



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 075**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/26** (2006.01) **C07C 27/00** (2006.01)  
**C07C 29/48** (2006.01) **C07C 33/03** (2006.01)  
**C07C 45/28** (2006.01) **C07C 47/21** (2006.01)  
**C07C 51/285** (2006.01) **C07C 61/04** (2006.01)  
**C07C 61/06** (2006.01) **C07C 62/24** (2006.01)  
**C07C 67/31** (2006.01) **C07C 67/313** (2006.01)  
**C07C 69/145** (2006.01) **C07C 69/747** (2006.01)  
**C07B 61/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05766519 .2**

96 Fecha de presentación : **15.07.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1797953**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.06.2007**

54 Título: **Proceso para producir un compuesto oxigenado.**

30 Prioridad: **20.07.2004 JP 2004-211133**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.04.2011**

73 Titular/es:  
**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED**  
**27-1, Shinkawa 2-chome**  
**Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP**

72 Inventor/es: **Hagiya, Koji**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 357 075 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).

## DESCRIPCION

Proceso para producir un compuesto oxigenado.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para producir un compuesto que contiene oxígeno.

## 5 Técnica Antecedente

10 Un compuesto que contiene oxígeno, tal como un compuesto de  $\beta$ -hidroxiolefina y un compuesto de  $\alpha$ -oxoolefina obtenido por oxidación del átomo de carbono en la posición  $\alpha$  de un compuesto de olefina que tiene dos o más átomos de hidrógeno en el átomos de carbono en la posición  $\alpha$  de un doble enlace carbono-carbono es un compuesto muy importante como diversos productos químicos e intermedios sintéticos del mismo. Por ejemplo, 3,3-dimetil-2-E-(2-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilatos y 3,3-dimetil-2-E-(2-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilatos obtenidos por oxidación de un átomo de carbono en la posición  $\alpha$  del grupo 2-metil-1-propenilo en la posición 2 de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilatos son derivados de ácido crisantémico importantes como una parte ácida de agentes domésticos para la prevención de epidemias y de insecticidas que se conocen como piretratos como se describe en Proc. Japan Acad., 32, 353 (1956) y Synthetic Pyrethroid Insecticides: Structure and Properties, 3 (1990). El E,E-2,6-dimetil-8-acetoxi-2,6-octadien-1-ol obtenido por oxidación de un grupo metilo terminal de acetato de geranilo es útil como un intermedio en la síntesis de un producto natural como se describe en Tetrahedron Letters, 42, 2205 (2001).

20 Un compuesto de ácido cicloalcanocarboxílico obtenido por oxidación de un compuesto de cicloalcanona también es importante como intermedio sintético de productos naturales y farmacéuticos como se describe en Synth. Commun., 29, 2281 (1999).

Proc. Japan Acad., 32, 353 (1956) desvela a un método para producir 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato que comprende 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato con dióxido de selenio.

25 J. Amer. Chem. Soc, 99, 5526 (1977) y Tetrahedron Letters, 42, 2205 (2001) describen un método que comprende hacer reaccionar un compuesto de olefina que contiene dos o más átomos de hidrógeno en un átomo de carbono en la posición  $\alpha$  de un doble enlace carbono-carbono, tal como acetato de geranilo con un hidroperóxido orgánico en presencia de un catalizador de óxido de selenio. El documento WO 04/85376 desvela un método que comprende hacer reaccionar el compuesto de olefina que se ha mencionado anteriormente con un hidroperóxido orgánico en presencia de un catalizador de compuesto de selenio en un líquido iónico.

30 Synth. Commun., 29, 2281 (1999) y J. Org. Chem., 22, 1680 (1957) desvelan un método para producir un compuesto de ácido ciclopropanocarboxílico que comprende hacer reaccionar un compuesto de cicloalcanona con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de dióxido de selenio.

Descripción de la invención

35 La presente invención proporciona una composición del catalizador de oxidación que comprende una mezcla de un compuesto de selenio, un compuesto aromático que contiene nitrógeno y un ácido como se define adicionalmente en las reivindicaciones, y un método para producir un compuesto que contiene oxígeno que comprende hacer reaccionar un compuesto orgánico con un agente de oxidación en presencia de la composición del catalizador de oxidación como se define adicionalmente en las reivindicaciones.

Mejor Modo para Realizar la Presente Invención

40 En primer lugar, se ilustrará la composición del catalizador de oxidación que comprende la mezcla del compuesto de selenio, el compuesto aromático que contiene nitrógeno y el ácido como se define adicionalmente en las reivindicaciones.

El compuesto de selenio es dióxido de selenio o una selenita de metal alcalino. Los ejemplos del selenita de metal alcalino incluyen selenita sódica y selenita potásica.

45 Un compuesto de selenio disponible en el mercado puede usarse tal cual. El compuesto de selenio puede usarse solo y pueden usarse dos o más clases del mismo.

El compuesto aromático que contiene nitrógeno es piridina, 2-metilpiridina, 3-butilpiridina, colidina, quinolina, 1,10-fenantrolina, imidazol, N-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol o benzimidazol.

50 Los compuestos aromáticos que contienen nitrógeno pueden usarse solos y pueden usarse dos o más de los mismos. La cantidad de los mismos que se va a usar es habitualmente de 0,5 a 10 moles, preferiblemente 0,9 a 8 moles en relación a 1 mol del compuesto de selenio.

El ácido es ácido fosfórico, ácido tetrafluorobórico o ácido bencenosulfónico. Como el ácido, puede usarse uno disponible en el mercado tal cual o después de diluir con agua o un disolvente orgánico. Puede usarse el ácido cuya forma es hidrato. Los ácidos pueden usarse solos y pueden usarse dos o más de los mismos.

5 La cantidad de ácido que se va a usar es habitualmente de 0,5 a 2 moles en relación a 1 mol del compuesto aromático que contiene nitrógeno.

La mezcla del compuesto de selenio, el compuesto aromático que contiene nitrógeno y el ácido puede obtenerse habitualmente, mezclando el compuesto de selenio, el compuesto aromático que contiene nitrógeno y el ácido. El orden de mezclado no está particularmente limitado. La temperatura de la mezcla es habitualmente de 0 a 200°C.

10 La composición del catalizador de oxidación de la presente invención puede incluir la mezcla del compuesto de selenio, el compuesto aromático que contiene nitrógeno y el ácido, y si fuera necesario, pueden incluir otro componente, tal como un disolvente. Los ejemplos del disolvente incluyen un disolvente de hidrocarburo alifático, tal como hexano y heptano; un disolvente de hidrocarburo aromático, tal como tolueno y xileno; un disolvente de éter, tal como éter dietílico, metil *terc*-butil éter y tetrahidrofurano; un disolvente de éster, tal como acetato de etilo; un disolvente de alcohol, tal como *terc*-butanol; un disolvente de hidrocarburo halogenado, tal como cloroformo, diclorometano y clorobenceno; un disolvente de nitrilo, tal como acetonitrilo y propionitrilo; un disolvente de amida, tal como *N,N*-dimetilformamida y *N,N*-dimetilacetamida; aun disolvente que contiene azufre, tal como dimetilsulfóxido, dimetilsulfona y sulfolano; agua; y un líquido iónico. Estos disolventes pueden usarse solos o en forma de una mezcla. Son preferibles agua, el líquido iónico y una mezcla de agua y el líquido iónico, y son más preferibles agua y la mezcla de agua y el líquido iónico. Cuando se usa dióxido de selenio como el compuesto de selenio, es preferible usar agua o un disolvente mezclado de agua y el disolvente mencionado anteriormente. La cantidad del disolvente que se va a usar no está particularmente limitada.

25 En la presente invención, el líquido iónico se refiere a una sal que consiste en un catión orgánico y un anión, que tiene un punto de fusión de 100°C o inferior y que es estable para mantener el estado líquido sin descomponerse hasta 300°C.

Los ejemplos del catión orgánico incluyen un catión de imidazolonio sustituido, un catión de piridinio sustituido con alquilo, un catión de amonio cuaternario, un catión de fosfonio cuaternario y un catión de sulfonio terciario. Son preferibles el catión de imidazolonio sustituido y el catión de piridilio sustituido con alquilo.

30 El catión de imidazolonio sustituido se refiere a un catión de imidazolonio sustituido del que al menos un átomo de nitrógeno en el anillo de imidazolina está unido a un grupo o grupos alquilo C1-C8, un grupo o grupos alquilo C1-C8 sustituido con un grupo alcoxi C1-C8, un grupo o grupos haloalquilo C1-C8 o un grupo o grupos alquilo C1-C8 sustituido con un grupo alcocarbonilo C2-C7. Los ejemplos del grupo alquilo C1-C8 incluyen un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo y pentilo. Los ejemplos del grupo alquilo C1-C8 sustituido con el grupo alcoxi C1-C8 incluyen un grupo metoximetilo, etoximetilo y metoxietilo. Los ejemplos del grupo haloalquilo C1-C8 incluyen un grupo clorometilo, fluorometilo y trifluorometilo. Los ejemplos del grupo alquilo C1-C8 sustituido con el grupo alcocarbonilo C2-C7 incluyen un grupo metoxicarbonilmetilo.

40 Los ejemplos del catión de imidazolonio sustituido incluyen un catión de 1-metil-3-metilimidazolio, 1-metil-3-etilimidazolio, 1-metil-3-butilimidazolio, 1-metil-3-isobutilimidazolio, 1-metil-3-(metoxietil)imidazolio, 1-etil-3-etilimidazolio, 1-etil-3-butilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolonio, 1-etil-3,5-dimetilimidazolonio, 1,3-dietil-5-metilimidazolonio y 1-etilimidazolio.

45 El catión de piridinio sustituido con alquilo se refiere a un catión de piridinio del que al menos un átomo de nitrógeno en el anillo de piridina está unido a una grupo o grupos de alquilo C1-C8, un grupo o grupos de alquilo C1-C8 sustituido con un grupo alcoxi C1-C8, un grupo o grupos de haloalquilo C1-C8, o un grupo o grupos de alquilo C1-C8 sustituido con un grupo de alcocarbonilo C2-C7. Los ejemplos del catión de piridinio sustituido con alquilo incluyen un catión de *N*-metilpiridinio, *N*-etilpiridinio, *N*-propilpiridin-io, *N*-butilpiridinio, *N*-butil-4-metilpiridinio, *N*-isobutilpiridinio y *N*-pentilpiridinio.

50 El catión de amonio cuaternario se refiere a un catión de amonio en el que cuatro grupos iguales o diferentes seleccionados entre un grupo o grupos de alquilo C1-C8, un grupo o grupos de alquilo C1-C8 sustituido con un grupo alcoxi C1-C8, un grupo o grupos de haloalquilo C1-C8 y un grupo o grupos de alquilo C1-C8 sustituido con un grupo de alcocarbonilo C2-C7 están unidos a un átomo de nitrógeno. Los ejemplos del catión de amonio cuaternario incluyen un catión de trimetilpentilamonio, trimetilhexilamonio, trimetilheptilamonio, trimetiloctilamonio y trietilpentilamonio.

55 El catión de fosfonio cuaternario se refiere a un catión de fosfonio en el que cuatro grupos iguales o diferentes seleccionados entre un grupo o grupos de alquilo C1-C8, un grupo o grupos de alquilo C1-C8 sustituido con un grupo alcoxi C1-C8, un grupo o grupos de haloalquilo C1-C8 y un grupo o grupos de alquilo C1-C8 sustituido con un grupo de alcocarbonilo C2-C7 están unidos a un átomo de fósforo. Los ejemplos del catión de fosfonio cuaternario incluyen un catión de trimetilpentilfosfonio y tetrabutilfosfonio.

El catión de sulfonio terciario se refiere a un catión de sulfonio en el que tres grupos iguales o diferentes

seleccionados entre un grupo o grupos de alquilo C1-C8, un grupo o grupos de alquilo C1-C8 sustituido con un grupo alcoxi C1-C8, un grupo o grupos de haloalquilo C1-C8 y un grupo o grupos de alquilo C1-C8 sustituido con un grupo de alcoxicarbonilo C2-C7 están unidos a un átomo de azufre. Los ejemplos del catión de sulfonio terciario incluyen un catión de trietilsulfonio, tributilsulfonio y tripropilsulfonio.

5 Los ejemplos del anión incluyen un anión de tetrafluoroborato, un anión de halógeno, un anión de hexafluorofosfato, un anión de bis (perfluoroalcanosulfonil)amida, un anión de alquilcarboxilato y un anión de alcanosulfonato.

10 Los ejemplos del líquido iónico incluyen tetrafluoroborato de 1-metil-3-metilimidazonio, tetrafluoroborato de 1-metil-3-etilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-metil-3-butilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-metil-3-isobutilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-metil-3-(metoxietil)imidazolio, tetrafluoroborato de 1-etil-3-etilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-etil-3-butilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-etil-2,3-dimetilimidazonio, tetrafluoroborato de 1-etil-3,5-dimetilimidazonio, tetrafluoroborato 1,3-dietil-5-metilimidazonio, tetrafluoroborato de 1-etilimidazolio, tetrafluoroborato de *N*-metilpiridinio, tetrafluoroborato de *N*-etilpiridinio, tetrafluoroborato de *N*-propilpiridinio, tetrafluoroborato de *N*-butilpiridinio, tetrafluoroborato de *N*-butil-4-metilpiridinio, tetrafluoroborato de *N*-isobutilpiridinio, tetrafluoroborato de *N*-pentilpiridinio, tetrafluoroborato de trimetilpentilamonio, tetrafluoroborato de trimetilhexilamonio, tetrafluoroborato de trimetilheptilamonio, tetrafluoroborato de trimetiloctilamonio, tetrafluoroborato de trietilpentilamonio, tetrafluoroborato de trimetilpentilfosfonio, tetrafluoroborato de tetrabutilfosfonio, tetrafluoroborato de trietilsulfonio, tetrafluoroborato de tributilsulfonio y tetrafluoroborato de tripropilsulfonio, y aquellos en los que el anión de tetrafluoroborato del líquido iónico que se ha mencionado anteriormente está reemplazado con un anión de cloruro, un anión de bromuro, un anión de yoduro, un anión de hexafluorofosfato, un anión de bis(perfluoroalcanosulfonil)amida, un anión de alquilcarboxilato o un anión de alcanosulfonato, tal como cloruro de 1-metil-3-metilimidazonio, bromuro de 1-metil-3-metilimidazonio, yoduro de 1-metil-3-metilimidazolio, hexafluorofosfato de 1-metil-3-metilimidazonio, bis(perfluoroalcanosulfonil)amida de 1-metil-3-metilimidazonio, alquilcarboxilato de 1-metil-3-metilimidazonio y alcanosulfonato de 1-metil-3-metilimidazonio.

25 Puede usarse un líquido iónico disponible en el mercado y puede usarse uno producido de acuerdo con un método, por ejemplo, descrito en Tetrahedron, 59, 2253 (2003).

30 La composición que contiene el catalizador de oxidación de la presente invención tiene una actividad catalítica en la reacción de oxidación de un compuesto orgánico y un compuesto que contiene oxígeno al que se oxida el compuesto orgánico puede producirse por reacción del compuesto orgánico y un agente de oxidación en presencia de la composición del catalizador de oxidación.

Después, un método para producir el compuesto que contiene oxígeno comprende hacer reaccionar el compuesto orgánico con el agente de oxidación en presencia de la composición del catalizador de oxidación.

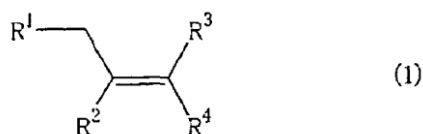
35 El compuesto orgánico es un compuesto de olefina que tiene dos o más átomos de hidrógeno en el átomo de carbono en la posición  $\alpha$  de un doble enlace carbono-carbono (en lo sucesivo en el presente documento, simplemente denominado como el compuesto de olefina) o un compuesto de cicloalcanona.

El agente de oxidación es un compuesto de hidroperóxido orgánico, tal como hidroperóxido de *tert*-butilo, hidroperóxido de *tert*-amilo, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de cimeno o peróxido de hidrógeno. Éstos se seleccionan por lo tanto dependiendo del tipo de compuesto orgánico.

40 En el caso en el que el compuesto orgánico sea el compuesto de olefina, se formará al menos un compuesto que contiene oxígeno seleccionado entre un compuesto de  $\alpha$ -hidroxiolefina una  $\alpha$ -oxoolefina, usando el hidroperóxido orgánico como agente de oxidación. En el caso en el que el compuesto orgánico sea el compuesto de cicloalcanona, se obtendrá un ácido cicloalcanocarboxílico, usando peróxido de hidrógeno como agente de oxidación.

A continuación, se ilustrará la reacción del compuesto de olefina y del hidroperóxido orgánico.

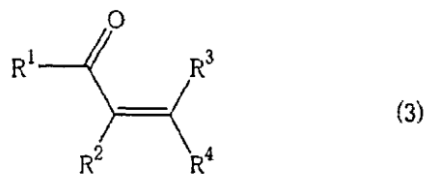
45 El compuesto de olefina puede ser un compuesto de olefina que tiene un doble enlace carbono-carbono en una molécula y que tenga dos o más átomos de hidrógeno en el átomo de carbono en la posición  $\alpha$  del mismo. Los ejemplos del mismo incluyen un compuesto de olefina representado por la fórmula (1) (en lo sucesivo en el presente documento, simplemente denominado como el compuesto de olefina (1)):



50 en el que  $\text{R}^1$  representa un átomo de halógeno: un grupo alquilo C1-C20 que está opcionalmente sustituido con un átomo o átomos de halógeno, un grupo o grupos de alcoxi C1-C20, un grupo o grupos de acilo C2-C10, un grupo o grupos de ariloxi C6-C10, un grupo o grupos de aralquilo C7-C12, un grupo o grupos de alcoxicarbonilo C2-C10, un

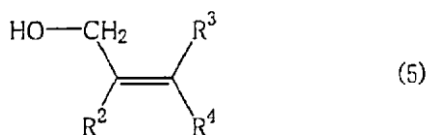


simplemente denominado como el compuesto de cetona (3):

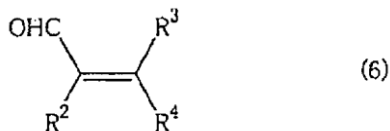


en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales a como se han descrito anteriormente.

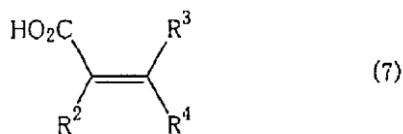
- 5 En el caso en el que el compuesto de olefina es el compuesto de olefina (4), se produce como el compuesto de  $\alpha$ -hidroxiolefina un compuesto de alcohol representado por la fórmula (5) (en lo sucesivo en el presente documento, simplemente denominado como el compuesto de alcohol (5)):



- 10 en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales a como se han descrito anteriormente, y se produce como el compuesto de  $\alpha$ -oxoolefina al menos uno seleccionado entre un compuesto de aldehído representado por la fórmula (6) (en lo sucesivo en el presente documento, simplemente denominado como el compuesto de aldehído (6)):

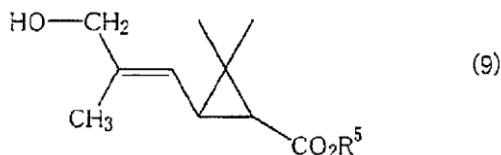


en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales a como se han descrito anteriormente, y un compuesto de ácido carboxílico representado por la fórmula (7) (en lo sucesivo en el presente documento, simplemente denominado como el compuesto de ácido carboxílico (7)):

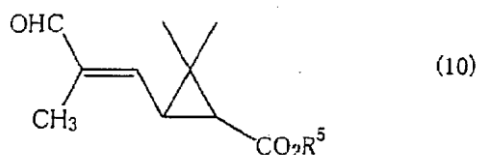


- 15 en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales a como se han descrito anteriormente.

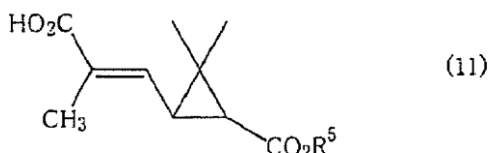
En el caso en el que el compuesto de ácido crisantémico (8) se usa como el compuesto de olefina (4), se produce como el compuesto de  $\alpha$ -hidroxiolefina un compuesto de alcohol representado por la fórmula (9) (en lo sucesivo en el presente documento, simplemente denominado como el compuesto de alcohol (9)):



- 20 en la que  $R^5$  es igual a como se ha descrito anteriormente, y se produce como el compuesto de  $\alpha$ -oxoolefina al menos uno seleccionado entre un compuesto de aldehído representado por la fórmula (10) (en lo sucesivo en el presente documento, simplemente denominado como el compuesto de aldehído (10)):



en la que R<sup>5</sup> es igual a como se ha descrito anteriormente y un compuesto de ácido carboxílico representado por la fórmula (11) (en lo sucesivo en el presente documento, simplemente denominado como el compuesto de ácido carboxílico (11)):



5

en la que R<sup>5</sup> es igual a como se ha descrito anteriormente.

Los ejemplos del átomo de halógeno incluyen un átomo de flúor, cloro y bromo.

10

Los ejemplos del grupo alcoxi C1-C20 incluyen un grupo metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi, *terc*-butoxi, pentiloxi, hexiloxi, *n*-deciloxi y ciclopentiloxi. El grupo alcoxi C1-C20 puede estar sustituido con un átomo o átomos de halógeno, un grupo o grupos de alcoxi C1-C20 o un grupo o grupos de ariloxi C6-C10. Los ejemplos del grupo alcoxi C1-C20 sustituido con el átomo o átomos de halógeno, el grupo o grupos alcoxi C1-C20 o el grupo o grupos ariloxi C6-C10 incluyen un grupo clorometoxi, fluorometoxi, trifluorometoxi, metoximetoxi, etoximetoxi, metoxietoxi y fenoximetoxi.

15

Los ejemplos del grupo acilo C2-C10 incluyen un grupo acetilo, propionilo, benzoilo y bencilcarbonilo. El grupo acilo C2-C10 puede estar sustituido con el átomo o átomos de halógeno, el grupo o grupos alcoxi C1-C20 o el grupo o grupos ariloxi C6-C10.

20

Los ejemplos del grupo ariloxi C6-C10 incluyen un grupo fenoxi, 2-metilfenoxi, 4-metilfenoxi y naftoxi. El grupo ariloxi C6-C10 puede estar sustituido con el átomo o átomos de halógeno, el grupo o grupos alcoxi C1-C20 o el grupo o grupos ariloxi C6-C10. Los ejemplos del grupo ariloxi C6-C10 sustituido con el átomo o átomos de halógeno, el grupo o grupos alcoxi C1-C20 o el grupo o grupos ariloxi C6-C10 incluyen un grupo 4-clorofenoxi, 4-metoxifenoxi y 3-fenoxifenoxi.

25

Los ejemplos del grupo aralquilo C7-C12 incluyen un grupo benciloxi y 4-metilbenciloxi. El grupo aralquilo C7-C12 puede estar sustituido con el átomo o átomos de halógeno, el grupo o grupos alcoxi C1-C20 o el grupo o grupos ariloxi C6-C10. Los ejemplos del grupo aralquilo C7-C12 sustituido con el átomo o átomos de halógeno, el grupo o grupos alcoxi C1-C20 o el grupo o grupos ariloxi C6-C10 incluyen un grupo 4-clorobenciloxi, 4-metoxibenciloxi, 3-fenoxibenciloxi, 2,3,5,6-tetrafluorobenciloxi, 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbenciloxi, 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibenciloxi y 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbenciloxi.

30

Los ejemplos del grupo alcóxicarbonilo C2-C10 incluyen un grupo metóxicarbonilo, etóxicarbonilo e isopropóxicarbonilo. Los ejemplos del grupo arilóxicarbonilo C7-C12 incluyen un grupo fenóxicarbonilo. El grupo alcóxicarbonilo C2-C10 y el grupo arilóxicarbonilo C7-C12 pueden estar sustituidos con el átomo o átomos de halógeno, el grupo o grupos alcoxi C1-C20 o el grupo o grupos ariloxi C6-C10.

35

Los ejemplos del grupo alquilo C1-C20 que está opcionalmente sustituido con el átomo o átomos de halógeno, el grupo o grupos alcoxi C1-C20, el grupo o grupos acilo C2-C10, el grupo o grupos ariloxi C6-C10, el grupo o grupos aralquilo C7-C12, el grupo o grupos alcóxicarbonilo C2-C10, el grupo o grupos arilóxicarbonilo C7-C12 o el grupo o grupos carboxilo incluyen un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, decilo, ciclopropilo, 2,2-dimetilciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilo, clorometilo, fluorometilo, trifluorometilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo y metóxicarbonilmetilo.

40

Los ejemplos del grupo arilo C6-C10 que está opcionalmente sustituido con el átomo o átomos de halógeno, el grupo o grupos alcoxi C1-C20 o el grupo o grupos ariloxi C6-C10 incluyen un grupo fenilo, 2-metilfenilo, 4-metilfenilo, 4-clorofenilo, 4-metoxifenilo y 3-fenoxifenilo.

Los ejemplos del grupo aralquilo C7-C12 que está opcionalmente sustituido con el átomo o átomos de halógeno, el grupo o grupos alcoxi C1-C20 o el grupo o grupos ariloxi C6-C10 incluyen un grupo bencilo, 4-clorobencilo, 4-metilbencilo, 4-metoxibencilo, 3-fenoxibencilo, 2,3,5,6-tetrafluorobencilo, 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencilo, 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibencilo y 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbencilo.

5 Los ejemplos del grupo alqueno C2-C12 que está opcionalmente sustituido con el átomo o átomos de halógeno, el grupo o grupos alcoxi C1-C20, el grupo o grupos acilo C2-C10, el grupo o grupos arilo C6-C10, el grupo o grupos ariloalcoxi C7-C12, el grupo o grupos alcoxycarbonilo C2-C10, el grupo o grupos ariloxycarbonilo C7-C12 o el grupo o grupos carboxilo incluyen un grupo eteno, 1-propeno, 1-metileteno, 1-buteno, 1-metil-1-propeno, 2-metil-1-propeno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-deceno, 2-ciclopenteno, 2-ciclohexeno, 3-acetoxi-1-metil-1-propeno, 2,2-dicloroetano, 3-bromo-1-metil-1-propeno, 5-oxo-1-metil-1-hexeno y 3-metoxi-1-metil-1-propeno.

10 Los ejemplos del compuesto de olefina (1) incluyen 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-dodeceno, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, 3-metilciclopenteno, 4-metilciclopenteno, 3,4-dimetilciclopenteno, 3-clorociclopenteno, 3-metilciclohexeno, 1,7-octadieno, anhídrido 1,2,3,4-tetrahidroftálico, indeno, metilenciclobutano, metilenciclopentano,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -metileno- $\gamma$ -butirolactona y ciclohexilidenciclohexano.

Los ejemplos del compuesto de olefina (4) incluyen acetato geránico, benzoato de geránico, geranil metil éter, geranil bencil éter, geranil fenil sulfona, 2-hexeno,  $\alpha$ -metilestireno, pulegona, isoforona, 2-careno, 3-careno,  $\alpha$ -pineno y los siguientes compuestos de ácido crisantémico (8).

15 Los ejemplos del compuesto de ácido crisantémico (8) incluyen ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropano-carboxílico, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de etilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de isopropilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de *tert*-butilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de ciclohexilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de bencilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-clorobencilo, 20 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorobencilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibencilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbencilo y 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 3-fenoxibencilo.

25 Puede usarse un compuesto de olefina disponible en el mercado y puede usarse uno producido de acuerdo con el uso de un método conocido, tal como la reacción de Wittig.

Entre otros, existen compuestos de olefina que tienen un isómero óptico y puede usarse un isómero solo o una mezcla de los mismos.

30 El compuesto de ácido crisantémico (8) tiene un compuesto que tiene el grupo  $-\text{CO}_2\text{R}^5$  y el grupo 2-metil-1-propenilo en el mismo lado con respecto al plano del anillo ciclopropano (en lo sucesivo en el presente documento, denominado como el isómero *cis*) y el compuesto que tiene el grupo  $-\text{CO}_2\text{R}^5$  y el grupo 2-metil-1-propenilo en el lado opuesto (en lo sucesivo en el presente documento, denominado como el isómero *trans*). En la presente invención, puede usarse cualquiera de ellos y puede usarse una mezcla de los mismos. Cuando se usa la mezcla de los mismos, no se limita particularmente una proporción mixta del isómero *cis* y del isómero *trans*.

35 Por ejemplo, cuando se usa ciclohexano como el compuesto de olefina (1), se selecciona al menos un compuesto que contiene oxígeno entre 2-ciclohexenol y 2-ciclohexenona. Cuando se usa isoforona como el compuesto de olefina (4), se selecciona al menos un compuesto que contiene oxígeno entre 3-hidroximetil-5,5-dimetil-2-ciclohexen-1-ona, formilisoforona y ácido 5,5-dimetil-3-oxo-1-ciclohexeno-1-carboxílico. Cuando se usa 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropano-carboxilato de metilo como el compuesto de ácido crisantémico (8), se selecciona al menos un 40 compuesto que contiene oxígeno entre 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y 3,3-dimetil-2-(2-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo.

La cantidad de la composición del catalizador de oxidación que se va a usar es habitualmente de 0,01 a 0,95 moles en relación a 1 mol del compuesto de olefina en función del selenio.

45 Los ejemplos de hidroperóxido orgánico incluyen hidroperóxido de *tert*-butilo, hidroperóxido de *tert*-amilo, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de cimeno. El hidroperóxido orgánico se usa habitualmente en forma de una solución acuosa o una solución de disolvente orgánico. No se limita particularmente una concentración de hidroperóxido orgánico en la solución acuosa o la solución de disolvente orgánico, y tomando en consideración la eficacia y seguridad del volumen, esta es del 1 al 90% en peso. Como el hidroperóxido orgánico, un hidroperóxido orgánico disponible en el 50 mercado tal cual y podría usarse ajustando adecuadamente la concentración por disolución o concentración.

La cantidad de hidroperóxido orgánico que se va a usar puede decidirse adecuadamente de acuerdo con el compuesto deseado que contiene oxígeno puesto que la clase y la proporción de producción de los compuestos deseados que contienen oxígeno difiere dependiendo de la cantidad de hidroperóxido orgánico que se va a usar. Por ejemplo, cuando se usa el compuesto de olefina (1), normalmente se produce el compuesto de alcohol (2), usando principalmente de 1 a 1,5 moles de hidroperóxido orgánico en relación a 1 mol del compuesto de olefina (1). El 55 compuesto de cetona (3) se produce normalmente, usando principalmente más de 1,5 moles de hidroperóxido orgánico en relación a 1 mol del compuesto de olefina (1). En este caso, no existe un límite superior específico de la cantidad de hidroperóxido orgánico que se va a usar y la cantidad práctica del mismo es de 50 moles o menos.



5 Cuando se usa el compuesto de olefina (4), el compuesto de alcohol (5) se produce normalmente, usando principalmente de 1 a 2 moles de hidroperóxido orgánico en relación a 1 mol del compuesto de olefina (4), y el compuesto de aldehído (6) se produce normalmente, usando principalmente de 2 a 3,5 moles de hidroperóxido orgánico en relación a 1 mol del compuesto de olefina (4). El compuesto de ácido carboxílico (7) se produce normalmente, usando principalmente más de 3,5 moles de hidroperóxido orgánico en relación a 1 mol del compuesto de olefina (4). En este caso, no existe límite superior específico de la cantidad de hidroperóxido orgánico que se va a usar, y la cantidad práctica del mismo es de 50 moles o inferior.

10 La reacción del compuesto de olefina y del compuesto orgánico se realiza habitualmente en presencia de un disolvente. Los ejemplos del disolvente incluyen disolventes de éter, tales como éter dietílico, metil *terc*-butil éter y tetrahidrofurano; disolventes de éster, tales como acetato de etilo; disolventes de alcohol, tales como *terc*-butanol; disolventes de hidrocarburos halogenados, tales como cloroformo, diclorometano y clorobenceno; disolventes de nitrilo, tales como acetonitrilo y propionitrilo; agua; y un líquido iónico. Estos disolventes pueden usarse solos o en forma de una mezcla. Se prefieren agua, el líquido iónico y el disolvente mixto de agua y el líquido iónico y con vistas a mejorar la actividad catalítica de oxidación para que sea capaz de realizarse la reacción más eficazmente, son más preferibles el líquido iónico y el disolvente mixto de agua y el líquido iónico. La cantidad del disolvente que se va a usar no está particularmente limitada. Cuando se usa una composición del catalizador de oxidación que contiene el disolvente para la reacción de la presente invención tal cual, el disolvente puede no añadirse.

20 La reacción del compuesto de olefina y del hidroperóxido orgánico se realiza habitualmente mezclando el compuesto de olefina, el hidroperóxido orgánico, la composición del catalizador de oxidación y el disolvente, el orden de la mezcla no se limita particularmente y se prefiere mezclar la composición del catalizador de oxidación y el disolvente seguido de la adición del compuesto de olefina y del hidroperóxido orgánico a la misma.

La reacción puede realizarse mientras se prepara la composición del catalizador de oxidación en el sistema de reacción, añadiendo el compuesto de selenio, el compuesto aromático que contiene nitrógeno y el ácido al sistema de reacción en lugar de la composición del catalizador de oxidación que se ha preparado anteriormente.

25 La temperatura de reacción es habitualmente de 0 a 200°C. La reacción puede realizarse en condiciones de presión habituales y puede realizarse en condiciones de presión. El progreso de la reacción puede confirmarse por un método de análisis convencional, tal como cromatografía de gases, cromatografía líquida de alto rendimiento, cromatografía de capa fina, RMN e IR.

30 Después de que se complete la reacción, puede separarse una fase acuosa que contiene la composición del catalizador de oxidación y una fase orgánica que contiene el compuesto que contiene oxígeno realizando, si fuera necesario después de añadir agua y un disolvente hidrófobo al líquido de reacción, un tratamiento de separación. El compuesto que contiene oxígeno puede aislarse eliminándolo por destilación el disolvente de la fase orgánica obtenida. El hidroperóxido orgánico restante en líquido de reacción puede descomponerse con un agente reductor, tal como sulfito sódico antes de realizar el tratamiento de separación. La fase acuosa que contiene la composición del catalizador de oxidación puede usarse de nuevo en la reacción de la presente invención, si fuera necesario después de la concentración y en este caso, el otro componente, tal como el compuesto de selenio, puede añadirse a la misma.

40 Los ejemplos del disolvente hidrófobo incluyen un disolvente de hidrocarburo alifático, tal como pentano, hexano y heptano; un disolvente de hidrocarburo aromático, tal como tolueno y xileno; un disolvente de éter, tal como éter dietílico y metil *terc*-butil éter; un disolvente de éster, tal como acetato de etilo; y un disolvente de hidrocarburo halogenado, tal como cloroformo, diclorometano y clorobenceno. La cantidad de los mismos que se va a usar no está particularmente limitada.

45 Cuando el líquido iónico se usa como disolvente, la fase de líquido iónico y la fase orgánica que contiene el compuesto que contiene oxígeno pueden separarse usando un disolvente no miscible en el líquido iónico en lugar del disolvente hidrófobo. La fase del líquido iónico incluye la composición del catalizador de oxidación y la fase del líquido iónico para dar la reacción de la presente invención, si fuera necesario después de concentración. En este caso, si fuera necesario, a la misma se le puede añadir el compuesto de selenio. Los ejemplos del disolvente no miscible en el líquido iónico incluyen un disolvente de hidrocarburo alifático, tal como pentano, hexano y heptano; y un disolvente de hidrocarburo aromático, tal como tolueno y xileno.

50 Entre los compuestos que contienen oxígeno obtenidos de esta manera, los ejemplos del compuesto de alcohol (2) o del compuesto de alcohol (5) incluyen E,E-2,6-dimetil-8-acetoxi-2,6-octadien-1-ol, E,E-2,6-dimetil-8-benzoiloxi-2,6-octadien-1-ol, E,E-2,6-dimetil-8-metoxi-2,6-octadien-1-ol, E,E-2,6-dimetil-8-benciloxi-2,6-octadien-1-ol, E,E-2,6-dimetil-2,6-octadien-1-ol-8-fenilsulfona, 1-hexen-3-ol, 1-hepten-3-ol, 1-octen-3-ol, 1-dodecen-3-ol, 1-hidroxi-2-ciclopenteno, 1-hidroxi-2-ciclohexeno, 1-hidroxi-2-ciclohepteno, 1-hidroxi-2-cicloocteno, 1-hidroxi-4-metil-2-ciclopenteno, 1-hidroxi-5-metil-2-ciclopenteno, 1-hidroxi-4,5-dimetil-2-ciclopenteno, 1-hidroxi-4-cloro-2-ciclopenteno, 1-hidroxi-4-metil-2-ciclohexeno, 4-hidroxi-2-hexeno, 3-hidroxi-1,7-octadieno, anhídrido 3-hidroxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico, 1-inden-1-ol, 2-fenil-2-propen-1-ol, 2-metilenociclobutanol, 2-metilenociclopentanol, pinocarveol, dihidro-4-hidroxi-3-metileno-2-furanona, 2-ciclohexilidenociclohexanol, 2-(2-hidroxi-1-metilmetiliden)-5-metil-ciclohexanona, 3-hidroximetil-5,5-dimetil-2-ciclohexen-1-ona, 2-carenen-10-ol, isoetanol y mirtenol.

5 Los ejemplos del compuesto de cetona (3) incluyen 3-oxo-1-hexeno, 3-oxo-1-hepteno, 3-oxo-1-octeno, 3-oxo-1-dodeceno, 2-ciclopentenona, 2-ciclohexenona, 2-cicloheptenona, 2-ciclooctenona, 4-metil-2-ciclopentenona, 5-metil-2-ciclopentenona, 4,5-dimetil-2-ciclopentenona, 4-cloro-2-ciclopentenona, 4-metil-2-ciclohexenona, 4-oxo-2-hexeno, 3-oxo-1,7-octadieno, anhídrido 3-oxo-1,2,3,6-tetrahidroftálico, inden-1-ona, 2-metilenciclobutanona, 2-metilenciclopentanona, pinocarvona, dihidro-4-oxo-3-metileno-2-furanona y 2-ciclohexilidenociclohexanona.

Los ejemplos del compuesto de aldehído (6) incluyen E,E-2-formil-8-acetoxi-6-metil-2,6-octadieno, E,E-2-formil-8-benzoíloxi-6-metil-2,6-octadieno, E,E-2-formil-8-metoxi-6-metil-2,6-octadieno, E,E-2-formil-8-benciloxi-6-metil-2,6-octadieno, E,E-2-formil-8-fenilsulfon-6-metil-2,6-octadieno,  $\alpha$ -formilestireno, 2-(4-metil-2-ciclohexilideno)propanal, formilisofrona, 7,7-dimetil-2-norcaren-3-carboxialdehído, 7,7-dimetil-2-norcaren-3-carboxialdehído y mirtenal.

10 Los ejemplos del compuesto de ácido carboxílico (7) incluyen E,E-2-carboxi-8-acetoxi-6-metil-2,6-octadieno, E,E-2-carboxi-8-benzoíloxi-6-metil-2,6-octadieno, E,E-2-carboxi-8-metoxi-6-metil-2,6-octadieno, E,E-2-carboxi-8-benciloxi-6-metil-2,6-octadieno, E,E-2-carboxi-8-fenilsulfona-6-metil-2,6-octadieno,  $\alpha$ -carboxiestireno, ácido 2-(4-metil-2-ciclohexilideno)propanoico, ácido 5,5-dimetil-3-oxo-1-ciclohexeno-1-carboxílico, ácido 7,7-dimetil-biciclo[4.1.0]hept-2-eno-3-carboxílico, ácido carmínico y ácido mirténico.

15 Los ejemplos del compuesto de alcohol (9) incluyen ácido 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropano-carboxílico, 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de etilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de isopropilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de *terc*-butilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de ciclohexilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de bencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-clorobencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorobencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbencilo y 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroximetil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 3-fenoxibencilo.

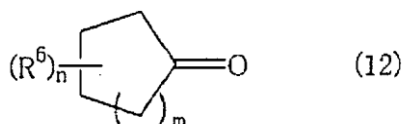
20 Los ejemplos del compuesto aldehído (10) incluyen ácido 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de etilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de isopropilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de *terc*-butilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de ciclohexilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de bencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-clorobencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorobencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbencilo y 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 3-fenoxibencilo.

30 Los ejemplos del compuesto de ácido carboxílico (11) incluyen ácido 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxílico, 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de etilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de isopropilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de *terc*-butilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de ciclohexilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, bencilo 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 4-clorobencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropano-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorobencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibencilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbencilo y 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 3-fenoxibencilo.

40 Cuando se usa un isómero *trans* del mismo como el compuesto de ácido crisantémico (8), se obtiene normalmente el isómero *trans* del compuesto que contiene oxígeno. Cuando se usa un isómero *cis* del mismo como el compuesto de ácido crisantémico (8), se obtiene normalmente el isómero *cis* del compuesto que contiene oxígeno. Cuando se usa un compuesto ópticamente activo de ácido crisantémico (8), se obtiene normalmente un compuesto ópticamente activo que contiene oxígeno.

A continuación, se ilustra la reacción del compuesto de cicloalcanona y peróxido de hidrógeno.

55 El compuesto de cicloalcanona puede ser un compuesto en el que el compuesto tiene una estructura de cicloalcano y al menos un átomo de carbono que forma la estructura de cicloalcanona es un grupo carbonilo. Los ejemplos del mismo incluyen un compuesto de cicloalcanona representado por la fórmula (12) (en lo sucesivo en el presente documento, simplemente denominado como el compuesto de cicloalcanona (12)):



en la que  $R^6$  representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un grupo alquilo C1-C20; un grupo arilo C6-C10; un grupo aralquilo C7-C12; o un grupo alcoxi C1-C20 y en el presente documento, el grupo alquilo C1-C20, grupo arilo C6-C10, grupo aralquilo C7-C12 y grupo alcoxi C1-C20 que se han mencionado anteriormente están opcionalmente sustituidos con un átomo o átomos de halógeno, o un grupo o grupos alcoxi C1-C20, m representa un número entero de 0 a 8, n representa un número entero de 0 a 11 que satisface  $n \leq m + 3$ , y en el presente documento, cuando n es 2 o más, los  $R^6$  pueden ser iguales o diferentes, cualquiera de los dos  $R^6$  puede estar unidos para formar un anillo.

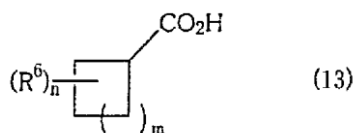
Los ejemplos del átomo de halógeno, el grupo alquilo C1-C20, el grupo arilo C6-C10, el grupo aralquilo C7-C12 y el grupo alcoxi C1-C20 incluyen aquellos iguales a los que se han descrito anteriormente.

Los ejemplos del compuesto de cicloalcanona (12) incluyen ciclobutanona, 3-metilciclobutanona, 3-fenilciclobutanona, 3-clorociclobutanona, ciclopentanona, 3-metilciclopentanona, 3-fenilciclopentanona, 3-clorociclopentanona, ciclohexanona, 4-metilciclohexanona, 3-metilciclohexanona, 2-metilciclohexanona, 4-metoxiciclohexanona, 4-*tert*-butilciclohexanona, 4-fenilciclohexanona, 4-clorociclohexanona, cicloheptanona, 4-metilcicloheptanona, 4-fenilcicloheptanona, 3-clorocicloheptanona, ciclooctanona, ciclónonanona, ciclodecanona, ciclododecanona, 10-metil-2-decalona, 2-decalona y hexahidro-2-indanona. También se ilustra el compuesto de cicloalcanona que tiene dos o más grupos carbonilo en una molécula tal como 1,3-ciclopentandiona y 1,4-ciclohexanodiona.

Puede usarse un compuesto de cicloalcanona disponible en el mercado y el que se produce de acuerdo con un método conocido que comprende la oxidación del compuesto de cicloalcanol correspondiente.

El compuesto de ácido cicloalcanocarboxílico se obtiene como el compuesto que contiene oxígeno haciendo reaccionar el compuesto de cicloalcanona con peróxido de hidrógeno en presencia de la composición del catalizador de oxidación, y el anillo del compuesto de ácido cicloalcanocarboxílico obtenido se compone normalmente de átomos de carbono cuyos números son una unidad inferior al número de átomos de carbono que componen el anillo del compuesto de cicloalcanona. Cuando dos átomos de carbono son grupos carbonilo entre los átomos de carbono que componen el anillo del compuesto de cicloalcanona, se obtienen algunas veces el ácido cicloalcanocarboxílico que tiene el anillo compuesto de átomos de carbono cuyos números son dos unidades inferiores al número de átomos de carbono que componen el anillo del compuesto de cicloalcanona dependiendo de las condiciones de reacción.

Cuando se usa el compuesto de cicloalcanona (12), se obtiene como el compuesto que contiene oxígeno, un compuesto de ácido cicloalcanocarboxílico representado por la fórmula (13) (en lo sucesivo en el presente documento, simplemente denominado como el compuesto de ácido cicloalcanocarboxílico (13)):



en la que  $R^6$ , m y n son iguales a como se han descrito anteriormente.

La cantidad de la composición del catalizador de oxidación que se va a usar es normalmente de 0,001 a 0,95 moles en relación a 1 mol del compuesto de cicloalcanona basado en selenio.

Puede usarse una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y puede usarse una solución de peróxido de hidrógeno en un disolvente orgánico. Se prefiere usar la solución acuosa de peróxido de hidrógeno. La concentración de peróxido de hidrógeno en la solución acuosa de peróxido de hidrógeno o en la solución o peróxido de hidrógeno en el disolvente orgánico no está particularmente limitada, pero en vistas de la eficacia y la seguridad del volumen, la concentración es prácticamente del 1 al 60% en peso. Puede usarse tal cual una solución acuosa de peróxido de hidrógeno disponible en el mercado y puede usarse después de ajustar la concentración por disolución o concentración.

La cantidad de peróxido de hidrógeno que se va a usar es normalmente de 1 mol o superior en relación a 1 mol del compuesto de cicloalcanona. No existe ningún límite superior específico y desde el punto de vista económico, es prácticamente de 10 moles o inferior.

La reacción del compuesto de cicloalcanona y peróxido de hidrógeno puede realizarse en ausencia de un disolvente y en presencia del disolvente. Los ejemplos del disolvente incluyen un disolvente de éter, tal como éter dietílico, metil *tert*-butil éter y tetrahidrofurano; un disolvente de éster, tal como acetato de etilo; un disolvente de

alcohol, tal como *tert*-butanol; un disolvente de hidrocarburo halogenado, tal como cloroformo, diclorometano y clorobenceno; un disolvente de nitrilo, tal como acetonitrilo y propionitrilo; agua; un disolvente iónico; y una mezcla de los mismos. Entre ellos, se prefiere agua, el líquido iónico o un disolvente mixto de agua y el líquido iónico. La cantidad del mismo que se va a usar no está limitada.

5 Cuando se usa tal cual una composición del catalizador de oxidación que contiene el disolvente, el disolvente puede no añadirse.

La reacción del compuesto de cicloalcanona y peróxido de hidrógeno se realiza, mezclando el compuesto de cicloalcanona, peróxido de hidrógeno, la composición del catalizador de oxidación y, si fuera necesario, el disolvente, y el orden de la mezcla no está particularmente limitado.

10 La reacción puede realizarse mientras se prepara la composición del catalizador de oxidación en el sistema de reacción, añadiendo el compuesto de selenio, el compuesto aromático que contiene nitrógeno y el ácido al sistema de reacción en lugar de la composición del catalizador de oxidación que se ha preparado anteriormente.

15 La temperatura de reacción es normalmente de 0 a 200°C. La reacción puede realizarse en condiciones de presión comunes, y puede realizarse en condiciones de presión. El progreso de la reacción puede confirmarse por un medio analítico convencional, tal como cromatografía de gases, cromatografía líquida de alto rendimiento, cromatografía de fase fina, RMN e IR.

20 Después de que se complete la reacción, puede separarse una fase acuosa que contiene la composición del catalizador de oxidación y una fase orgánica que contiene el compuesto de ácido cicloalcanocarboxílico realizando, si fuera necesario después de añadir agua y un disolvente hidrófobo al líquido de reacción, un tratamiento de separación. El compuesto de ácido cicloalcanocarboxílico puede aislarse eliminando por destilación el disolvente de la fase orgánica obtenida. El hidroperóxido orgánico restante en el líquido de reacción puede descomponerse con un agente reductor, tal como sulfito sódico, antes de realizar el tratamiento de separación. La fase acuosa que contiene la composición del catalizador de oxidación puede reutilizarse en la reacción de la presente invención, si fuera necesario después de concentración y en este caso, el otro componente, tal como el compuesto de selenio, puede añadirse a la misma.

25 Los ejemplos del compuesto de ácido cicloalcanocarboxílico (13) obtenido de esta manera incluyen ácido ciclopropanocarboxílico, ácido 2-metilciclopropanocarboxílico, ácido 2-fenilciclopropanocarboxílico, ácido 2-clorociclopropanocarboxílico, ácido ciclobutanocarboxílico, ácido 2-metilciclobutanocarboxílico, ácido 2-fenilciclobutanocarboxílico, ácido 2-clorociclobutanocarboxílico, ácido ciclopentanocarboxílico, ácido 3-metilciclopentanocarboxílico, ácido 2-metilciclopentanocarboxílico, ácido 3-metoxiciclopentanocarboxílico, ácido 3-*tert*-butilciclopentanocarboxílico, ácido 3-fenilciclopentanocarboxílico, ácido 3-clorociclopentanocarboxílico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 3-metilciclohexanocarboxílico, ácido 4-metilciclohexanocarboxílico, ácido 3-fenilciclohexanocarboxílico, ácido 4-fenilciclohexanocarboxílico, ácido 2-clorociclohexanocarboxílico, ácido cicloheptanocarboxílico, ácido ciclooctanocarboxílico, ácido ciclononanocarboxílico, ácido ciclodecanocarboxílico, ácido 10-metilhexahidro-2-indanocarboxílico, ácido hexahidro-2-indanocarboxílico y ácido biciclo[4.2.0]octano-7-carboxílico.

35 Los ejemplos del compuesto de ácido cicloalcanocarboxílico obtenido en caso de usar el compuesto de cicloalcanona que tiene dos o más grupos carbonilo en una molécula, tal como 1,3-ciclopentandiona y 1,4-ciclohexanodiona, incluyen ácido 2-oxociclobutanocarboxílico y ácido 3-oxociclopentanocarboxílico.

#### Ejemplos

40 En los siguiente ejemplos, hidroxíster, formilíster y carboxíster se refieren respectivamente a 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metil y 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo. Ácido hidroxicarboxílico, ácido formilcarboxílico y ácido carboxicarboxílico se refieren respectivamente a ácido 3,3-dimetil-2-(2-E-hidroxi-1-propenil)ciclopropanocarboxílico, ácido 3,3-dimetil-2-(2-E-formil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico y ácido 3,3-dimetil-2-(2-E-carboxi-1-propenil)ciclopropanocarboxílico.

45 Los rendimientos de hidroxíster, ácido hidroxicarboxílico, carboxíster y ácido carboxicarboxílico se calcularon por el método convencional interno de cromatografía líquida de alto rendimiento y los rendimientos de los demás se calcularon por el método convencional interno de cromatografía de gases.

#### Ejemplo 1

50 En un bote de muestras de 5 ml, se cargaron 100 mg de dióxido de selenio, 444 mg de *N*-metilimidazol y 1130 mg de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una solución homogénea, que contenía una composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. Se recogieron 800 mg de la solución homogénea y se midió el espectro de RMN <sup>77</sup>Se del mismo para observar un pico de Se en 1309,6 ppm (material de referencia: selenuro de dimetilo).

55 En un matraz de 50 ml, se cargaron 800 mg de la solución homogénea que contenía una composición del catalizador de oxidación que contiene selenio que se ha obtenido. Se añadieron 90 mg de ciclopentanona y peróxido de

hidrógeno al 30% en peso a la misma y se realizó la reacción a temperatura ambiente durante 4 horas. A la mezcla de reacción, se le añadieron 10 g de acetato de etilo y después la mezcla se separó en dos fases. La fase de acetato de etilo se analizó por el método convencional interno de cromatografía de gases para descubrir que el rendimiento del ácido ciclobutanocarboxílico era del 16% y la materia prima, ciclopentanona, se mantuvo en el 18%.

#### 5 Ejemplo 2

10 En un bote de muestras de 5 ml, se cargaron 70 mg de dióxido de selenio, 300 mg de piridina y 791 mg de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una suspensión en la que precipitaron cristales de color blanco. A la suspensión, se le añadieron 500 mg de agua para obtener una solución homogénea que contenía una composición del catalizador de oxidación. Se recogieron 800 mg de la solución homogénea y se midió el espectro de RMN <sup>77</sup>Se de la misma para observar un pico de Se a 1308,5 ppm (material de referencia: selenuro de dimetilo).

#### Ejemplo 3

15 En un bote de muestras de 5 ml, se cargaron 70 mg de dióxido de selenio, 311 mg de *N*-metilimidazol y 436 mg ácido fosfórico al 85% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una suspensión en la que precipitaron cristales de color blanco. A la suspensión, se le añadieron 500 mg de agua para obtener una solución homogénea que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. Se recogieron 800 mg de la solución homogénea y se midió el espectro de RMN <sup>77</sup>Se del mismo para observar un pico de Se en 1313,5 ppm (material de referencia: selenuro de dimetilo).

#### Ejemplo 4

20 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 90 mg de dióxido de selenio, 560 mg de 2-etil-4-metilimidazol y 881 mg de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una solución homogénea que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución homogénea se cargaron 850 mg de una solución acuosa de hidroperóxido de *tert*-butilo al 70% en peso y 500 mg de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y la reacción se realizó a una temperatura interna de 70°C durante 25 3 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de hexano y la mezcla se separó para obtener una fase de hexano y una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se extrajo dos veces con hexano y la fase orgánica obtenida se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno. 30

<Productos y Rendimientos de los mismos>

Formiléster: 66%, carboxiéster: 8%.

35 El contenido de selenio en la fase de hexano fue de 10 ppm (medido por método de emisión ICP) y el 99,3% del selenio usado se recuperó en la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio.

#### Ejemplo 5

40 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio que se ha obtenido en el Ejemplo 4, 850 mg de una solución acuosa de hidroperóxido de *tert*-butilo al 70% en peso y 500 mg de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y la reacción se realizó a una temperatura interna de 80°C durante 3 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de hexano y la mezcla se separó para obtener una fase de hexano y una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se extrajo dos veces con hexano y la fase orgánica obtenida se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno. 45

<Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 10%, formiléster: 76%, carboxiéster: 13%.

50 El contenido de selenio en la fase de hexano era de 12 ppm (medido por método de emisión ICP) y el 99,2% del selenio usado se recuperó en la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio.

## Ejemplo 6

5 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 90 mg de dióxido de selenio, 690 mg de 3-butilpiridina y 881 mg de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una solución homogénea que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución homogénea se cargaron 850 mg de una solución acuosa de hidroperóxido de *terc*-butilo al 70% en peso y 500 mg de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y la reacción se realizó a una temperatura interna de 70°C durante 4 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de hexano y la mezcla se separó para obtener una fase de hexano y una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se extrajo dos veces con hexano y la fase orgánica obtenida se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

15 Formiléster: 79%, carboxiéster: 6%.

La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 5%.

## Ejemplo 7

20 En un matraz de 300 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 1,8 g de dióxido de selenio, 8,3 g de *N*-metilimidazol y 17,6 g de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos para obtener una solución homogénea que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución homogénea se cargaron 4 g de una solución acuosa de hidroperóxido de *terc*-butilo al 70% en peso y 10 g de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y la mezcla resultante se ajustó a una temperatura interna de 50°C. Se añadieron gota a gota 14 g de una solución acuosa de hidroperóxido de *terc*-butilo al 70% en peso a la misma durante 3 horas y después la reacción se realizó a la misma temperatura durante 21 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 100 g de hexano y la mezcla se separó para obtener una fase de hexano y una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se extrajo dos veces con hexano y la fase orgánica obtenida se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

30 Hidroxiéster: 12%, formilo: 67%, carboxiéster: 16%. La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 3%.

## Ejemplo 8

35 De acuerdo con la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 7, se obtuvieron una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno y una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio con la excepción de que se usó la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio obtenida en Ejemplo 7 en lugar de la solución homogénea que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio, y el tiempo de reacción fue de 33 horas.

40 <Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 4%, formiléster: 80%, carboxiéster: 11%. La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 2%.

## Ejemplo 9

45 De acuerdo con la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 7, se obtuvieron una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno y una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio con la excepción de que se usó la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio que se ha obtenido en el Ejemplo 8 en lugar de la solución homogénea que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio, y el tiempo de reacción fue de 33 horas.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

50 Hidroxiéster: 7%, formiléster: 75%, carboxiéster: 13%. La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 2%.

## Ejemplo 10

5 De acuerdo con la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 7, se obtuvieron una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno y una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio con la excepción de que se usó la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio obtenida en Ejemplo 9 en lugar de la solución homogénea que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio, y el tiempo de reacción fue de 33 horas.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 6%, formiléster: 78%, carboxiéster: 11%. La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 1%.

## 10 Ejemplo 11

15 En un matraz de 300 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 1,8 g de dióxido de selenio, 6 g de piridina, 18 g de tetrafluoroborato de *N*-metil-4-butilpiridinio y 10 g de una solución de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos para obtener una solución homogénea de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se cargaron 4 g de una solución acuosa de hidroperóxido de *tert*-butilo al 70% en peso y 10 g de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y la mezcla resultante se ajustó a una temperatura interna de 50°C. Se añadieron gota a gota 14 g de una solución acuosa de hidroperóxido de *tert*-butilo al 70% en peso a la misma durante 3 horas y después la reacción se realizó a la misma temperatura durante 7 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 100 g de hexano y la mezcla se separó para obtener una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase de hexano. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico se extrajo dos veces con hexano y la fase orgánica obtenida se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

25 <Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 26%, formiléster: 64%, carboxiéster: 10%.

## Ejemplo 12

30 De acuerdo con la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 11, se obtuvieron una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno con la excepción de que se usó la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico que se ha obtenido en el Ejemplo 11 en lugar de la solución de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

35 Hidroxiéster: 9%, formiléster: 84%, carboxiéster: 2%. La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 3%.

## Ejemplo 13

40 De acuerdo con la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 11, se obtuvieron una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno con la excepción de que se usó la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico que se ha obtenido en el Ejemplo 12 en lugar de la solución de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 11%, formiléster: 81%, carboxiéster: 8%.

## Ejemplo 14

45 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 25 mg de dióxido de selenio, 160 mg de benzimidazol, 1 g de tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazolio y 210 mg de una solución de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una solución homogénea que contenía una composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se cargaron 2,5 g de una solución acuosa de hidroperóxido de *tert*-butilo al 70% en peso y 1,5 g de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y la reacción se realizó a una temperatura interna de 60°C durante 1 hora y después a una temperatura interna de 80°C durante 2 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de

50

5 reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g y la mezcla se separó para obtener una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase de hexano. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico se extrajo dos veces con hexano y la fase orgánica obtenida se mezcló con la fase de hexano obtenida antes de obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 31%, formiléster: 41%, carboxiéster: 15%. La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 10%.

Ejemplo 15

10 De acuerdo con la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 14, se obtuvo una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno con la excepción de que se va a usaron 85 mg de imidazol en lugar de 160 mg de benzimidazol.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

15 Hidroxiéster: 34%, formiléster: 41%, carboxiéster: 9%. La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 12%.

Ejemplo 16 (no entra dentro del alcance de la presente invención)

20 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 25 mg de dióxido de selenio, 125 mg de benzimidazol, 1 g de tetrafluoroborato de 1-butyl-3-metilimidazolio y 110 mg de ácido nítrico al 65% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener a una solución homogénea de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se cargaron 2,5 g de una solución acuosa de hidroperóxido de *terc*-butilo al 70% en peso y 1,5 g de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y la reacción se realizó a una temperatura interna de 60°C durante 1 hora y además a una temperatura interna de 70°C durante 2 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de hexano y la mezcla se separó para obtener una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase de hexano. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico se extrajo dos veces con hexano y la fase orgánica obtenida se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

30 <Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 25%, formiléster: 33%, carboxiéster: 7%. La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 30%.

Ejemplo 17

35 De acuerdo con la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 16, se obtuvo una fase de hexano que contenía compuestos que contienen oxígeno con la excepción de que usaron 130 mg ácido fosfórico al 85% en peso en lugar de 110 mg ácido nítrico al 65% en peso.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 34%, formiléster: 32%, carboxiéster: 8%. La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 20%.

40 Ejemplo 18

45 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 140 mg de selenita sódica, 300 mg de piridina, 900 mg de tetrafluoroborato de 1-butyl-3-metilimidazolio y 840 mg de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico al 45% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una solución homogénea de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se cargaron 900 mg de una solución acuosa de hidroperóxido de *terc*-butilo al 70% en peso y 500 mg de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y la reacción se realizó a una temperatura interna de 50°C durante 6 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de hexano y la mezcla se separó para obtener una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase de hexano. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico se extrajo dos veces con hexano y la fase orgánica obtenida se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.



<Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 28%, formiléster: 44%, carboxiéster: 15%. La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 10%.

Ejemplo 19

5 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 90 mg de dióxido de selenio, 450 mg de benzimidazol, 900 mg de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol y 440 mg de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una solución homogénea de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se cargaron 850 mg de una solución acuosa de hidroperóxido de *tert*-butilo al 70% en peso y 500 mg de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y la reacción se realizó a una temperatura interna de 60°C durante 2 horas y además a una temperatura interna de 70°C durante 2 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de hexano y la mezcla se separó para obtener una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase de hexano. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico se extrajo dos veces con hexano para obtener 2,1 g de una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase orgánica. La fase orgánica se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

20 <Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 4%, formiléster: 81%, carboxiéster: 6%.

Ejemplo 20

25 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 2,1 g de la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico que se ha obtenido en el Ejemplo 19. Se cargaron 850 mg de una solución acuosa de hidroperóxido de *tert*-butilo al 70% en peso y 500 mg de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo a la misma y la reacción se realizó a una temperatura interna de 60°C durante 2 horas y además a una temperatura interna de 70°C durante 2 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de hexano y la mezcla se separó para obtener una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase de hexano. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico se extrajo dos veces con hexano para obtener 2,1 g de una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase orgánica. La fase orgánica se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

35 <Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 2%, formiléster: 79%, carboxiéster: 7%.

Ejemplo 21

40 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 2,1 g de la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico que se ha obtenido en el Ejemplo 20. Se cargaron 850 mg de una solución acuosa de hidroperóxido de *tert*-butilo al 70% en peso y 500 mg de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo a la misma y la reacción se realizó a una temperatura interna de 60°C durante 2 horas y además a una temperatura interna de 70°C durante 2 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de hexano y la mezcla se separó para obtener una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase de hexano. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico se extrajo dos veces con hexano para obtener 2,2 g de una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase orgánica. La fase orgánica se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

50 <Productos y Rendimientos de los mismos>

Formiléster: 79%, carboxiéster: 8%.

Ejemplo 22

En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 2,1 g de la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico que se

5 ha obtenido en el Ejemplo 21. Se cargaron 850 mg de una solución acuosa de hidroperóxido de *terc*-butilo al 70% en peso y 500 mg de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo a la misma y la reacción se realizó a una temperatura interna de 60°C durante 2 horas y además a una temperatura interna de 70°C durante 2 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de hexano y la mezcla se separó para obtener una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase de hexano. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico se extrajo dos veces con hexano para obtener 2,2 g de una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase orgánica. La fase orgánica se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 3%, formiléster: 80%, carboxiéster: 8%.

#### Ejemplo Comparativo 1

15 De acuerdo con la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 19 con la excepción de que no se usó benzimidazol, no se produjeron hidroxiéster, formiléster y carboxiéster, aunque la materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se hizo desaparecer.

#### Ejemplo 23

20 De acuerdo con la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 19, se obtuvo una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno con la excepción de que se va a usaron 750 mg de 1,10-fenantrolina en lugar de 450 mg de benzimidazol.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 4%, formiléster: 74%, carboxiéster: 1%.

#### Ejemplo 24

25 De acuerdo con la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 19, se obtuvo una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno con la excepción de que se va a usaron 300 mg de piridina en lugar de 450 mg de benzimidazol, y se usaron 900 mg de tetrafluoroborato de *N*-metil-4-butilpiridinio en lugar de 900 mg de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolonio.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 2%, formiléster: 73%, carboxiéster: 16%.

#### 30 Ejemplo 25

35 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 90 mg de dióxido de selenio, 300 mg de piridina, 900 mg de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolío y 500 mg de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una solución homogénea de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución de la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se cargaron 900 mg de una solución acuosa de hidroperóxido de *terc*-butilo al 70% en peso y 500 mg de ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico y la reacción se realizó a una temperatura interna de 50°C durante 6 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de metil *terc*-butil éter y la mezcla se separó para obtener una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase de metil *terc*-butil éter. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico se extrajo dos veces con metil *terc*-butil éter para obtener una fase orgánica y 2,1 g de una fase acuosa que contenía una composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico. La fase orgánica se mezcló con la fase de metil *terc*-butil éter fase que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de metil *terc*-butil éter que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

Ácido hidroxicarboxílico: 32%, ácido formilcarboxílico: 52%, ácido carboxicarboxílico: 3%.

#### Ejemplo 26

50 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 2,1 g de la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico que se ha obtenido en el Ejemplo 25. Se cargaron 900 mg de una solución acuosa de hidroperóxido de *terc*-butilo al 70% en

5 peso y 500 mg de ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico en el mismo y la reacción se realizó a una temperatura interna de 50°C durante 6 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de metil *terc*-butil éter y la mezcla se separó para obtener una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico, y una fase de metil *terc*-butil éter. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico se extrajo dos veces con metil *terc*-butil éter para obtener una fase orgánica y 2,2 g de una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y el líquido iónico. La fase orgánica se mezcló con la fase de metil *terc*-butil éter que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de *terc*-butil éter fase que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

10 <Productos y Rendimientos de los mismos>

Ácido hidroxicarboxílico: 8%, ácido formilcarboxílico: 71%, ácido carboxicarboxílico: 2%.

Ejemplo 27

15 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 28 mg de dióxido de selenio, 100 mg de piridina y 210 mg de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una solución homogénea que contenía una composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución homogénea se cargaron 3,2 g de una solución acuosa de hidroperóxido de *terc*-butilo al 70% en peso, 1,82 g de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y 10 g de *terc*-butanol y la reacción se realizó a una temperatura interna de 60°C durante 8 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de hexano y 10 g de agua y la mezcla se separó para obtener una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y una fase de hexano. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se extrajo dos veces con hexano y la fase orgánica obtenida se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

25 <Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 33%, formiléster: 25%, carboxiéster: 5%.

La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 37%.

Ejemplo 28

30 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 20 mg de dióxido de selenio, 183 mg de piridina y 306 mg de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una solución homogénea que contenía una composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución homogénea se cargaron 1,96 g de acetato de geranilo, 35 g de diclorometano y 4,2 g de una solución acuosa de hidroperóxido de *terc*-butilo al 70% en peso y la reacción se realizó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de que se completara la reacción, a la mezcla de reacción se le añadieron 10 g de hexano y la mezcla se separó para obtener una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

35 <Productos y Rendimientos de los mismos>

E,E-2,6-dimetil-8-acetoxi-2,6-octadien-1-ol: 15%, E,E-2-formil-8-acetoxi-6-metil-2,6-octadieno: 57%.

40 La materia prima, acetato de geranilo, se recuperó en un 1%.

Ejemplo 29

45 En un matraz de 50 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 570 mg de dióxido de selenio, 2,6 g de *N*-metilimidazol y 5,6 g de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una solución homogénea que contenía una composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución homogénea se cargaron 8,6 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30% en peso y 5 g de ciclohexanona y la reacción se realizó a una temperatura interna de 60°C durante 1 hora. Después de que se completara la reacción, a la mezcla de reacción se le añadieron 10 g de acetato de etilo para separar una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y una fase de acetato de etilo fase que contenía los compuestos que contienen oxígeno. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se extrajo dos veces con acetato de etilo para obtener una fase orgánica y una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. La fase orgánica obtenida se mezcló con la fase de acetato de etilo que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de acetato de etilo fase que contenía ácido ciclopentanocarboxílico. Rendimiento: 62%.

50

## Ejemplo 30

5 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron la fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio que se ha obtenido en el Ejemplo 29, 8,6 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 30% en peso y 5 g de ciclohexanona y la reacción se realizó a una temperatura interna de 60°C durante 3 horas. Después de que se completara la reacción, se realizó una manipulación posterior de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 29, y una fase que contenía ácido ciclopentanocarboxílico. Rendimiento: 54%. La materia prima, ciclohexanona, se recuperó en un 15%.

## Ejemplo 31

10 En un matraz de 50 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 110 mg de dióxido de selenio, 500 mg de *N*-metilimidazol y 1,06 g de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico al 42% en peso y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una solución homogénea que contenía una composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. En la solución homogénea se cargaron 1,13 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30% en peso y 1,12 g de 1,4-ciclohexanodiona y la reacción se realizó a una temperatura interna de 60°C durante 1 hora. Después de que se completara la reacción, a la mezcla de 15 se le añadieron 10 g de acetato de etilo para separar una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio y una fase de acetato de etilo que contenía los compuestos que contienen oxígeno. La fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio se extrajo dos veces con acetato de etilo para obtener una fase orgánica y una fase acuosa que contenía la composición del catalizador de oxidación que contiene selenio. La fase orgánica obtenida se mezcló con la fase de acetato de etilo que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de acetato de etilo que contenía ácido 3-oxociclopentanocarboxílico. Rendimiento: 44%.

## Ejemplo 32

25 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 50 mg de dióxido de selenio, 1000 mg de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolionio, 120 mg de benzimidazol y 161 mg de ácido benenosulfónico monohidrato y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una solución homogénea que contenía un compuesto de selenio. En la solución homogénea se cargaron 2,5 g de una solución acuosa de hidroperóxido de *tert*-butilo al 70% en peso y 1,5 g de 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y la reacción se realizó a una temperatura interna de 60°C durante 6 horas. Después de que se completara la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a la misma se le añadieron 10 g de hexano para separar una fase acuosa que contenía el compuesto de selenio y el líquido iónico, y una fase de hexano. La fase acuosa que contenía el compuesto de selenio y el líquido iónico se extrajo dos veces con hexano y la fase orgánica obtenida se mezcló con la fase de hexano que se ha obtenido anteriormente para obtener una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

35 Hidroxiéster: 27%, formiléster: 44%, carboxiéster: 9%.

La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 3%.

## Ejemplo Comparativo 2

40 De acuerdo con la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 32, se obtuvo una fase de hexano que contenía los compuestos que contienen oxígeno con la excepción de que no se usaron 161 mg de ácido benenosulfónico monohidrato.

<Productos y Rendimientos de los mismos>

Hidroxiéster: 27%, formiléster: 17%, carboxiéster: 4%.

La materia prima, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, se recuperó en un 50%.

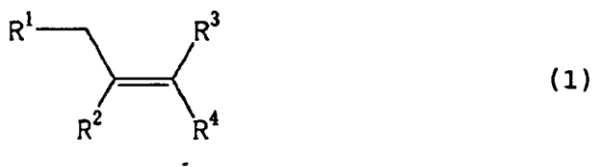
## Aplicabilidad Industrial

45 De acuerdo con la presente invención, pueden producirse derivados de ácido crisantémico que son importantes como partes de ácido de agentes domésticos para la prevención de epidemias e insecticidas, intermedios en la síntesis de productos naturales y similares.

## REIVINDICACIONES

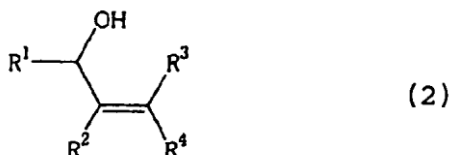
1. Una composición del catalizador de oxidación que comprende una mezcla de un compuesto de selenio, un compuesto aromático que contiene nitrógeno y un ácido, en la que
- 5 el compuesto de selenio es dióxido de selenio o una selenita de metal alcalino,
- el compuesto aromático que contiene nitrógeno es piridina, 2-metilpiridina, 3-butilpiridina, colidina, quinolina, 1,10-fenantrolina, imidazol, *N*-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol o benzimidazol, y
- el ácido es ácido tetrafluorobórico, ácido fosfórico o ácido bencenosulfónico.
2. La composición del catalizador de oxidación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
- 10 la cantidad del compuesto aromático que contiene nitrógeno que se va a usar es de 0,5 a 10 moles en relación a 1 mol del compuesto de selenio, y
- la cantidad del ácido que se va a usar es de 0,5 a 2 moles en relación a 1 mol del compuesto aromático que contiene nitrógeno.
3. Una solución acuosa de catalizador de oxidación que comprende una mezcla de un compuesto de selenio, un compuesto aromático que contiene nitrógeno, un ácido y agua, en la que
- 15 el compuesto de selenio es dióxido de selenio o una selenita de metal alcalino,
- el compuesto aromático que contiene nitrógeno es piridina, 2-metilpiridina, 3-butilpiridina, colidina, quinolina, 1,10-fenantrolina, imidazol, *N*-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol o benzimidazol, y
- el ácido es ácido tetrafluorobórico, ácido fosfórico o ácido bencenosulfónico.
4. Una solución de la composición del catalizador de oxidación que comprende una mezcla de compuesto de selenio, un compuesto aromático que contiene nitrógeno, un ácido y un líquido iónico, en la que
- 20 el compuesto de selenio es dióxido de selenio o una selenita de metal alcalino,
- el compuesto aromático que contiene nitrógeno es piridina, 2-metilpiridina, 3-butilpiridina, colidina, quinolina, 1,10-fenantrolina, imidazol, *N*-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol o benzimidazol, y
- el ácido es ácido tetrafluorobórico, ácido fosfórico o ácido bencenosulfónico.
5. La solución de la composición del catalizador de oxidación de acuerdo con la reivindicación 4, en la que
- 25 el líquido iónico es una sal que consiste en un catión y un ión orgánico, que tiene un punto de fusión de 100°C o inferior y que es estable para mantener el estado líquido hasta 300°C.
6. La solución de la composición del catalizador de oxidación de acuerdo con la reivindicación 5, en la que
- 30 el catión orgánico es un catión de imidazolio sustituido, un catión de piridinio sustituido con alquilo, un catión de amonio cuaternario, un catión de fosfonio cuaternario o un catión de sulfonio terciario y la especie de anión es un anión de tetrafluoroborato, un anión de halógeno, un anión de hexafluorofosfato, un anión de bis(perfluoroalcanosulfonil)amida, un anión de alquilcarboxilato o un anión alcanosulfonato.
7. Un método para producir un compuesto que contiene oxígeno que comprende hacer reaccionar un compuesto orgánico con un agente de oxidación en presencia de una composición del catalizador de oxidación que comprende una
- 35 mezcla de un compuesto de selenio, un compuesto aromático que contiene nitrógeno y un ácido, en el que
- el compuesto de selenio es dióxido de selenio o una selenita de metal alcalino,
- el compuesto aromático que contiene nitrógeno es piridina, 2-metilpiridina, 3-butilpiridina, colidina, quinolina, 1,10-fenantrolina, imidazol, *N*-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol o benzimidazol,
- el ácido es ácido tetrafluorobórico, ácido fosfórico o ácido bencenosulfónico,
- 40 el compuesto orgánico es un compuesto de olefina que tiene dos o más átomos de hidrógeno en el átomo de carbono en la posición  $\alpha$  de un doble enlace carbono-carbono,
- el agente de oxidación es un compuesto orgánico de hidroperóxido, y
- el compuesto que contiene oxígeno es al menos uno seleccionado entre un compuesto de  $\alpha$ -hidroxiolefina y un compuesto de  $\alpha$ -oxoolefina.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la reacción se realiza en presencia de un líquido iónico.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el líquido iónico es una sal que consiste en un catión y un ión orgánico, que tiene un punto de fusión de 100°C o inferior y que es estable para mantener el estado líquido hasta 300°C.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el catión orgánico es un catión de imidazolio sustituido, un catión de piridinio sustituido con alquilo, un catión de amonio cuaternario, un catión de fosfonio cuaternario o un catión de sulfonio terciario y la especie de anión es un anión de tetrafluoroborato, un anión de halógeno, un anión de hexafluorofosfato, un anión de bis(perfluoroalcanosulfonil)amida, un anión de alquilcarboxilato o un anión de alcanosulfonato.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que la composición del catalizador de oxidación se recupera después de que se complete la reacción y la composición del catalizador de oxidación recuperada se usa de nuevo.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el compuesto de olefina que tiene dos o más átomos de hidrógeno en el átomo de carbono en la posición  $\alpha$  de un doble enlace carbono-carbono es un compuesto de olefina representado por la fórmula (1):

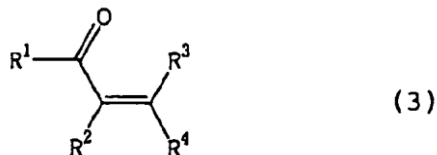


- en la que R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno; un grupo alquilo C1-C20 que está opcionalmente sustituido con un átomo o átomos de halógeno, un grupo o grupos de alcoxi C1-C20, un grupo o grupos de acilo C2-C10, un grupo o grupos de ariloxi C6-C10, un grupo o grupos de aralquilo C7-C12, un grupo o grupos de alcoxicarbonilo C2-C10, un grupo o grupos de ariloxicarbonilo C7-C12 o un grupo carboxilo o grupos; un grupo arilo C6-C10 que está opcionalmente sustituido con un átomo o átomos de halógeno, un grupo o grupos alcoxi C1-C20 o un grupo o grupos de ariloxi C6-C10; o un grupo aralquilo C7-C12 que está opcionalmente sustituido con un átomo o átomos de halógeno, un grupo o grupos de alcoxi C1-C20, o un grupo o grupos de ariloxi C6-C10, y en el presente documento, el grupo alcoxi C1-C20, grupo acilo C2-C10, grupo ariloxi C6-C10, grupo aralquilo C7-C12, grupo alcoxicarbonilo C2-C10 y grupo ariloxicarbonilo C7-C12 que se han mencionado anteriormente pueden estar sustituidos con un átomo o átomos de halógeno, un grupo o grupos de alcoxi C1-C20, o un grupo o grupos de ariloxi C6-C10, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son iguales o diferentes y representan independientemente un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un grupo alquilo C1-C20 que está opcionalmente sustituido con un átomo o átomos de halógeno, un grupo o grupos de alcoxi C1-C20, un grupo o grupos de ariloxi C6-C10, un grupo o grupos de aralquilo C7-C12, un grupo o grupos de alcoxicarbonilo C2-C10, un grupo o grupos de ariloxicarbonilo C7-C12, o un grupo o grupos carboxilo; un grupo alcoxi C1-C20; un grupo alqueno C2-C12 que está opcionalmente sustituido con un átomo o átomos de halógeno, un grupo o grupos de alcoxi C1-C20, un grupo o grupos de acilo C2-C10, un grupo o grupos de ariloxi C6-C10, un grupo o grupos de aralquilo C7-C12, un grupo o grupos de alcoxicarbonilo C2-C10, un grupo o grupos de ariloxicarbonilo C7-C12, o un grupo o grupos carboxilo; un grupo arilo C6-C10; un grupo ariloxi C6-C10; un grupo aralquilo C7-C12; un grupo aralquilo C7-C12; un grupo acilo C2-C10; un grupo alcoxicarbonilo C2-C10; un grupo ariloxicarbonilo C7-C12; un grupo aralquilocarbonilo C8-C12; o un grupo carboxilo, y en el presente documento, el grupo alcoxi C1-C20, grupo acilo C2-C10, grupo arilo C6-C10, grupo ariloxi C6-C10, grupo aralquilo C7-C12, grupo aralquilo C7-C12, grupo alcoxicarbonilo C2-C10, grupo ariloxicarbonilo C7-C12 y grupo aralquilocarbonilo C8-C12 que se han mencionado anteriormente pueden estar sustituidos con un átomo o átomos de halógeno, un grupo o grupos de alcoxi C1-C20, o un grupo o grupos de ariloxi C6-C10, y al menos un par seleccionado entre R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden unirse para formar un anillo,

el compuesto de  $\alpha$ -hidroxiolefina es un compuesto de alcohol representado por la fórmula (2):



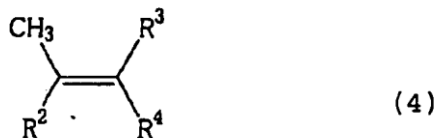
en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son los mismos que se han descrito anteriormente, y el compuesto de  $\alpha$ -oxoolefina es un compuesto de cetona representado por la fórmula (3):



5 en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son los mismos que se han descrito anteriormente.

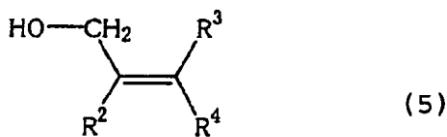
13. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que

el compuesto de olefina que tiene dos o más átomos de hidrógeno en el átomo de carbono en la posición  $\alpha$  de un doble enlace carbono-carbono es un compuesto de olefina representado por la fórmula (4):



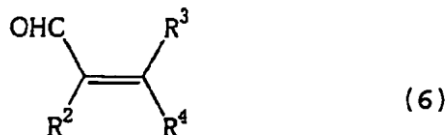
10 en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  respectivamente representan lo mismo que se ha descrito anteriormente, y en el presente documento,  $R^2$  y  $R^4$  o  $R^3$  y  $R^4$  pueden unirse para formar un anillo,

el compuesto de  $\alpha$ -hidroxiolefina es un compuesto de alcohol representado por la fórmula (5):

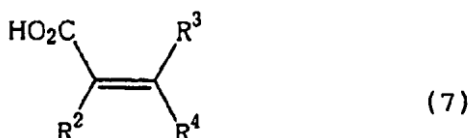


en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales a como se han descrito anteriormente,

15 el compuesto de  $\alpha$ -oxoolefina es al menos uno seleccionado entre un compuesto de aldehído representado por la fórmula (6):



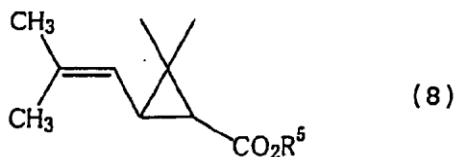
en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales a como se han descrito anteriormente, y un compuesto de ácido carboxílico representado por la fórmula (7):



en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales a como se han descrito anteriormente.

14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que

el compuesto de olefina representado por la fórmula (4) es un compuesto de ácido crisantémico representado por la fórmula (8):

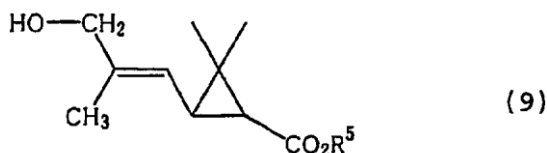


5

10

en la que  $R^5$  representa un grupo alquilo C1-C20 que está opcionalmente sustituido con un átomo o átomos de halógeno, un grupo o grupos de alcoxi C1-C20, un grupo o grupos de acilo C2-C10, un grupo o grupos de ariloxi C6-C10, un grupo o grupos de aralquiloxi C7-C12, un grupo o grupos de alcoxicarbonilo C2-C10, un grupo o grupos de ariloxicarbonilo C7-C12, o un grupo o grupos de carboxilo; un grupo arilo C6-C10; un grupo aralquilo C7-C12 o un átomo de hidrógeno, y en el presente documento, el grupo alcoxi C1-C20, grupo ariloxi C6-C10, grupo aralquiloxi C7-C12, grupo alcoxicarbonilo C2-C10, grupo ariloxicarbonilo C7-C12 y grupo aralquilo C7-C12 que se ha mencionado anteriormente puede estar sustituido con un átomo o átomos de halógeno, un grupo o grupos de alcoxi C1-C20, o un grupo o grupos de ariloxi C6-C10,

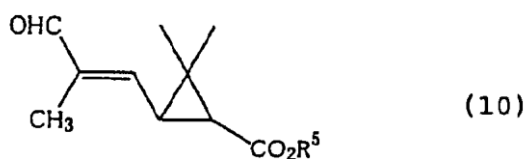
el compuesto de alcohol representado por la fórmula (5) es un compuesto de alcohol representado por la fórmula (9):



15

en la que  $R^5$  es igual a como se ha descrito anteriormente,

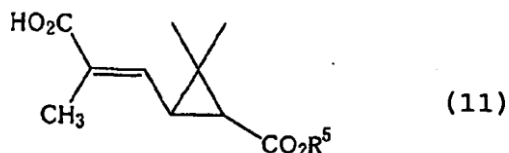
el compuesto de aldehído representado por la fórmula (6) es un compuesto de aldehído representado por la fórmula (10):



20

en la que  $R^5$  es igual a como se ha descrito anteriormente, y

el compuesto de ácido carboxílico representado por la fórmula (7) es un compuesto de ácido carboxílico representado por la fórmula (11):



en la que  $R^5$  es igual a como se ha descrito anteriormente.

25

15. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que

la cantidad del compuesto orgánico de hidroperóxido que se va a usar es de 2 a 3,5 moles en relación a 1 mol del compuesto de olefina representado por la fórmula (4), y

un componente principal es el compuesto de aldehído representado por la fórmula (6).

16. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que



la cantidad del compuesto orgánico de hidroperóxido que se va a usar es de 2 a 3,5 moles en relación a 1 mol del compuesto de ácido crisantémico representado por la fórmula (8), y

un componente principal es el compuesto de aldehído representado por la fórmula (10).

5 17. Un método para producir un compuesto que contiene oxígeno que comprende hacer reaccionar un compuesto orgánico con un agente de oxidación en presencia de una composición del catalizador de oxidación que comprende una mezcla de un compuesto de selenio, un compuesto aromático que contiene nitrógeno y un ácido, en el que

el compuesto de selenio es dióxido de selenio o una selenita de metal alcalino,

el compuesto aromático que contiene nitrógeno es piridina, 2-metilpiridina, 3-butilpiridina, colidina, quinolina, 1,10-fenantrolina, imidazol, *N*-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol o benzimidazol,

10 el ácido es ácido tetrafluorobórico, ácido fosfórico o ácido bencenosulfónico,

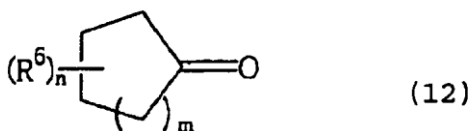
el compuesto orgánico es un compuesto de cicloalcanona,

el agente de oxidación es peróxido de hidrógeno, y

el compuesto que contiene oxígeno es ácido cicloalcanocarboxílico.

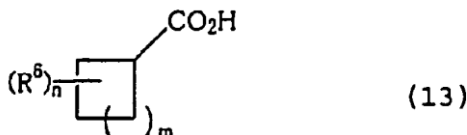
18. El método de acuerdo con la reivindicación 17, en el que

15 el compuesto de cicloalcanona es un compuesto de cicloalcanona representado por la fórmula (12):



20 en la que  $R^6$  representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un grupo alquilo C1-C20; un grupo arilo C6-C10; un grupo aralquilo C7-C12; o un grupo alcoxi C1-C20, y en el presente documento, el grupo alquilo C1-C20, grupo arilo C6-C10, grupo aralquilo C7-C12 y grupo alcoxi C1-C20 que se ha mencionado anteriormente puede estar sustituido con un átomo o átomos de halógeno, o un grupo o grupos de alcoxi C1-C20,  $m$  representa un número entero de 0 a 8,  $n$  representa un número entero de 0 a 11 que satisface  $n \leq m + 3$ , y en el presente documento, cuando  $n$  es más de 2, los  $R^6$  pueden ser iguales o diferentes, y cualquiera de los dos  $R^6$  puede unirse para formar un anillo, y

el compuesto de ácido cicloalcanocarboxílico es un compuesto de ácido cicloalcanocarboxílico representado por la fórmula (13):



25 en la que  $R^6$ ,  $m$  y  $n$  son iguales a como se han descrito anteriormente.