(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juli 2006 (06.07.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/069659 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 29/56 (2006.01) *C07C 35/17* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/013628

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2005 (17.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 063 003.8
22. Dezember 2004 (22.12.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **FRIEDRICH, Marko** [DE/DE]; Anne-Frank-Str. 2, 64653 Lorsch (DE). **EBEL, Klaus** [DE/DE]; Kranichweg 23, 68623 Lampertheim (DE). **GÖTZ, Norbert** [DE/DE]; Schöfferstr. 25, 67547 Worms (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ISOPULEGOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOPULEGOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of isopulegol of formula (I), comprising the cyclisation of citronellal of formula (II), in the presence of a tris(aryloxy)aluminium catalyst, characterised in the cyclisation is carried out in the presence of I. at least one acid and/or II. at least one compound selected from the group of carboxylate anhydrides, aldehydes, ketones and vinyl ethers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isopulegol der Formel (I), umfassend die Cyclisierung von Citronellal der Formel (II), in Gegenwart eines Tris(aryloxy)aluminium-Katalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Cyclisierung in Gegenwart I. mindestens einer Säure und/oder II. mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäureanhydride, Aldehyde, Ketone und Vinylether, durchführt.

WO 2006/069659 A1

Verfahren zur Herstellung von Isopulegol

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isopulegol bzw. Isomerengemischen des Isopulegols durch Cyclisierung von Citronellal in Gegenwart von Tris(aryloxy)aluminium-Katalysatoren. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von optisch aktivem Isopulegol bzw. dessen Isomerengemische durch Cyclisierung von optisch aktivem Citronellal.

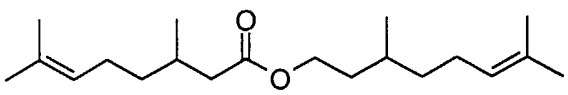
Menthol stellt weltweit die mengenmäßig wichtigste Aromachemikalie dar. Der Bedarf an Menthol wird nach wie vor zu einem großen Teil durch Isolierung aus natürlichen Quellen gedeckt. Daneben existieren jedoch auch synthetische Zugänge zum Menthol, teils in racemischer Form, teils in Form des natürlichen Enantiomeren L-Menthol.

Ein wichtiges Zwischenprodukt zur Herstellung von optisch aktivem Menthol stellt Isopulegol dar, das üblicherweise durch cyclisierende Oxo-En-Reaktion von Citronellal in Gegenwart von Lewis-sauren Katalysatoren hergestellt wird und üblicherweise in Form von Gemischen der vier Diastereomere Isopulegol, iso-Isopulegol, neo-Isopulegol und neoiso-Isopulegol anfällt.

Stand der Technik:

Die EP-A 1, 225,163 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Isopulegol durch selektive Cyclisierung von Citronellal in Gegenwart spezieller Tris(2,6-diarylaryloxy)aluminium-Katalysatoren, insbesondere des Tris(2,6-diphenylphenol)aluminium-Komplexes. Bemerkenswert ist dabei vor allem die hohe Selektivität des Katalysators bezüglich der Bildung des gewünschten Diastereomeren (Isopulegol).

Bei Durchführung der Cyclisierungsreaktion in Gegenwart der in der EP-A 1,225,163 beschriebenen Katalysatoren wurde nun beobachtet, dass dabei eine unerwünschte Nebenreaktion in störendem Ausmaß stattfindet: Dabei handelt es sich um die Bildung von Citronellsäurecitronellylester der Formel (XII)



(XII)

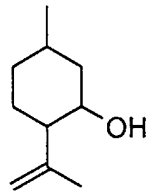
oder anderer hochsiedender Verunreinigungen, was bei den an die vorstehend genannte Reaktion zu stellenden hohen Anforderungen an Ausbeute und Selektivität nicht hingenommen werden kann.

Aufgabe der Erfindung:

Aufgabe der vorliegenden Eindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, dass es ermöglicht, die Cyclisierung von Citronellal zu Ispulegol in Gegenwart von tris(2,6-Diarylaryloxy)aluminium-Katalysatoren so durchzuführen, dass dabei die Bildung höhersiedender Reaktionsprodukte weitgehend unterdrückt wird.

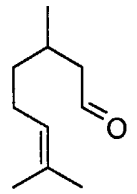
Beschreibung der Erfindung sowie der bevorzugten Ausführungsformen:

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Isopulegol der Formel (I)



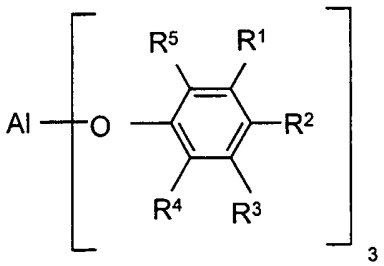
(I)

umfassend die Cyclisierung von Citronellal der Formel (II)



(II)

in Gegenwart eines tris(Aryloxy)aluminium-Katalysators der Formel (III)



(III)

wobei

Al Aluminium bedeutet und

R^1, R^2, R^3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8

Kohlenstoffatomen, einen substituierten oder unsubstituierten Arylrest, eine Dialkylaminogruppe wobei jeder Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen kann, oder eine Nitrogruppe und

R^4, R^5 jeweils unabhängig voneinander ein Halogenatom, einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe wobei jeder Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen kann, eine Nitrogruppe oder einen substituierten oder unsubstituierten Aryl- oder Heteroarylrest bedeuten können,

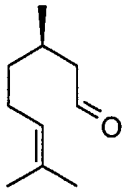
das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Cyclisierung in Gegenwart

I. mindestens einer Säure und/oder
II. mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäureanhydride, Aldehyde, Ketone und Vinylether,

durchführt.

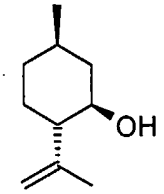
Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass man die durch einen Tris(aryloxy)aluminium-Komplex der Formel (III) katalysierte Cyclisierung von Citronellal zu Isopulegol in Gegenwart mindestens einer Säure und/oder in Gegenwart mindestens einer Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe der Carbonsäureanhydride, Aldehyde, Ketone und Vinylether, durchführt. Bevorzugt führt man die Cylisierung in Gegenwart mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäureanhydride, Aldehyde, Ketone und Vinylether, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäureanhydride, Aldehyde und Ketone durch.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch zur Herstellung von Isopulegol in optisch aktiver Form durch Cyclisierung von optisch aktivem Citronellal. Dabei können wahlweise beide Enantiomere des Citronellals in erfindungsgemäßer Weise eingesetzt werden. Vorzugsweise setzt man Citronellal ein das einen Enantiomerenüberschuss von etwa 90 bis etwa 100%ee, bevorzugt etwa 95 bis etwa 99% ee aufweist. Besonders bevorzugt setzt man als Ausgangsstoff zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens D-Citronellal der Formel (XI)



(XI)

ein und erhält daraus L-Isopulegol der Formel (X)



(X)

Unabhängig davon, in welcher Reinheit bzw. in Form welches Enantiomeren Citronellal eingesetzt wird, erhält man Isopulegol in der Regel in Form von Gemischen der vier Diastereomere Isopulegol, iso-Isopulegol, neo-Isopulegol und neo-iso-Isopulegol.

Das erfindungsgemäße Cyclisierungsverfahren zur Herstellung von Isopulegol kann in Gegenwart einer oder verschiedener Säuren, bevorzugt in Gegenwart einer Carbonsäure mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen durchgeführt werden. Als geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Ameisensäure Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Citronellsäure, insbesondere Essigsäure bevorzugt. Die genannten Carbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen können auch in Form von Gemischen untereinander im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden.

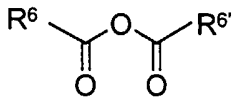
In einer weiteren Ausführungsform lässt sich das erfindungsgemäße Cyclisierungsverfahren vorteilhaft auch in Gegenwart von anorganischen Säuren durchführen. Geeignete anorganische Säuren sind beispielsweise HCl (Salzsäure), die als wässrige Lösung oder als Lösung in organischen Lösungsmitteln oder auch gasförmig eingesetzt werden kann, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure oder Gemische der genannten Säuren.

Die genannten Säuren werden dem erfindungsgemäß umzusetzendem Citronellal üblicherweise in Mengen von etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-%, bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 2,5 Gew.-% zugegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Isopulegol durch Cyclisierung von Citronellal lässt sich in einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäß auch in Gegenwart mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäureanhydride, Aldehyde, Ketone und Vinylether durchführen.

Die Verbindungen der genannten Substanzklassen können jeweils einzeln oder in Form von Gemischen untereinander eingesetzt werden. Bevorzugt setzt man im Fall von Gemischen solche ein, die aus Verbindungen einer Substanzklasse bestehen. Besonders bevorzugt setzt man einzelne Verbindungen ein.

Bevorzugt führt man die erfindungsgemäße Cyclisierung in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrids der Formel (VI)

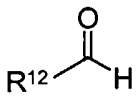


(VI)

durch, wobei die Reste R^6 und $R^{6'}$ gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, sein können und einen verzweigten oder unverzweigten C_1- bis C_{12}- Alkylrest oder C_7- bis C_{12}-Aralkylrest oder einen C_6- bis C_{10}-Arylrest bedeuten, wobei die genannten Reste jeweils einen oder mehrere, in der Regel 1 bis etwa 3, gleiche oder verschiedene Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe OR^7, SR^8 NR^9R^{10} und Halogen aufweisen können und wobei R^6 und $R^{6'}$ gemeinsam auch einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, der eine oder mehrere, bevorzugt 1 oder 2, ethylenische Doppelbindungen und ein oder mehrere, bevorzugt 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe O, S, NR^{11} aufweisen kann und wobei R^7, R^8, R^9, R^{10} und R^{11} jeweils unabhängig voneienander C_1- bis C_6-Alkyl, C_7- bis C_{12}-Aralkyl und/oder substituiertes oder unsubstituiertes C_6- bis C_{10}-Aryl bedeuten können.

Dabei seien für die genannten Reste R^7 bis R^{11} beispielhaft die folgenden Bedeutungen angegeben: C_1-C_6-Alkyl wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl; C_7- bis C_{12}-Aralkyl wie z.B. Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl; C_6- bis C_{10}-Aryl wie Phenyl oder Naphthyl.

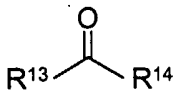
Ebenfalls bevorzugt führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Aldehyds der Formel (VII)



(VII)

durch, wobei der Rest R^{12} einen verzweigten oder unverzweigten C_1- bis C_{12}- Alkylrest oder C_7- bis C_{12}-Aralkylrest oder einen C_6- bis C_{10}-Arylrest bedeutet, wobei die genannten Reste jeweils einen oder mehrere, bevorzugt 1 bis 3, gleiche oder verschiedene Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe OR^7, SR^8 N^9R^{10} und Halogen aufweisen können, wobei die Reste R^7 bis R^{10} die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben können.

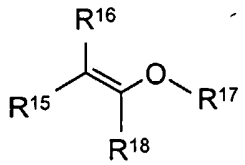
Ebenfalls bevorzugt führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Ketons der Formel (VIII)



(VIII)

durch, wobei die Reste R^{13} und R^{14} jeweils gleich oder verschieden sein können und einen verzweigten oder unverzweigten C_1- bis C_{12}- Alkylrest oder C_7- bis C_{12}-Aralkylrest oder einen C_6- bis C_{10}-Arylrest bedeuten, wobei die genannten Reste jeweils einen oder mehrere, bevorzugt 1 bis 3, gleiche oder verschiedene Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe OR^7, SR^8 N^9R^{10} und Halogen aufweisen können, und wobei R^{13} und R^{14} gemeinsam auch einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, der eine oder mehrere, bevorzugt 1 oder 2, ethylenische Doppelbindungen und ein oder mehrere, bevorzugt 1 oder 2, gleiche oder verschiedene Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, NR^{11} aufweisen kann und wobei die Reste R^7 bis R^{11} die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben können.

Alternativ zu den genannten Carbonylverbindungen lassen sich auch Vinylether bzw. Vinylester der allgemeinenen Formel (IX)



(IX)

im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzen, wobei die Reste R^{15}, R^{16}, R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander jeweils gleich oder verschieden sein können und einen verzweigten oder unverzweigten C_1- bis C_{12}- Alkylrest oder C_7- bis C_{12}-Aralkylrest oder einen C_6- bis C_{10}-Arylrest bedeuten, wobei die genannten Reste jeweils einen oder mehrere, bevorzugt 1 bis 3, gleiche oder verschiedene Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe Oxo, OR^7, SR^8 N^9R^{10} und Halogen aufweisen können und wobei R^{16} und R^{17} gemeinsam auch einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, der eine oder mehrere, bevorzugt 1 oder 2, ethylenische Doppelbindungen und ein oder mehrere, üblicherweise 1 oder 2, gleiche oder verschiedene Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, NR^{11} aufweisen kann und wobei die Reste R^7 bis R^{11} die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben können.

C_1- bis C_{12}- Alkyl steht dabei für wie vorstehend beschriebenes C_1- bis C_6-Alkyl und darüber hinaus beispielsweise für Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. In den Fällen, in denen zwei Alkylreste gemeinsam einen Ring ausbilden, sind unter Alkylresten auch Alkylenylreste zu verstehen. C_7- bis C_{12}-Aralkylresten und C_6- bis C_{10}-Arylresten können beispielhaft die vorstehend genannten Bedeutungen zukommen.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrids der Formel (VI) durch, wobei die Reste R^6 und $R^{6'}$ gleich sind und einen verzweigten oder unverzweigten C_1- bis C_{12}-Alkylrest oder C_7- bis C_{12}-Aralkylrest oder einen C_6- bis C_{10}-Arylrest bedeuten, und wobei R^6 und $R^{6'}$ gemeinsam auch einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, der eine oder mehrere, bevorzugt eine oder 2 ethylenische Doppelbindungen und ein oder mehrere, bevorzugt 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, NR^{11} aufweisen kann und wobei die Reste R^7 bis R^{11} die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben können.

Insbesondere bevorzugt setzt man solche Carbonsäureanhydride ein, bei denen die Reste R^6 und $R^{6'}$ gleich sind und einen verzweigten oder unverzweigten C_1- bis C_{12}-Alkylrest oder einen C_6- bis C_{10}-Arylrest bedeuten. Beispielhaft seien als erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzende Carbonsäureanhydride genannt: Essigsäureanhydrid, Propionsäurealdehyd, Pivalinsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid.

Als erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt einsetzbare Aldehyde der Formel (VII) seien bespielhaft Acetaldeyhd, Propionaldehyd und Chloral genannt.

Führt man das erfindungsgemäße Cyclisierungsverfahren im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform in Gegenwart eines Ketons der Formel (VIII) durch, setzt man mit Vorteil solche mit einer aktivierten, d.h. elektronenarmen Carbonylfunktion ein. Beispielhaft seien die folgenden Ketone genannten, die sich in besonderem Maße zum Einsatz im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahren eigenen: 1,1,1-Trifluoraceton, 1,1,1-Trifluoracetophenon und Hexafluoraceton.

Als erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt einsetzbare Vinylether der Formel (IX) seien beispielhaft genannt: Methylvinylether, Ethylvinylether, Isobutylvinylether und 3,4-Dihydro-2H-pyran, 2-Methoxypropen. Daneben eignen sich auch die entsprechenden Vinylester zu Einsatz im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die genannten Verbindungsklassen können gleichermaßen mit gutem Erfolg im Rahmen dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden. Im Hinblick auf praktische Gesichtspunkte wie beispielsweise eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit hat sich der Einsatz von Aldehyden der Formel (VII) und/oder elektronenarmen Ketonen der Formel (VIII) als vorteilhaft erweisen.

Die Menge an erfindungsgemäß im Rahmen dieser Ausführungsform einzusetzendem Carbonsäureanhydrid, Aldehyd, Keton und/oder Vinylether kann in breiten Grenzen variiert werden und richtet sich nach Art des eingesetzten Stoffes und dem Reinheitsgrad bzw. dem Vorhandensein noch nicht näher identifizierter Verunreinigungen. Übli-

cherweise setzt man die genannten Verbindungen bzw. deren Gemische in einer Menge von etwa 0,01 mol-% bis etwa 5 mol-%, bevorzugt von etwa 0,1 mol-% bis etwa 2 mol-% bezogen auf die eingesetzte Menge an Citronellal ein.

An die Art und Weise der Reaktionsführung, beispielsweise die Ausgestaltung von Reaktoren oder die Reihenfolge der Zugabe einzelner Reaktionspartner sind keine besonderen Anforderungen zu stellen, solange eine Reaktionsführung unter weitgehendem Ausschluss von Sauerstoff und Wasser gewährleistet ist.

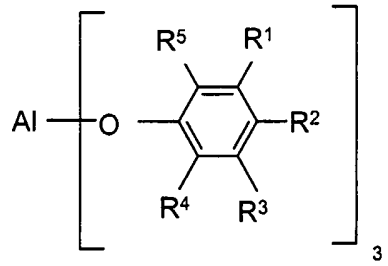
Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Rahmen dieser Ausführungsform geht man vorteilhaft so vor, dass man zunächst eine Lösung der erfindungsgemäß einzusetzenden Tris(aryloxy)aluminium-Katalysators der Formel (III) bzw. (IV) in einem geeigneten Lösungsmittel wie nachstehend beschrieben bereitstellt. Dieser Lösung setzt man dann erfindungsgemäß bevorzugt ein Gemisch des zu cyclisierenden racemischen oder nicht-racemischen Citronellals mit dem gewählten Carbonsäureanhydrid, dem Aldehyd, dem aktivierten Keton und/oder dem Vinylether zugibt. Alternativ dazu kann man beispielsweise auch die Lösung der erfindungsgemäß einzusetzenden Tris(aryloxy)aluminium-Katalysators der Formel (III) bzw. (IV) zunächst mit dem Carbonsäureanhydrid, dem Aldehyd, dem Keton und/oder dem Vinylether versetzen und im Anschluss daran das zu cyclisierende Citronellal zugeben.

Es sich als vorteilhaft erwiesen, das Citronellal bzw. das Gemisch von Citronellal mit der gewählten Verbindung innerhalb eines Zeitraums von etwa 30 min bis etwa 6 h, bevorzugt innerhalb von etwa 2 h bis etwa 3 h zur Katalysatorlösung bzw. dem Reaktionsgemisch zuzudosieren. Das Citronellal kann dabei als solches oder in Form einer Lösung, vorteilhaft in einem der vorstehend genannten geeigneten Lösungsmittel zugegeben werden. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitet man zunächst eine Lösung des dem gewählten Katalysator entsprechenden Aryloxy-Liganden in einem geeigneten Lösungsmittel wie beispielsweise in Toluol und setzt dann, zweckmäßigerweise unter Rühren, eine geeignete Aluminium-Verbindung wie beispielsweiseTrimethyl- oder Triethylaluminium in toluolischer Lösung zu.

Die Zugabe des zu cyclisierenden Citronellals bzw. des Gemischs von Cironellal mit dem gewählten Carbonsäureanhydrid, Aldehyd, aktivierten Keton und/oder dem Vinylether erfolgt vorteilhaft bei Temperaturen im Bereich von etwa –40°C bis etwa 40°C, bevorzugt im Bereich von etwa –20°C bis etwa 20°C. Dazu wird vorteilhaft die bereitete Lösung oder Suspension des erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysators auf eine Temperatur in diesem Bereich, z.B. auf eine Temperatur im Bereich von –10°C bis 10°C abgekühlt und die weiteren Reaktanden in vorgekühlter Form zugegeben.

Die Zugabe des Gemischs von Citronellal und der gewählten weiteren Verbindung kann so vorgenommen werden, dass man entweder die gesamte Menge auf einmal zusetzt oder sie portionsweise oder auch kontinuierlich zur bereiteten Katalysatorlösung gibt. Als Lösungsmittel eignen sich wiederum die vorstehend genannten Lösungsmittel, insbesondere Toluol. Bevorzugt setzt man das zu cyclisierende Citronellal in Form eines Gemisches mit dem gewählten gewählten Carbonsäureanhydrid, Aldehyd, aktivierten Keton und/oder Vinylether ohne weiteren Zusatz von Lösungsmitteln ein. Bei Einsatz eines Lösungsmittels wird die gesamte Lösungsmittelmenge vorteilhaft so gewählt, dass das volumenbezogene Verhältnis von umzusetzendem Citronellal zum Lösungsmittel etwa 1:1 bis etwa 1:20, bevorzugt von etwa 1:1 bis etwa 1:10 beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart von Tris(aryloxy)aluminium-Katalysatoren der Formel (III)



(III)

wobei

Al Aluminium bedeutet und

R^1, R^2, R^3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einen substituierten oder unsubstituierten Arylrest, eine Dialkylaminogruppe wobei jeder Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen kann, oder eine Nitrogruppe bedeuten können und

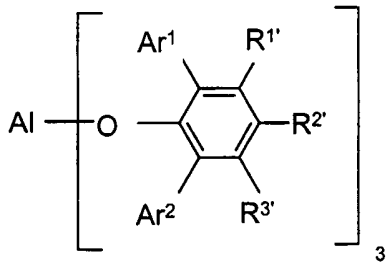
R^4, R^5 jeweils unabhängig voneinander ein Halogenatom, einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe wobei jeder Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen kann, eine Nitrogruppe oder einen substituierten oder unsubstituierten Aryl- oder Heteroarylrest bedeuten können.

Beispielhaft seien für die Reste R^1, R^2 und R^3 folgende Bedeutungen genannt: Wasserstoff; ein Halogenatom wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod; eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl; eine Alkoxygruppe mit 1 bis

8 Kohlenstoffatomen wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy; eine Phenylgruppe, die 1 bis 5 Substituenten tragen kann wie z.B. eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl), eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy), ein Halogenatom (z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod) und dergleichen mehr; eine Naphthylgruppe, die 1 bis 7 Substituenten tragen kann wie z.B. eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl), eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy), ein Halogenatom (z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod) und dergleichen mehr; eine Dialkylaminogruppe, wobei jeder Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen kann wie z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino; und Nitro.

Für die Reste R^4 und R^5 seien beispielhaft die vorstehend für R^1, R^2 und R^3, ausgenommen Wasserstoff, aufgeführten Reste genannt sowie als Heteroarylreste Furyl, Thienyl, Pyranyl, Benzofuryl, Isobenzofuryl, Benzothienyl, Indolyl, Isoindolyl, Carbazolyl, Pyridyl, Chinolyl, Isochinolyl oder Pyrazyl, die jeweils einen oder mehrere der vorstehend genannten Substituenten tragen können.

In einer bevorzugten Ausführungsform führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von Tris(2,6-diarylaryloxy)aluminium-Katalysatoren der Formel (IV)



(IV)

wobei

Al Aluminium bedeutet und

Ar^1 und Ar^2 jeweils unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten Aryl- oder Heteroarylrest stehen und

$R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einen substituierten oder unsubstituierten Arylrest, eine Dialkylaminogruppe wobei jeder Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen kann, oder eine Nitrogruppe bedeuten können.

Derartige Katalysatoren und ihre Herstellung sind beispielsweise in der EP-A 1 225 163, auf die diesbezüglich hiermit Bezug genommen wird, beschrieben. Üblicherweise werden derartige Katalysatoren durch Umsetzung der entsprechenden 2,6-Disubstituierten Phenolliganden mit geeigneten Aluminiumverbindungen, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder auch Triisobutylaluminiumhydrid gewonnen.

Einen bevorzugten Katalysator stellt Tris(2,6-diphenyphenol)aluminium (Formel (IV) mit $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ jeweils H und Ar^1 und Ar^2 jeweils Phenyl) der beispielsweise durch Umsetzung von 2,6-Diphenylphenol mit Triethylaluminium zugänglich ist. Weitere Katalysatoren sind in analoger Weise durch dem Fachmann bekannte Verfahren zugänglich.

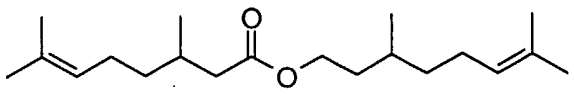
Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man üblicherweise 0.1 bis 5 mol-%, bevorzugt 1 bis 3 mol-% (bezüglich der Menge an umzusetzendem Citronellal) eines der genannten Katalysatoren ein.

Der Katalysator wird normalerweise nach wie vorstehend beschriebener Vorbehandlung des Citronellals bzw. nach Zusatz der Oxidationsprodukte des Citronellals oder nach Zusatz der gewählten Säure oder der Verbindung, die ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäureanhydride, Aldehyde, Ketone und Vinylether, mit dem Edukt bzw. einer Lösung des Eduktes in Kontakt gebracht. Als geeignete Lösemittel seien Toluol, Ethylacetat, Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Chlorbenzol, Isopropylacetat, Hexan, Heptan, Cyclohexan, THF, Aceton genannt. Es kann auch unter lösemittelfreien Bedingungen gearbeitet werden.

Die erfindungsgemäße Cyclisierung wird vorteilhaft bei Temperaturen von etwa – 20 bis 40°C, bevorzugt bei etwa 0 bis etwa 10°C durchgeführt und ist in der Regel nach etwa 1 bis etwa 10 h, oft nach etwa 1 bis etwa 5 h abgeschlossen. Die Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgemisches ist nicht kritisch und kann nach allen dem Fachmann geeignet erscheinenden Verfahren vorgenommen werden.

Durch das erfindungsgemäße Cyclisierungsverfahren erhält man Isopulegol, üblicherweise in Form von Gemischen der vier Diastereomere Isopulegol, iso-Isopulegol, neo-Isopulegol und neoiso-Isopulegol, wobei der überwiegende Teil, in der Regel weit über 80%, oft deutlich über 90% des Gemisches aus dem gewünschten Diastereomeren Isopulegol besteht.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Produkte bzw. Produkt-Gemische zeichnen sich durch einen geringen Gehalt bzw. durch weitgehende bis vollsändige Abwesenheit an unerwünschten höhersiedenden Nebenprodukten wie z.B. den vorstehend genannte Citronellsäurecitronellylester der Formel (XII)



(XII)

aus. Je nach Art der Vorbehandlungsbedingungen zur Erzeugung der genannten Oxidationsprodukte bzw. je nach Art oder Menge der eingesetzten Oxidationsprodukte oder Carbonsäuren kann die Bildung von Citronellsäurecitronellylester der Formel (VII) weitestgehend unterdrückt werden, oft auf einen Anteil von etwa 0 bis etwa 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Isopulegol enthaltenden Produktgemisches.

Das dargestellte Verfahren zur Herstellung von Isopulegol durch Cyclisierung von Citronellal in Gegenwart von tris(2,6-Diarylaryloxy)aluminium-Katalysatoren und Oxidationsprodukten des Citronellals bzw. organischen Säuren oder den weiteren genannten Verbindungen eröffnet somit einen ökonomisch besonders vorteilhaften Zugang zum Isopulegol ausgehend von in technischem Maßstab hergestelltem Citronellal. Durch das Verfahren gelingt es mit einfach zu realiserenden Mitteln, beispielsweise ohnehin durchzuführenden Destillation der Ausgangsstoffe unter speziellen Bedingungen, die Bildung unerwünschter, schwer abtrennbarer Nebenprodukte weitgehend zu unterdrücken.

Das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare racemische bzw. nicht-racemische Isopulegol stellt ein wertvolles Intermediat zur Herstellung von racemischem bzw. nicht-racemischem Menthol, einem der weltweit bedeutensten Riech- bzw. Aromastoffe dar. Menthol kann durch dem Fachmann an sich bekannte Methoden der Hydrierung, speziell der katalytischen Hydrierung an geeigneten Übergangsmetallkatalysatoren, wie beispielsweise in 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 oder in der EP 1 053 974 A beschrieben, aus Isopulegol erhalten werden. Dabei bleibt bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen die relative bzw. absolute Konfiguration des eingesetzten Isopulegols weitgehend, in vielen Fällen vollständig erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von racemischem oder nicht-racemischem Menthol, umfassend die Herstellung von Isopulegol der Formel (I) bzw. (X) durch Cyclisierung von racemischem oder nicht-racemischem Isolpulegol der Formel (II) bzw. (XI) nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren und anschließende Hydrierung, bevorzugt katalytischen Hydrierung der ethylenischen Doppelbindung des so hergestellten Isopulegols. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von L-(-)-Menthol ausgehend von nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren durch erfindungsgemäße Cyclisierung von D-(+)-Citronellal hergestelltem L-(-)-Isopulegol.

Beispiele:

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie in irgendeiner Weise einzuschränken:

Beispiel 1:

Allgemeine Versuchsvorschrift:
504 mg (2,05 mmol) 2,6-Diphenylphenol und 10 ml wasserfreies Toluol wurden vorgelegt und bei Raumtemperatur 350 µl (0,66 mmol) einer 0,66 molaren Lösung Triethylaluminium zugegeben. Die Lösung wurde 1 h bei 25°C gerührt, anschließend auf 0°C abgekühlt und 10,15 g (65,8 mmol) auf –15°C vorgekühltes Citronellal zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei 0°C gerührt und anschließend mit 8 ml 8%-iger Natronlauge versetzt. Aus der organischen Phase des erhaltenen zweiphasigen Gemisches wurde eine Probe entnommen und wie folgt beschrieben gaschromatographisch analysiert. Alle im Folgenden angegebenen Messwerte sind GC-Flächen-%-Werte.

Man erhielt ein Gemisch aus 4,65% Citronellal, 0,06% neo-Isopulegol, 31,74% Isopulegol, 0,12% neoiso-Isopulegol, 0,04% iso-Isopulegol und 37,32% Citronellsäurecitronellylester.

GC-Analysemethode:
Stationäre Phase: 30 m DB-WAX, Innendurchmesser: 0,32 mm; Flammenionisationsdetektor, Temperatur: 80°C – 230°C; Heizrate 3°C/min; Retentionszeiten: Rf (Citronellal): 10,5; Rf (neo-Isopulegol): 13,24; Rf (Isopulegol): 13,58, Rf (neoiso-Isopulegol): 14,64; Rf (iso-Isopulegol): 15,28; Rf (Cironellsäurecitronellylester): 39,80.

Beispiele 2 bis 4:
Gemäß Beispiel 1 wurde Citronellal umgesetzt, das zuvor mit der in Tabelle 1, Spalte 2 angegebenen Menge Citronellsäure versetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1:

Beispiel	Zugabe Citronellsäure	Citronellal	Neo-Isopulegol	Isopulegol	Neoiso-Isopulegol	Iso-Isopulegol	Ester*
2	keine	33,41	0,09	39,39	0,36	0,05	10,19
3	0,1 Gew.-%	31,81	0,10	44,02	0,33	0,06	7,89
4	0,5 Gew.-%	60,79	0,08	30,22	0,29	0,04	0,74

* Citronellsäurecitronellylester

Beispiele 5 bis 8:

Gemäß Beispiel 1 wurde Citronellal umgesetzt, das zuvor mit der in Tabelle 2, Spalte 2 angegebenen Menge Essigsäure versetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2:

Beispiel	Zugabe Essigsäure	Citronellal	Neo-Isopulegol	Isopulegol	Neoiso-Isopulegol	Iso-Isopulegol	Ester*
5	keine	2,67	- -	6,40	0,50	-	75,65
6	0,1 Gew.-%	10,77	0,04	19,36	0,40	0,03	54,58
7	0,3 Gew.-%	35,91	0,12	56,38	0,31	0,08	0,68
8	0,5 Gew.-%	57,40	0,09	37,09	0,13	0,05	0,33

* Citronellsäurecitronellylester

Beispiel 9:

Gemäß Beispiel 1 wurde Citronellal umgesetzt, welches zuvor mit 1,0 Gew.-% Essigsäureanhydrid versetzt worden war. Die Reaktionsdauer betrug insgesamt 24 h. Das Ergebnis ist in Tabelle 3 zusammengestellt:

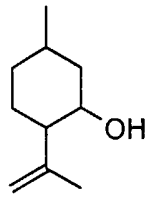
Tabelle 3:

Zeit in h	Citronellal	Neo-Isopulegol	Isopulegol	Neoiso-Isopulegol	Iso-Isopulegol	Citronellol	Ester*
1	10,40	0,11	52,28	0,20	--	--	--
2	10,89	0,13	65,05	0,24	0,09	--	--
5	13,64	0,15	74,81	0,28	0,10	--	--
6	15,71	0,15	74,13	0,27	0,10	--	--
7	9,38	0,16	80,58	0,30	0,10	--	--
24	1,76	0,17	88,42	0,33	0,11	--	--

* Citronellsäurecitronellylester

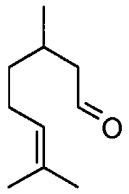
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Isopulegol der Formel (I)



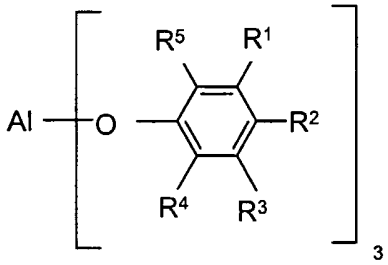
(I)

umfassend die Cyclisierung von Citronellal der Formel (II)



(II)

in Gegenwart eines Tris(aryloxy)aluminium-Katalysators der Formel (III)



(III)

wobei

Al	Aluminium bedeutet und
R^1, R^2, R^3	jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einen substituierten oder unsubstituierten Arylrest, eine Dialkylaminogruppe wobei jeder Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen kann, oder eine Nitrogruppe und
R^4, R^5	jeweils unabhängig voneinander ein Halogenatom, einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe wobei jeder Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen kann, eine Nitrogruppe oder ei-

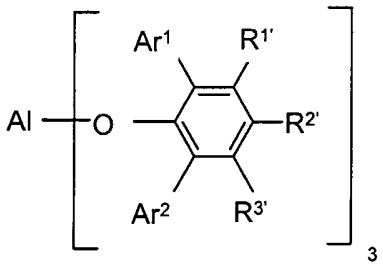
nen substituierten oder unsubstituierten Aryl- oder Heteroarylrest bedeuten können,

dadurch gekennzeichnet, dass man die Cyclisierung in Gegenwart

I. mindestens einer Säure und/oder
II. mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäureanhydride, Aldehyde, Ketone und Vinylether,

durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Tris(aryloxy)aluminium-Katalysator einen Tris(2,6-diarylaryloxy)aluminium-Katalysators der Formel (IV)



(IV)

wobei

Al Aluminium bedeutet und

Ar^1, Ar^2 jeweils unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten Aryl- oder Heteroarylrest stehen und

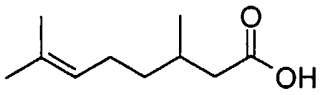
$R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einen substituierten oder unsubstituierten Arylrest, eine Dialkylaminogruppe wobei jeder Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen kann, oder eine Nitrogruppe bedeuten können

einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Cyclisierung in Gegenwart einer organischen Säure durchführt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Cyclisierung in Gegenwart einer Carbonsäure mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet dass man die Cyclisierung in Gegenwart von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und/oder Citronellsäure der Formel (V)



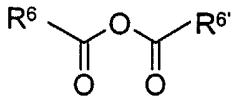
(V)

durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Cyclisierung in Gegenwart einer anorganischen Säure durchführt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als anorganische Säure HCl, Schwefelsäure, Salpetersäure und/oder Phosphorsäure einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Cyclisierung in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrids der Formel (VI)

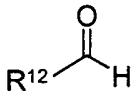


(VI)

wobei

R^6, $R^{6'}$ gleich oder verschieden sind und einen verzweigten oder unverzweigten C_1- bis C_{12}- Alkylrest oder C_7- bis C_{12}-Aralkylrest oder einen C_6- bis C_{10}-Arylrest bedeuten, wobei die genannten Reste jeweils einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe OR^7, SR^8 NR^9R^{10} und Halogen aufweisen können und wobei R^6 und $R^{6'}$ gemeinsam auch einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, der eine oder mehrere ethylenische Doppelbindungen und ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe O, S, NR^{11} aufweisen kann und wobei R^7, R^8, R^9, R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander C_1- bis C_6-Alkyl, C_7- bis C_{12}-Aralkyl und/oder substituiertes oder unsubstituiertes C_6- bis C_{10}-Aryl bedeuten können,

oder in Gegenwart eines Aldehyds der Formel (VII)



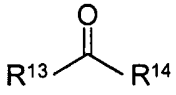
(VII)

wobei

R^{12} einen verzweigten oder unverzweigten C_1- bis C_{12}- Alkylrest oder C_7- bis C_{12}-Aralkylrest oder einen C_6- bis C_{10}-Arylrest bedeutet, wobei die genannten Reste jeweils einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe OR^7, SR^8 NR^9R^{10} und Halogen aufweisen können, wobei R^7, R^8, R^9 und R^{10} unabhängig voneienander die vorstehend genannten Bedeutungen haben können,

bedeutet,

oder in Gegenwart eines Ketons der Formel (VIII)



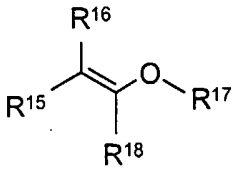
(VIII)

wobei

R^{13}, R^{14} gleich oder verschieden sind und jeweils einen verzweigten oder unverzweigten C_1- bis C_{12}- Alkylrest oder C_7- bis C_{12}-Aralkylrest oder einen C_6- bis C_{10}-Arylrest bedeuten, wobei die genannten Reste jeweils einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe OR^7, SR^8 NR^9R^{10} und Halogen aufweisen können, und wobei R^{13} und R^{14} gemeinsam auch einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, der eine oder mehrere ethylenische Doppelbindungen und ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, NR^{11} aufweist und wobei R^7, R^8, R^9, R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben können,

bedeuten,

oder in Gegenwart eines Vinylethers der allgemeinen Formel (IX)



(IX)

wobei

R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils einen verzweigten oder unverzweigten C_1- bis C_{12}- Alkylrest oder C_7- bis C_{12}-Aralkylrest oder einen C_6- bis C_{10}-Arylrest bedeuten, wobei die genannten Reste jeweils einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe ausgewählt aus der Gruppe Oxo, OR^7, SR^8 NR^9R^{10} und Halogen aufweisen können und wobei R^{16} und R^{17} gemeinsam auch einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, der eine oder mehrere ethylenische Doppelbindungen und ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S, NR^{11} aufweisen kann und wobei R^7, R^8, R^9, R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben können,

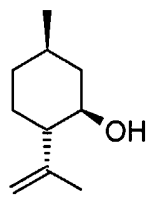
durchführt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Cyclisierung in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, Propionsäurealdehyd, Pivalinsäureanhydrid und/oder Benzoesäureanhydrid durchführt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Cyclisierung in Gegenwart von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Chloral, 1,1,1-Trifluoraceton, 1,1,1-Trifluoracetophenon oder Hexafluoraceton durchführt.

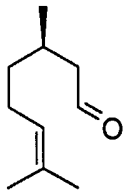
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von optisch aktivem Isopulegol umfassend die Cyclisierung von optisch aktivem Citronellal.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11 zur Herstellung von L-Isopulegol der Formel (X)



(X)

umfassend die Cyclisierung von D-Citronellal der Formel (XI)



(XI)

13. Verfahren zur Herstellung von racemischem oder optisch aktivem Menthol umfassend die Herstellung von von racemischem oder optisch aktivem Isopulegol gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 und Hydrierung der ethylenischen Doppelbindung des so hergestellten Isopulegols.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/013628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C29/56 C07C35/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	EP 1 225 163 A (TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) 24 July 2002 (2002-07-24) cited in the application Ansprüche 1,2; Seite 2, Zeile 12-13	1,2, 11-13
A	WO 2004/101480 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; GOETZ, NORBERT; EBEL, KLAUS; FRIEDRICH, MARKO) 25 November 2004 (2004-11-25) Ansprüche 1,3,9; Beispiele 2-4	1-13
A	EP 0 926 117 A (QUEST INTERNATIONAL B.V) 30 June 1999 (1999-06-30) Ansprüche 1,5; Table 1	1-13
A	WO 2004/092099 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; FRIEDRICH, MARKO; EBEL, KLAUS; GOETZ, NORBERT) 28 October 2004 (2004-10-28) Ansprüche 1,3; Beispiele 1,2	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 June 2006	19/06/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel (+31–70) 340–2040, Tx 31 651 epo nl, Fax. (+31–70) 340–3016	Grammenoudi, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2005/013628

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1225163 A	24-07-2002	JP 2002212121 A	31-07-2002
		US 2002133046 A1	19-09-2002
WO 2004101480 A	25-11-2004	DE 10321627 A1	02-12-2004
EP 0926117 A	30-06-1999	AU 1772499 A	12-07-1999
		WO 9932422 A1	01-07-1999
WO 2004092099 A	28-10-2004	DE 10318043 A1	04-11-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/013628

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C29/56 C07C35/17

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veroffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Wahrend der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategone*	Bezeichnung der Veroffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr Anspruch Nr.
X	EP 1 225 163 A (TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) 24. Juli 2002 (2002-07-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2; Seite 2, Zeile 12-13	1,2, 11-13
A	WO 2004/101480 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; GOETZ, NORBERT; EBEL, KLAUS; FRIEDRICH, MARKO) 25. November 2004 (2004-11-25) Ansprüche 1,3,9; Beispiele 2-4	1-13
A	EP 0 926 117 A (QUEST INTERNATIONAL B.V) 30. Juni 1999 (1999-06-30) Ansprüche 1,5; Table 1	1-13
A	WO 2004/092099 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; FRIEDRICH, MARKO; EBEL, KLAUS; GOETZ, NORBERT) 28. Oktober 2004 (2004-10-28) Ansprüche 1,3; Beispiele 1,2	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
"A" Veroffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veroffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veroffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veroffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spatere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verstandnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veroffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tatigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veroffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" *Veroffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist*

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. Juni 2006	19/06/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax· (+31–70) 340–3016	Grammenoudi, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veroffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehoren

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/013628

Im Recherchenbericht angefuhrtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1225163 A	24-07-2002	JP 2002212121 A	31-07-2002
		US 2002133046 A1	19-09-2002
WO 2004101480 A	25-11-2004	DE 10321627 A1	02-12-2004
EP 0926117 A	30-06-1999	AU 1772499 A	12-07-1999
		WO 9932422 A1	01-07-1999
WO 2004092099 A	28-10-2004	DE 10318043 A1	04-11-2004