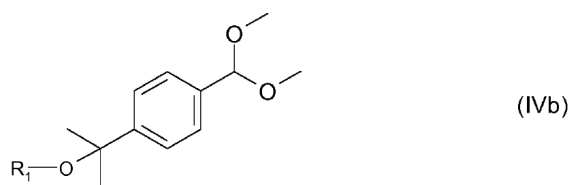
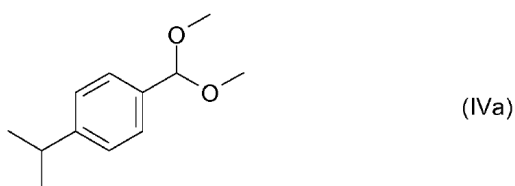


que comprende las etapas

- 5 a) metoxilación anódica electroquímica, caracterizado porque la metoxilación anódica electroquímica se lleva a cabo con al menos dos compuestos de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIIa) y/o (IIIb)

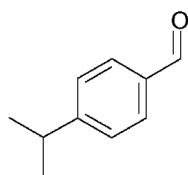


de modo tal que se forme una mezcla de los diacetales de las fórmulas (IVa) y (IVb)

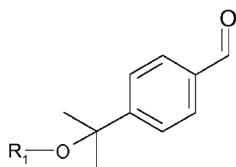


en donde R₁ en las fórmulas (IIb), (IIIb) y (IVb) es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y R en la fórmula (IIb) es metilo o -C(O)R' y R' es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono,

b) la mezcla de los diacetales de las fórmulas (IVa) y/o (IVb) se hidroliza formando los aldehídos de las fórmulas (Va) y/o (Vb)



(Va)



(Vb)

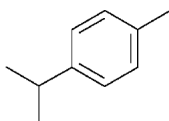
en donde R_1 es un radical alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y

- 5 c) la mezcla de los aldehídos de las fórmulas (Va) y (Vb) se hidrogena en 4-isopropilciclohexilmetanol de la fórmula (I) en presencia de hidrógeno o un gas con contenido de hidrógeno en un catalizador que contiene como metal activo al menos un metal noble del grupo VIII del Sistema Periódico sobre un soporte.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como metal noble del grupo VIII del Sistema Periódico se usa rutenio.

- 10 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el soporte contiene dióxido de silicio.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se lleva a cabo la metoxilación anódica electroquímica en presencia del compuesto de la fórmula (IIa)



(IIa),

- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque como** sal conductora se usan metilsulfato de metiltributilamonio, metilsulfato de metiltriethylamonio y/o ácido sulfúrico, preferiblemente metilsulfato de metiltributilamonio y se selecciona la concentración de la sal conductora en la solución electrolítica en el intervalo del 0,1 al 20 por ciento en peso (% en peso).

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como otro disolvente se usan dimetilcarbonato o propilencarbonato o una mezcla de estos disolventes.

- 20 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la metoxilación anódica electroquímica se lleva a cabo a una temperatura de la solución electrolítica en el intervalo de 35 a 70 °C, a una presión absoluta en el intervalo de 500 a 100000 mbar y a una densidad de corriente en el intervalo de 10 a 100 mA/cm².

- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se lleva a cabo la metoxilación anódica electroquímica en forma continua y usando una celda de placas apiladas.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** además de los aldehídos de las fórmulas (Va) y (Vb), en donde R_1 es metilo, también se pueden usar los correspondientes alcoholes alcohol 4-isopropilbencílico y alcohol 4-(1-metoxi-1-metil- etil)-bencílico.

- 30 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la relación en masa de los dos aldehídos de las fórmulas (Va) y (Vb) está entre 0,2 y 10.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura de 80-200 °C, preferiblemente de entre 120 y 160 °C.

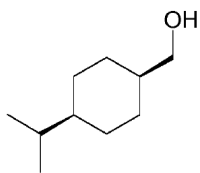
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la hidrogenación se lleva a cabo con hidrógeno a una presión total de 100-200 bar.

- 35 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** se usa en un catalizador de lecho fijo que presenta respecto al peso total del catalizador listo un contenido activo, en especial un

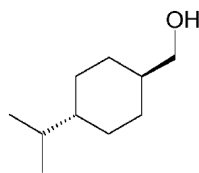
contenido de rutenio, del 0,1 al 0,5 % en peso.

- 5 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13 **caracterizado porque** se usa en la hidrogenación como metal activo al menos un metal noble del grupo VIII del Sistema Periódico, preferiblemente rodio y rutenio, ya sea solo o junto con al menos otro metal de los subgrupos IB, VIIB o VIII del Sistema Periódico der Elemento, aplicado sobre un soporte que contiene dióxido de silicio como material de soporte, en donde la cantidad de metal activo es < 1 % en peso, respecto al peso total del catalizador y al menos el 60 % en peso del metal activo en el plato del catalizador está hasta una profundidad de penetración de 200 μm .

15. Procedimiento de acuerdo con 1 a 14, **caracterizado porque** la relación de cis-4-isopropilciclohexilmetanol (Ia) a trans-4-isopropilciclohexilmetanol (Ib) es mayor que 1,9.



(Ia)



(Ib).