

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 027**

51 Int. Cl.:
C07C 29/17 (2006.01)
C07C 33/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08737691 .9**
96 Fecha de presentación: **02.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2144862**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2010**

54 Título: **1,4-HIDROGENACIÓN DE SORBOL CON COMPLEJOS DE RU.**

30 Prioridad:
03.04.2007 EP 07105557

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.02.2012

73 Titular/es:
**INNOVAROMA SA
ROUTE DES JEUNES 1
1227 ACACIAS/GENEVA, CH**

72 Inventor/es:
**DUPAU, Philippe y
BONOMO, Lucia**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 374 027 T3

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

DESCRIPCIÓN

1,4-hidrogenación de sorbol con complejos de Ru

Campo técnico

5 La presente invención se relaciona con el campo de la hidrogenación catalítica y, más particularmente, con el uso de complejos de Ru específicos con derivados de ciclopentadienilo, como uno de los ligandos, en los procedimientos de 1,4-hidrogenación para la reducción de sorbol en el Z-alqueno correspondiente como producto principal.

Técnica anterior

10 La 1,4-hidrogenación selectiva de dienos conjugados, en general, en su Z-alqueno es una reacción muy interesante en la química orgánica, dado que hace accesible un número de compuestos que se obtienen, en general, con una selectividad deficiente.

Uno de los elementos obligatorios y caracterizantes de tales procedimientos es el catalizador o el sistema catalítico. El desarrollo de catalizadores útiles o sistemas catalíticos para la 1,4-hidrogenación de sorbol en el Z-alqueno correspondiente es aún una tarea importante, difícil e impredecible en la química. La industria química está siempre deseosa de una mayor selectividad, así como de mantener una alta conversión o rendimiento.

15 De la técnica anterior es conocido que el ácido sórbico puede hidrogenarse en el Z-alqueno correspondiente en presencia de complejos de [(Cp*)RuCO(fosfina)](anión) o [(Cp*)RuCO(ácido sórbico)](anión), (Cp* representa un C₅Me₅ o un ligando de pentametil-ciclopentadienilo; ver Driessen et al., en Chem. Commun., 2000, 217 o en J. Organomet. Chem. 1998, 141), sin embargo, los rendimientos (conversiones x selectividad) son muy bajos.

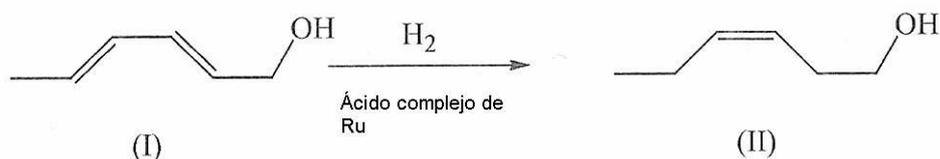
20 Además, en EP 1394170, se reporta la hidrogenación cisoide de ácido sórbico y sorbol usando como sistemas catalíticos el complejo [(Dienil)Ru(dieno acrílico)](anión) (en particular [(Cp*)Ru(ácido sórbico)](anión) o [(Cp*)Ru(sorbol)](anión)). En este documento se reporta expresamente que el uso de dieno cíclico, en lugar de dieno acíclico, es altamente perjudicial para el rendimiento global. Las únicas condiciones exhibidas que proporcionan buenos rendimientos requieren nitrometano como solvente, siendo éste último relativamente tóxico y peligroso para las aplicaciones industriales. Por último, la Tabla 4 de tal documento muestra que la adición de un ácido de Lewis es altamente perjudicial para los rendimientos.

25 Por lo tanto, hay una necesidad de procedimientos usando sistemas catalíticos alternativos, proporcionando posiblemente estos sistemas una alta selectividad y/o conversiones.

Descripción de la invención

30 Para superar los problemas mencionados anteriormente, la presente invención se relaciona con procedimientos para la reducción catalítica por 1,4-hidrogenación, usando H₂ molecular, de sorbol (I) en el Z-alqueno correspondiente (II) (es decir, Z-hex-3-en-ol) caracterizado porque tal procedimiento se lleva a cabo en presencia de por lo menos un aditivo ácido del tipo especificado a continuación, siendo el catalizador o pre-catalizador un complejo de rutenio que comprende como ligando un derivado de ciclopentadienilo.

El procedimiento de la invención se muestra en el Esquema 1:

Esquema 1

en donde el compuesto (II) está en una configuración Z.

Una realización particular de la invención es un procedimiento para la reducción catalítica por 1,4-hidrogenación, usando H₂ molecular, de sorbol de la fórmula:



40

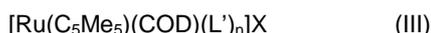
en el Z-alqueno correspondiente de la fórmula:



en donde el isómero de la configuración Z es predominante;

siendo tal procedimiento caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de:

- 5 - por lo menos un catalizador o pre-catalizador de rutenio de la fórmula



en donde C_5Me_5 representa pentametil-ciclopentadienilo, COD un ligando de ciclooctadieno y X representa un anión no coordinado, n representa 2, 1 ó 0 y L' representa un solvente; y

- 10 - por lo menos un aditivo ácido del tipo descrito a continuación, de preferencia en una cantidad total de 0,1, o incluso 0,2, a 100 equivalentes molares, con relación al compuesto (III).

Con respecto al compuesto (II), dado que es una olefina, puede obtenerse en la forma de una mezcla de dos isómeros, es decir, uno que tiene una configuración Z (Z-alqueno (II)) o uno que tiene una configuración E (E-alqueno (II')):



- 15 Se entiende que de acuerdo con la invención, el alqueno obtenido está en la forma de una mezcla de Z-alqueno y E-alqueno, en donde la relación Z-alqueno/E-alqueno (Z/E) es mayor de 1. De acuerdo con una realización particular, esta relación es mayor de 10 o incluso mayor de 20. En otra realización particular, la relación Z/E puede ser mayor de 30 o incluso mayor de 35, y en algunos casos puede obtenerse una relación mayor de 45 o más. En cualquier caso la presencia del aditivo ácido en el intervalo de concentración prescrito permite mejorar tal relación.

- 20 El sustrato (I), debido al hecho de que es un dieno, puede estar en la forma de una mezcla de sus tres isómeros de configuración, es decir, los isómeros (Z,Z), (E,Z) y (E,E). De acuerdo con una realización particular de la invención, este sustrato puede estar esencialmente en la forma de su isómero (Z,Z) (por ejemplo, que comprende por lo menos 99% p/p del isómero (Z,Z)).

- 25 El procedimiento de la invención se caracteriza por el uso, como catalizador o pre-catalizador (referido a continuación como complejos a menos que se especifique lo contrario), de un tipo específico de complejo de rutenio como $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{COD})(\text{L}')_n]\text{X}$, como se definió anteriormente.

De acuerdo con una realización particular de la invención, L' puede ser cetonas o ésteres acíclicos o cíclicos no aromáticos, tales como acetona o acetato de metilo. La cetona puede coordinarse en su forma enólica.

- 30 El ligando COD puede ser cualquier isómero de ciclooctadieno, es decir, cicloocta-1,5-dieno (1,5-COD), cicloocta-1,4-dieno (1,4-COD), cicloocta-1,3-dieno (1,3-COD).

Los ejemplos particulares del anión no coordinado X son ClO_4^- , R^1SO_3^- , en donde R^1 es un átomo de cloro o flúor, o un grupo fluoroalquilo o fluoroarilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, BF_4^- , PF_6^- , SbCl_6^- , SbF_6^- o BR_4^{2-} , en donde R^2 es un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno a cinco grupos, tales como átomos de halógeno o grupos metilo o CF_3 .

- 35 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el anión es BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$, BPh_4^- , CF_3SO_3^- o incluso $\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_4^-$, aún más preferentemente BF_4^- .

Como ejemplos del complejo (III) se puede citar lo siguiente: $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$.

De una manera general, los complejos de la fórmula (III) pueden prepararse y aislarse antes de su uso en el procedimiento de acuerdo con los procedimientos generales descritos en la literatura (por ejemplo, ver F. Bouachir et al., *Organometallics*, 1991, página 455).

- 40 También se entiende que el complejo de la fórmula (III) también puede obtenerse *in situ* de los complejos que tienen una fórmula similar y son catiónicos o aniónicos de acuerdo con el conocimiento estándar de una persona

experimentada en la técnica. Por ejemplo, la reacción puede correrse usando $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{COD})\text{Y}]$ (siendo Y F, Cl, Br o I y el procedimiento para la preparación que se ha descrito por P.J. Fagan et al., en *Organometallics*, 1990, 9, p. 1843-1852) como precursores en presencia del sustrato y sales de plata o talio).

5 Para llevar a cabo los procedimientos de la invención también se requiere usar por lo menos un aditivo ácido. Por "aditivo ácido" se entiende un compuesto capaz de proporcionar por lo menos un protón al ciclo catalítico. Tal aditivo ácido es de preferencia un ácido orgánico o inorgánico que tiene una pKa comprendida entre 0.8 y 7, pero en el caso de los fenoles o derivados de boro, tal pKa puede oscilar hasta 10.

Además, tal aditivo ácido puede seleccionarse del grupo que consiste de:

- 10
- un compuesto de la fórmula $\text{R}^3_{(3-x)}\text{MO}(\text{OH})_x$, en donde R^3 es un grupo R^4 o R^4O , en donde R^4 es un grupo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, M es P o As y x es 1 ó 2; y
 - un derivado de boro de la fórmula $\text{R}^3\text{B}(\text{OH})_2$, en donde R^3 es como se definió anteriormente; y
 - fenol o un fenol sustituido por hasta tres grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi o carboxílico, grupos nitro o átomos de halógeno; y
 - un ácido no amino mono-carboxílico $\text{C}_1\text{-C}_{12}$; y
- 15
- un di-ácido $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ y el ácido tetrónico.

Por "ácido no amino mono-carboxílico" se entiende en la presente un ácido mono-carboxílico que no está sustituido por un grupo amino primario, secundario o terciario o derivados de nitrógeno heteroaromáticos.

De acuerdo con una realización particular, los ácidos $\text{R}^3_{(3-x)}\text{MO}(\text{OH})_x$ pueden ser un derivado en donde R^3 es un grupo alquilo o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_8$ o un grupo fenilo o fenoxilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ opcionalmente sustituido, M es P o As y x es 1 ó 2.

20 De manera similar, los ácidos $\text{R}^3\text{B}(\text{OH})_2$ pueden ser aquellos en donde R^3 es un grupo alquilo o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_8$ o un grupo fenilo o fenoxilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ opcionalmente sustituido.

De acuerdo con otra realización de la invención, el ácido puede ser el fenol o un fenol sustituido por un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi o carboxílico, un grupo nitro o un átomo de halógeno.

25 Además, de acuerdo con otra realización particular de la invención, el aditivo ácido puede ser un ácido mono-carboxílico de la fórmula R^5COOH , en donde R^5 representa un grupo de hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ o un grupo de hidrocarburo halogenado o per-halogenado $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, opcionalmente sustituido por un grupo alcohol o uno o dos grupos éter o éster. De acuerdo con una realización adicional, el ácido carboxílico se selecciona ventajosamente del grupo que consiste de:

- 30
- un ácido carboxílico de la fórmula R^5COOH , en donde R^5 representa un grupo de hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_8$ halogenado o per-halogenado;
 - un grupo $\text{R}^6\text{CH}(\text{OR}^6)$, siendo R^6 un átomo de hidrógeno o un grupo de hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_6$;
 - un grupo de hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, opcionalmente sustituido por uno o dos grupos éter o éster, siendo el sustituyente opcional por uno o dos o tres grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi o carboxílico, o grupos nitro o átomos de halógeno.

35 Se pueden citar, como ejemplos no limitantes, del aditivo ácido los siguientes: $(\text{BuO})_2\text{PO}(\text{OH})$, $(^t\text{BuO})_2\text{PO}(\text{OH})$, $(\text{PhO})_2\text{PO}(\text{OH})$, $(\text{PhCH}_2\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$, $^t\text{BuPO}(\text{OH})_2$, $\text{Ph}_2\text{PO}(\text{OH})$, $\text{PhPO}(\text{OH})_2$, $\text{PhAsO}(\text{OH})_2$, $(\text{Me})_2\text{AsO}(\text{OH})$, CF_3COOH , HCF_2COOH , ácido maleico o fumárico, ácido glicólico, ácido pirúvico, ácido sórbico, acético u oleico, ácido tetrónico, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{B}(\text{OH})_2$, $\text{PhB}(\text{OH})_2$, p-OMe-benzoico, ácido benzoico o p-(COOMe)-benzoico, fenol, 3,5-dimetoxi-fenol o 2-metoxi-fenol. Por supuesto, pueden usarse otros aditivos ácidos que corresponden a la descripción anterior.

40

De acuerdo con otra realización de la invención, tal aditivo ácido puede seleccionarse del grupo que consiste de:

- un compuesto de la fórmula $\text{R}^3_2\text{MO}(\text{OH})$ O $\text{R}^3\text{MO}(\text{OH})_2$, en donde R^3 es un grupo alquilo o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$ o un grupo fenilo o fenoxilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ y M es P o As; y
- ácido maleico o glicólico y un ácido mono-carboxílico $\text{C}_1\text{-C}_{17}$ halogenado o per-halogenado.

45 Como se mencionó previamente, los procedimientos de la invención consisten en la hidrogenación de un sustrato usando un complejo de rutenio y un aditivo ácido. Un procedimiento típico implica la mezcla del sustrato con el complejo de rutenio, por lo menos un aditivo ácido y opcionalmente un solvente, y después tratar tal mezcla con hidrógeno molecular a una presión y temperatura elegidas.

Los complejos de la invención, un parámetro esencial del procedimiento, pueden adicionarse al medio de reacción

en un gran intervalo de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, se pueden citar como valores de concentración del complejo los que oscilan de 0.01% en mol a 5% en mol, siendo el porcentaje molar con relación a la cantidad de sustrato. De preferencia, la concentración de complejo estará comprendida entre 0.03% en mol a 2% en mol. No es necesario decir que la concentración óptima del complejo dependerá, como la persona experimentada en la técnica sabe, de la naturaleza de éste último, de la naturaleza del sustrato, de la naturaleza del solvente y de la presión de H₂ usada durante el procedimiento, así como del tiempo de reacción deseado.

Las cantidades útiles del aditivo ácido, adicionado a la mezcla de reacción, pueden estar comprendidas en un intervalo relativamente grande. Además de lo citado anteriormente, se pueden citar, como ejemplos no limitantes, las cantidades totales que oscilan entre 0.5 a 50 equivalentes molares, con relación al complejo, de preferencia 0.8 a 20, y aún más preferentemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 equivalentes molares.

La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un solvente. Cuando se requiere un solvente o se usa por razones prácticas, entonces puede usarse cualquier solvente actual en las reacciones de hidrogenación para los propósitos de la invención. Los ejemplos no limitantes incluyen solventes no aromáticos, tales como cetonas no aromáticas C₁-C₁₂, ésteres, éteres de alcanos, alcanos clorados y alcoholes o mezclas de los mismos. De acuerdo con una realización de la invención, el solvente se selecciona ventajosamente entre las alquilcetonas C₁-C₁₂, ésteres, éteres o alcanos clorados y mezclas de los mismos. En particular, y como ejemplos no limitantes, se pueden citar los siguientes: acetona etilo, MTBE, THF, acetato de isopropanol, Et₂O, diclorometano, 1,2-dicloroetano, EtOH, MeOH, pentano, hexano. La elección del solvente puede hacerse como una función de la naturaleza del complejo y la persona experimentada en la técnica es muy capaz de seleccionar el solvente más conveniente en cada caso para optimizar la reacción de hidrogenación.

En el procedimiento de hidrogenación de la invención, la reacción puede llevarse a cabo a una presión de H₂ comprendida entre 10⁵ Pa y 80x10⁵ Pa (1 a 80 bar) o incluso más si se desea. Nuevamente, una persona experimentada en la técnica es muy capaz de ajustar la presión como una función de la carga de catalizador y de la dilución del sustrato en el solvente. Como ejemplos, se pueden citar presiones típicas de 1 a 30x10⁵ Pa (1 a 30 bar).

La temperatura a la cual la hidrogenación puede llevarse a cabo está comprendida entre 0°C y 120°C, más preferentemente en el intervalo de entre 40°C y 100 °C. Por supuesto, una persona experimentada en la técnica también es capaz de seleccionar la temperatura preferida como una función del punto de fusión y ebullición de los productos iniciadores y finales, así como del tiempo de reacción o conversión deseado.

EJEMPLOS

La invención se describirá ahora en mayor detalle por medio de los ejemplos no limitantes, en donde las temperaturas se indican en grados centígrados y las abreviaciones tienen el significado usual en la técnica.

Todos los procedimientos descritos posteriormente se han llevado a cabo bajo una atmósfera inerte a menos que se establezca lo contrario. Las hidrogenaciones se llevaron a cabo en tubos de vidrio abiertos colocados dentro de una autoclave de acero inoxidable. Se usó H₂ gaseoso (99.99990%) como se recibió. Todos los sustratos y solventes se destilaron de los agentes de secado apropiados bajo Ar. Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Bruker AM-400 (¹H a 400.1 MHz, ¹³C a 100.6 MHz) y se midieron normalmente a 300 K, en CDCl₃ a menos que se indique lo contrario. Los cambios químicos se listan en ppm.

EJEMPLO 1

Procedimientos de hidrogenación de acuerdo con la invención

Procedimiento de reacción de hidrogenación típica

El solvente 2,4-hexandiol, [Ru(C₅Me₅)(COD)]X y el aditivo ácido de acuerdo con la invención se cargaron juntos bajo una atmósfera inerte en una autoclave y la mezcla se purgó a temperatura ambiente con nitrógeno (2 bar, 3 veces) y después hidrógeno (2 bar, 3 veces) bajo agitación. La autoclave después se presurizó a la presión de hidrógeno deseada y se calentó a la temperatura deseada. La reacción se siguió por monitoreo de absorción de hidrógeno y/o muestreo de análisis de GC. El catalizador de rutenio se removió fácilmente por destilación en los residuos y la mezcla de los isómeros del producto se recuperó inicialmente en más de 90% de rendimiento molar.

Los resultados obtenidos se resumen en las siguientes tablas.

Tabla 1 : influencia del aditivo ácido y su presencia sobre la selectividad de hidrogenación

- tipo de reacción :

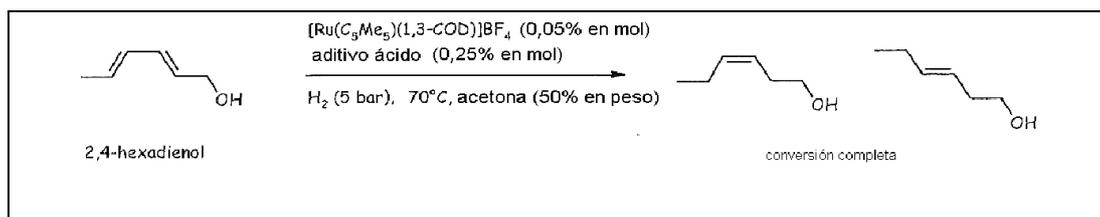
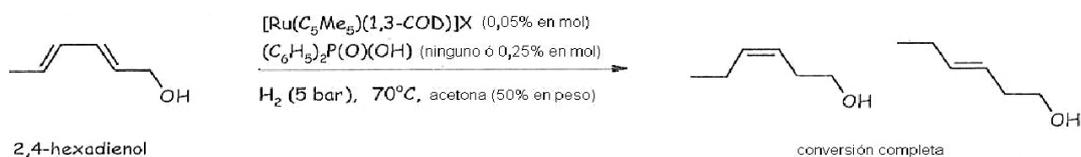
		
Aditivo ácido	1,4-selectividad	Relación "cis"-alqueno/"trans"-alqueno
ninguno	> 98%	90/10
Ácido benzoico	> 98%	93/7
(C ₆ H ₁₃)B(OH) ₂	> 98%	93,5/6,5
Ácido acético	> 98%	94/6
Ácido sórbico	> 98%	95/5
Ácido fumárico	> 98%	95,5/4,5
Ácido glicólico	> 98%	96/4
(PhO) ₂ P(O)(OH)	> 98%	96,5/3,5
(PhCH ₂ O) ₂ P(O)(OH)	> 98%	97/3
(Ph)As(O)(OH) ₂	> 98%	97/3
((tBu)P(O)(OH) ₂	> 98%	97/3
(Ph)P(O)(OH) ₂	> 98%	97,5/2,5
Ácido trifluoroacético	> 98%	97,5/2,5
(Me) ₂ As(O)(OH)	> 98%	98/2
(Ph) ₂ P(O)(OH)	> 98%	98/2
((BuO) ₂ P(O)(OH)	> 98%	98,5/1,5
Ácido maleico	> 98%	99/1
Catecol	> 98%	94/6
p-cresol	> 98%	94/6
pentafluorofenol	> 98%	94/6
2,4-dicloro-6-nitrofenol	> 98%	96/4
2-metoxifenol	> 98%	97/3

Tabla 2 : influencia del aditivo ácido y su presencia en la influencia de la selectividad de hidrogenación del anión X

- tipo de reacción :



ES 2 374 027 T3

X	Presencia de ácido difenilfosfónico	1,4-Selectividad	Relación "cis"-alqueno/"trans"-alqueno
BF_4^-	no	> 98%	90/10
BF_4^-	si	> 98%	98/2
ClO_4^-	no	> 98%	82/18
ClO_4^-	si	> 98%	97/3
CF_3SO_3^-	no	> 98%	90/10
CF_3SO_3^-	si	> 98%	98/2
PF_6^-	no	> 98%	90/10
PF_6^-	si	> 98%	98/2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reducción catalítica por 1,4-hidrogenación, que se usa H₂ molecular, de sorbol de la fórmula:



- 5 en el Z-alqueno correspondiente, de la fórmula



en donde el isómero de la configuración Z es predominante;

estando dicho procedimiento **caracterizado porque** se lleva a cabo en presencia de:

- por lo menos un catalizador o pre-catalizador de rutenio de la fórmula



en donde C₅Me₅ representa pentametil-ciclopentadienilo, COD un ligando de ciclooctadieno y X representa un anión no coordinado, n representa 2, 1 ó 0 y L' representa un solvente; y

- por lo menos un aditivo ácido seleccionado del grupo que consiste en:

15 un compuesto de la fórmula R³_(3-x)MO(OH)_x, en donde R³ es un grupo R⁴ o R⁴O, en donde R⁴ es un grupo C₁-C₁₀, M es P o As y x es 1 ó 2; y

un derivado de boro de la fórmula R³B(OH)₂, en donde R³ es como se definió anteriormente; y

fenol o un fenol sustituido por hasta tres grupos alquilo C₁-C₄, alcoxi o carboxílico, grupos nitro o átomos de halógeno; y

un ácido no amino mono-carboxílico C₁-C₁₂; y

20 un di-ácido HOOCCH=CHCOOH y el ácido tetrónico.

2. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** COD es cicloocta-1,5-dieno, cicloocta-1,4-dieno, cicloocta-1,3-dieno.

25 3. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** X es ClO₄⁻, R¹SO₃⁻, en donde R¹ es un átomo de cloro o flúor o un grupo fluoroalquilo o fluoroarilo C₁-C₈, BF₄⁻, PF₆⁻, SbCl₆⁻, SbF₆⁻ o BR₄²⁻, en donde R² es un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno a cinco grupos, tales como átomos de halógeno o grupos metilo o CF₃.

4. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ácido mono-carboxílico se selecciona del grupo que consiste de:

- un ácido carboxílico de la fórmula R⁵COOH, en donde R⁵ representa

30 un grupo de hidrocarburo C₁-C₈ halogenado o per-halogenado;

un grupo R⁶CH(OR⁶), siendo R⁶ un átomo de hidrógeno o un grupo de hidrocarburo C₁-C₆;

un grupo de hidrocarburo C₁-C₁₂, opcionalmente sustituido por uno o dos grupos éter o éster, siendo el sustituyente opcional por uno o dos o tres grupos alquilo C₁-C₄, alcoxi o carboxílico, o grupos nitro o átomos de halógeno.

- 35 5. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aditivo ácido se selecciona del grupo que consiste de:

- un compuesto de la fórmula R³₂MO(OH) O R³MO(OH)₂, en donde R³ es un grupo alquilo o alcoxi C₁-C₆ o un

grupo fenilo o fenoxilo C₁-C₈ y M es P o As; y

- ácido maleico o glicólico y un ácido mono-carboxílico C₁-C₁₇ halogenado o per-halogenado.

5 6. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ácido es: (BuO)₂PO(OH), (tBuO)₂PO(OH), (PhO)₂PO(OH), (PhCH₂O)₂PO(OH), tBuPO(OH)₂, Ph₂PO(OH), PhPO(OH)₂, PhAsO(OH)₂, (Me)₂AsO(OH), CF₃COOH, HCF₂COOH, ácido maleico o fumárico, ácido glicólico, ácido pirúvico, ácido sórbico, acético u oleico, ácido tetrónico, C₆H₁₃B(OH)₂, PhB(OH)₂, p-OMe-benzoico, ácido benzoico o p-(COOMe)-benzoico, fenol, 3,5-dimetoxi-fenol o 2-metoxi-fenol.

10 7. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un solvente seleccionado entre las cetonas de alquilo C₁-C₁₂, ésteres, éteres o alcanos clorados y mezclas de los mismos.

8. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ácido está en una cantidad total de 0,1 a 100 equivalentes molares, con relación al compuesto (III).