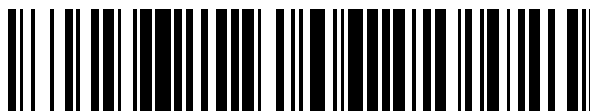


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 855**

51 Int. Cl.:
C07C 45/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08758814 .1**
96 Fecha de presentación: **28.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2150516**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2010**

54 Título: **REACCIÓN DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA Y CATALIZADOR PARA ÉSTA.**

30 Prioridad:
01.06.2007 EP 07010856

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2012

73 Titular/es:
**DSM IP ASSETS B.V.
HET OVERLOON 1
6411 TE HEERLEN, NL**

72 Inventor/es:
**BONRATH, Werner;
FLEISCHHAUER, Henning;
HÖLDERICH, Wolfgang, F. y
SCHÜTZ, Jan**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 374 855 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

Reacción de condensación aldólica y catalizador para ésta

5 El invento se refiere a nuevos procedimientos para reacciones aldólicas cruzadas, utilizando una resina polimérica macrorreticular aniónica y de carácter fuertemente básico con un grupo activo $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ como catalizador heterogéneo. Este catalizador es reciclable y el proceso se puede repetir varias veces.

10 Las reacciones aldólicas son importantes en la producción de compuestos intermedios necesarios para sintetizar muchos productos comercialmente importantes. La reacción por adición de cetonas y/o aldehídos para obtener aldoles (β -hidroxi cetonas) es una reacción bien conocida. Se conoce también la deshidratación del resultante aldol para obtener una cetona insaturada en α,β . Una subsiguiente hidrogenación catalítica de la cetona insaturada se puede llevar a cabo para obtener la correspondiente cetona superior saturada. Sin embargo, es conocido por los expertos en la especialidad que los materiales de partida, las β -hidroxi cetonas intermedias, así como las cetonas insaturadas en α,β son bastante reactivos/as y susceptibles a reacciones consecutivas adicionales de condensación no selectiva, ciclización y de adición del tipo de Michael con las cetonas y los aldehídos de partida, así como ellos mismos y otros subproductos de cetonas y aldehídos.

15 Muchos métodos han sido descritos en la especialidad para realizar reacciones de condensación aldólica. Estos métodos incluyen, por ejemplo, reacciones aldólicas homogéneas, catalizadas por bases, tal como se describen en los documentos de solicitud de patente internacional WO 2004041764 o de patente china CN 1202065. Sin embargo, las reacciones aldólicas catalizadas de modo homogéneo tienen la desventaja de presentar un alto contenido de sales, dando como resultado con frecuencia una contaminación indeseada del producto final. Se describen también unas reacciones catalizadas de modo heterogéneo como métodos versátiles para catalizar reacciones aldólicas. La catálisis heterogénea tiene una importancia fundamental en la industria química a causa de su "simplicidad" puesto que el catalizador se puede eliminar mediante una filtración.

25 Se ha descrito que diversas resinas de intercambio de aniones catalizan reacciones de condensación aldólica, por ejemplo unas resinas de intercambio de aniones de poliestireno de carácter fuertemente básico para la condensación de citral y acetona [Z. Nengfang; L., Guiyun. Lizi Jiaohuan Yu Xifu: (1991), 7(2), 142-146, L. Tianhua y colaboradores: Jiangsu Shiyou Huagong Xueyuan Xuebao (1998), 10(1), 15-18] s o un ion de fluoruro soportado sobre una resina de intercambio de aniones [Lin, Hong-wei. Hecheng Huaxue (2004), 12(4), 402-404]. Sin embargo, no se da ninguna información detallada acerca de las propiedades del catalizador.

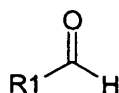
30 El documento de patente polaca PL 147748 describe la preparación de iononas y metil-iononas por condensación de citral con acetona o metil etil cetona (2-butanona), usando unos catalizadores intercambiadores de aniones débilmente básicos. Sin embargo, el catalizador tiene una estructura de gel y no se puede reciclar de una manera versátil.

35 Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa (1997), 9(3), 59-64 describen el uso de una resina de intercambio de iones macroporosa de carácter fuertemente básico para la preparación de una pseudo-ionona. Sin embargo la cantidad necesaria del intercambiador de iones es grande y el tiempo de vida útil es corto, por lo que el proceso no es económico.

40 Por lo tanto, hay una necesidad en curso de un método simple, económicamente atractivo, altamente selectivo y benigno para el medio ambiente, que permita que los productos de condensación aldólica se formen con buenos rendimientos y buenas purezas, y que permita que el catalizador sea reciclado por medio de un proceso industrial simple y haga posible garantizar unos rendimientos y unas condiciones del proceso constantemente estables con un uso repetido del catalizador.

45 Como resultado de extensos estudios de escrutinio, se ha encontrado de modo sorprendente que el objeto del invento se consigue usando una resina polimérica macrorreticular aniónica, de carácter fuertemente básico, que tiene grupos de amonio cuaternario como sitios activos, como catalizador para llevar a cabo la reacción de condensación aldólica, especialmente un catalizador con un área de superficie específica de 10 - 100 m^2/g , de manera preferible de 20 - 50 m^2/g , en particular con un área de superficie específica de 30 m^2/g , y un diámetro medio de poros de 200 - 500 Å, en particular de 290 - 300 Å.

Por lo tanto, el invento se refiere a un procedimiento para la preparación de cetonas insaturadas en α,β , comprendiendo el procedimiento la operación de hacer reaccionar un aldehído de fórmula (1)



(1)

con una cetona de fórmula (2)



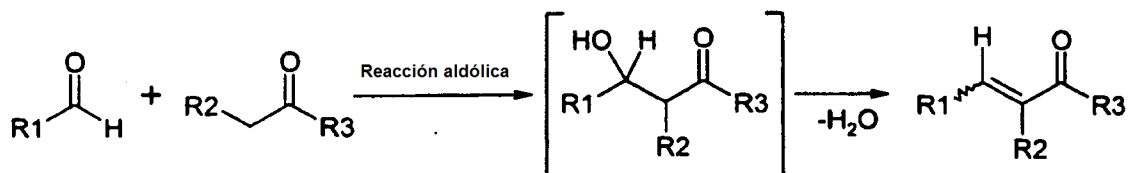
en las que

- 5 **R1**, **R2** y **R3** representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, con 1 a 20 átomos de C, o un grupo cicloalquilo con 4 a 12 átomos de C, que opcionalmente puede estar sustituido p.ej. con uno o varios grupos metoxi,
- 10 en la presencia de una resina polimérica macrorreticular, aniónica, de carácter fuertemente básico, que tiene
- a) grupos de amonio cuaternario del tipo $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ como sitios activos
 - b) un área de superficie específica de 10 - 100 m²/g, de manera preferible de 20 - 50 m²/g, en particular un área de superficie de 30 m²/g, y
 - c) un diámetro medio de poros de 200 - 500 Å, en particular de 290 - 300 Å.

15 En lo que sigue, la resina polimérica macrorreticular aniónica, de carácter fuertemente básico, de acuerdo con el invento, es denominada abreviadamente como "catalizador sólido".

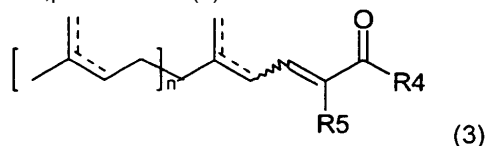
20 Sorprendentemente, se ha encontrado que en el caso del citral con uso de metil-cetonas asimétricas, se puede conseguir una selectividad alta hacia la reacción por adición con el grupo metilo. Por lo tanto, en una forma de realización preferida, el invento se refiere a un procedimiento para la preparación de cetonas insaturadas en α,β , tal como se bosqueja más arriba, en el que el aldehído es citral, **R3** es metilo y **R2** se selecciona entre un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, con 1 a 20 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo con 4 a 12 átomos de C, que opcionalmente puede estar sustituido p.ej. con uno o varios grupos metoxi.

El siguiente esquema ilustra la reacción de condensación aldólica de acuerdo con el invento, en que el compuesto puesto entre corchetes se hace pasar a lo largo de la reacción como un compuesto intermedio.



25 La reacción por adición de la cetona con los aldehídos da como resultado un aldol intermedio (β -hidroxi cetonas) que se deshidrata *in situ* para dar la correspondiente cetona insaturada en α,β . Esta reacción catalizada por el catalizador sólido de acuerdo con el invento.

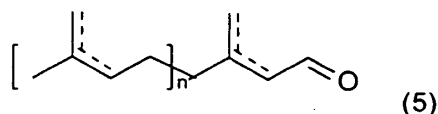
En otra forma preferida de realización el invento se refiere a un procedimiento para la producción de cetonas insaturadas en α,β de fórmula (3)



30 comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar una alquil cetona de fórmula (4)



y un aldehído de fórmula (5)



35 en las que

R4 representa un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 1 a 20 átomos de C, preferiblemente un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, con 1 a 10 átomos de C, más preferiblemente un residuo de hidrocarburo saturado con 1 a 5 átomos de C (es decir, con 1, 2, 3, 4 ó 5 átomos de C) y

R5 representa hidrógeno, un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 1 a 20 átomos de C, o un grupo cicloalquilo con 4 a 12 átomos de C, que opcionalmente puede estar sustituido p.ej. con uno o varios grupos metoxi o de éter, preferiblemente hidrógeno, y

n representa un número de 0 a 4, de manera preferible de 0 a 2, y

en las que las líneas de trazos indican, independientemente unas de otras, o bien un enlace saturado o un enlace doble, y si las líneas de trazos representan un enlace doble, éste puede estar dispuesto en una de las dos posiciones indicadas, y

en que el procedimiento se lleva a cabo en la presencia de una resina polimérica macrorreticular, aniónica, de carácter fuertemente básico, que tiene

- a) grupos de amonio cuaternario del tipo $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ como sitios activos, y
- b) un área de superficie específica de 10 - 100 m²/g, de manera preferible de 20 - 50 m²/g, en particular un área de superficie específica de 30 m²/g, y
- c) un diámetro medio de poros de 200 - 500 Å, en particular 290 - 300 Å.

Es particularmente preferido un procedimiento como se ha bosquejado más arriba, en el que **R4** es un residuo de hidrocarburo saturado, lineal, con 1 a 5 átomos de carbono y **n** representa un número de 1 a 2 y el ion de signo contrario de la resina polimérica macrorreticular, aniónica, de carácter fuertemente básico, es OH⁻. Del modo más preferible, el aldehído es citral, **R4** es un residuo de hidrocarburo saturado, lineal, con 1 a 5 átomos de carbono y **n** representa un número de 1 a 2, y el ion de signo contrario de la resina polimérica macrorreticular, aniónica, de carácter fuertemente básico, es OH⁻.

En todas las formas de realización del invento, preferiblemente el catalizador es reciclado, después de la terminación de la reacción, por filtración, opcionalmente lavado con un alcohol, preferiblemente etanol, y vuelto a usar en un ciclo de reacción subsiguiente. Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con el invento, incluyendo el reciclamiento del catalizador sólido, se repite por lo menos una vez usando el catalizador reciclado, incluso más preferiblemente, el catalizador es vuelto a usar de 2 a 10 veces tal como 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10 veces, en particular 4 veces, en el procedimiento de acuerdo con el invento.

En todas las formas de realización del invento, el catalizador sólido es preferiblemente una resina polimérica macrorreticular, aniónica, de carácter fuertemente básico, basada en un copolímero de estireno y divinilbenceno reticulado que contiene grupos $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ como sitios activos.

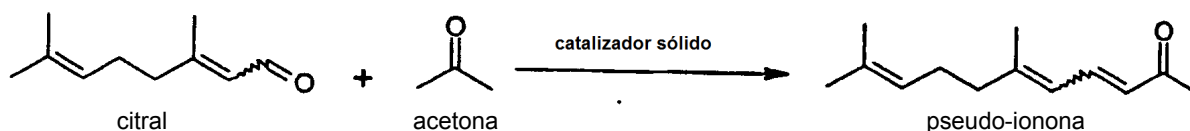
El ion de signo contrario del catalizador sólido cargado positivamente de acuerdo con el invento, se puede seleccionar entre cualquier ion cargado negativamente, tal como Cl⁻, Br⁻ o OH⁻. En todas las formas de realización del invento, el ion de signo contrario es preferiblemente OH⁻. La concentración de los sitios activos es de manera preferible > 0,7 eq./l, de manera sumamente preferible $\geq 0,8$ eq./l. Los catalizadores sólidos para los procedimientos de acuerdo con el invento se pueden preparar por métodos conocidos para una persona experta en la especialidad, o son obtenibles p.ej. a partir de Rohm & Haas bajo el nombre registrado Amberlyst 26 OH o Ambersep 900.

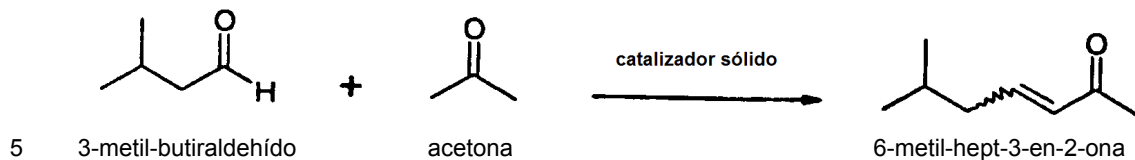
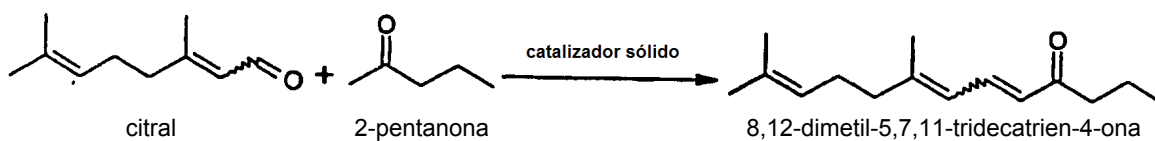
Las apropiadas cetona para el procedimiento de acuerdo con el invento incluyen acetona, metil etil cetona (2-butanona), dietil cetona (3-pentanona), metil propil cetona (es decir, 2-pentanona), 3-metil-butiraldehído (es decir isovaleraldehído), metil n-butil cetona (2-hexanona), metil isobutil cetona, metil terc.-butil cetona, sin estar limitado a ellas. De manera preferible, la cetona se selecciona entre acetona, 2-pentanona o 2-butanona.

Unos aldehídos ilustrativos para el procedimiento incluyen paraformaldehído, 3-metil-butiraldehído, 3-metil-aldehído crotónico, heptanal, citral, 3,7-dimetil-2-octenal o 3,7-dimetil-1-octenal, sin estar limitado a ellos. Unos aldehídos preferidos de acuerdo con el invento son paraformaldehído, heptanal, 3-metil-butiraldehído y citral.

En otra forma de realización preferida adicional, el invento se refiere a un procedimiento de acuerdo con el invento en el que el aldehído de fórmula (5) es citral.

Además, el procedimiento de acuerdo con el invento es particularmente apropiado para llevar a cabo la condensación aldólica de citral (fórmula (5) con **n** = 1) con acetona (fórmula (4) en que **R4** es = metilo, **R5** es = hidrógeno) para dar ψ -ionona (fórmula (3) en que **R4** = metilo, **R5** = hidrógeno, **n** = 1), o respectivamente de citral (fórmula (5) con **n** = 1) con 2-pentanona (fórmula (4) **R4** es = propilo, **R5** es = hidrógeno) para dar 8,12-dimetil-5,7,11-tridecatrien-4-ona (fórmula (3) en que **R4** = propilo, **R5** = hidrógeno, **n** = 1), así como de 3-metil-butiraldehído (fórmula (5) en que **n** = 0) con acetona para dar 6-metil-hept-3-en-2-ona (fórmula (3), **R4** = metilo, **R5** = hidrógeno, **n** = 0) tal como se describe en el esquema siguiente:





La ψ -ionona, la 8,12-dimetil-5,7,11-tridecatrien-4-ona así como la 6-metil-hept-3-en-2-ona son importantes compuestos intermedios para la producción de vitaminas y perfumes, p.ej. para la producción de timberona, geraniol, nerol, geraniol acetona, neril acetona, linalool, dihidroinalool, isonalina, vitamina E, vitamina A y β -caroteno.

Así, en una forma de realización particular, el invento se refiere a un procedimiento de acuerdo con el invento con todas las preferencias y definiciones que se dan aquí, en las que la alquil-cetona y el aldehído se seleccionan entre

- (i) citral y acetona y/o
- (ii) citral y 2-pentanona y/o
- (iii) citral y dietil cetona y/o
- (iv) citral y 2-butanona y/o
- (v) 3-metil-butiraldehído y acetona y/o
- (vi) 3-metil-butiraldehído y 2-butanona y/o
- (vii) 3-metil-butiraldehído y 2-pentanona y/o
- (viii) heptanal y 2-butanona y/o
- (ix) heptanal y acetona.

Una ventaja particular del procedimiento del invento consiste en el uso del catalizador sólido, que presenta una excepcional estabilidad y permite una regeneración sencilla por filtración. Por lo tanto, el catalizador sólido se puede volver a usar mientras que mantiene su actividad. Después de una filtración, el catalizador sólido puede ser regenerado por métodos conocidos para una persona experta en la especialidad. Por ejemplo, el catalizador sólido puede ser regenerado por lavado con un disolvente polar tal como metanol o etanol, seguido por un tratamiento con NaOH acuoso (p.ej. NaOH 1 M). Después del tratamiento en condiciones básicas, el catalizador es lavado con agua hasta que el material eluido sea neutro, seguido por un lavado con un disolvente polar, tal como en particular etanol. Después de esto, el catalizador sólido está presto para el uso en el procedimiento de acuerdo con el invento.

El catalizador se puede usar tal cual está o puede ser suspendido antes de su uso. En una forma preferida de realización del invento, el catalizador sólido es suspendido en un disolvente polar, tal como metanol o etanol, en particular etanol. Después de la terminación de la reacción, el catalizador puede ser reciclado mediante sencillas medidas técnicas, tales como las de filtración o decantación.

La proporción del decantador sólido usado en los procedimientos de acuerdo con el invento está basada en la proporción del aldehído. Usualmente, la proporción del catalizador sólido se selecciona en el intervalo de 15 a 50 % en moles, de manera preferible de 20 a 40 % en moles, en particular en el intervalo de 25 a 35 % en moles, y más en particular es de 33 % en moles, basada en el aldehído. El valor de % en moles del catalizador que se ha usar se calcula sobre la base de sus sitios activos. Tales proporciones del catalizador sólido son suficientes para obtener altos rendimientos del producto deseado.

El procedimiento de acuerdo con el invento se puede llevar a cabo sin ningún disolvente adicional o en la presencia de un disolvente adicional. Unos disolventes apropiados para la reacción de condensación aldólica son disolventes práticos polares, p.ej. metanol o etanol. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo usando etanol. En otra forma preferida de realización, la reacción se lleva a cabo de un modo exento de disolvente.

La relación de la cetona al aldehído no es crítica para la reacción y puede variar a lo largo de un amplio margen, aunque la cetona se usa normalmente como el componente en exceso con el fin de conseguir una alta selectividad para el producto en relación con el aldehído. Se obtienen buenos resultados si la relación molar del aldehído a la cetona es de 1:0.5 a 1:50, de manera preferible de 1:1 a 1:30, de manera sumamente preferible está situada en el intervalo de 1:3 a 1:10, en particular en el intervalo de 1:4 a 1:8, y más en particular es de 1:8. Ventajosamente, un exceso de la cetona se usa en el procedimiento de acuerdo con el invento.

La reacción se puede llevar a cabo a diferentes temperaturas y presiones, siendo definido el valor óptimo por los materiales de partida usados. Generalmente, las temperaturas de reacción pueden variar entre -20 y 100 °C. Preferiblemente, la temperatura de reacción se selecciona en el intervalo de 20 a 60 °C, en particular en el intervalo de 40 a 60 °C, y más en particular es de 60 °C. Las presiones pueden variar entre 0,1 y 100 bares absolutos. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a la presión atmosférica.

El procedimiento de acuerdo con el invento se puede llevar a cabo en principio en cualquier reactor que sea apropiado para reacciones catalizadas de manera heterogénea. Sin quedar restringido en el aspecto general, los siguientes se mencionan a modo de ejemplos: un reactor en suspensión, un depósito agitado, una cascada de depósitos agitados, un reactor tubular, un reactor del tipo de envoltura, un reactor de envoltura y tubo, un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado y una columna de destilación reactiva.

El invento se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos, sin estar limitado a ellos.

Ejemplo 1

Se mezclan el paraformaldehído (63,3 mmol, 1 equivalente), la acetona (26 equivalentes) y 25 % en peso (basado en el formaldehído) de Amberlyst A 26 OH en un matraz de fondo redondo, y el matraz se coloca dentro de un baño de aceite, previamente calentado a 50 °C. La mezcla de reacción se agita durante 23,5 h, se filtra y se analiza, dando como resultado un rendimiento de 10 % de hidroxibutan-2-ona.

La misma reacción se repite usando 25 % en peso (basado en el paraformaldehído) de Ambersep 900 OH dando como resultado un rendimiento de 4-hidroxibutan-2-ona de 13 %.

El uso de un intercambiador de aniones débilmente básico, tal como Amberlite IRA-96, no dio como resultado ninguna conversión en absoluto.

Ejemplo 2

3 g de Amberlyst A 26 OH se agitan durante 15 minutos en 50 ml de etanol. El disolvente se decanta. Después de la adición de 50 ml de etanol, la mezcla de reacción se calienta a 40 °C, o respectivamente a 60 °C. Se añaden de una sola vez el citral (0,65 g, 11,1 mmol) y una cantidad apropiada de la acetona, con el fin de conseguir las relaciones molares indicadas, como se muestra en la tabla 1, y la mezcla de reacción se agita durante 3 h a 40 °C / 60 °C. La mezcla de reacción se decanta y el intercambiador de iones se lava dos veces con 25 ml de etanol. Las fases orgánicas combinadas se concentran en vacío a 40 °C y 30 mbar. El rendimiento de pseudo-ionona se da en la tabla siguiente. El catalizador se vuelve a usar para cada tanda sin tratamiento adicional.

Tabla 1

Tanda	Acetona y citral 1:1*		Acetona y citral 4:1*		Acetona y citral 8:1*	
	Rendimiento [%] a 40 °C	Rendimiento [%] a 60 °C	Rendimiento [%] a 40 °C	Rendimiento [%] a 60 °C	Rendimiento [%] a 40 °C	Rendimiento [%] a 60 °C
1	23	50	54	62	66	68
2	18	38	53	60	65	67
3	13	32	46	60	62	69
4	6	17	32	62	49	77
5			10	39	36	43

* Relación basada en la proporción molar

La reacción antes bosquejada usando citral y acetona, ha sido repetida usando un intercambiador de aniones débilmente básico, es decir Amberlite IRA-96. Sin embargo, no se podría conseguir ninguna conversión en absoluto.

Ejemplo 3

El citral (6,00 g, 91,4 %, 36,02 mmol) y la acetona (9,28 g, 99,5 %, 158,98 mmol) se mantienen bajo argón en un matraz de 2 bocas. Se añade Ambersep 900 OH (1,08 g) y la mezcla de reacción se agita a 62 °C durante 2,5 h. La mezcla de reacción se filtra y el intercambiador de iones se lava una vez con acetona después de la reacción. Las fases orgánicas combinadas se concentran en vacío a 40 °C y 30 mbar proporcionando 74 % de pseudo-ionona. La reacción se repite usando el catalizador reciclado procedente de lo anterior, sin ningún tratamiento adicional, proporcionando en la segunda tanda 75 % de pseudo-ionona.

Ejemplo 4

Se agitan el citral (2,00 g, 95,0%, 12,5 mmol) y la 2-pentanona (4,80 g, 99,0%, 55,2 mmol) bajo argón en un matraz de 2 bocas a 60 °C. Después de la adición de Ambersep 900 OH (360 mg), la mezcla se agitó durante 21 h a 60 °C.

La mezcla de reacción se filtra, se lava una vez con 2-pentanona y se concentra en vacío proporcionando 95 % de 8,12-dimetil-trideca-5,7,11-trien-4-ona (selectividad 98 %),

5 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,47 (dd, J = 11,5 Hz, 14,2 Hz, HC(6)); 7,44 (dd, J = 11,5 Hz, 15,2 Hz, HC(6)); 6,11 (d, J = 15,3 Hz, HC(5) o HC(7)); 6,07 (d, J = 15,2 Hz, HC(5) o HC(7)); 5,99 (d, J = 11,4 Hz, HC(5) o HC(7)); 5,12 (m, HC (11)); 2,53 (t, J = 7,3 Hz, $\text{H}_2\text{C}(3)$ o $\text{H}_2\text{C}(9)$); 2,52 (t, J = 7,2 Hz, $\text{H}_2\text{C}(3)$ o $\text{H}_2\text{C}(9)$); 2,32 (t, J = 7,9 Hz, $\text{H}_2\text{C}(3)$ o $\text{H}_2\text{C}(9)$); 2,16 (s, CH_3), 1,90 (s, CH_3), 1,68 (m, CH_2 , $\text{H}_2\text{C}(2)$ y $\text{H}_2\text{C}(10)$); 1,61 (s, CH_3), 0,95 (t, J = 7,4 Hz, $\text{H}_3\text{C}(1)$); $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 201,0 (CO), 150,9 (C=C), 150,9 (C=C), 138,6 (C=C), 138,4 (C=C), 132,6 (C=C), 132,2 (C=C), 127,6 (C=C), 127,4 (C=C), 124,7 (C=C), 123,8 (C=C), 123,3 (C=C), 123,2 (C=C), 42,8, 42,7, 40,4, 33,0, 26,9, 26,3, 25,7, 24,6, 18,0, 17,9, 17,7, 17,5, 13,9,

10 **Ejemplo 5**

15 Se agitan bajo argón en un matraz de 2 bocas a 60 °C el 3-metil-butiraldehído (isovaleraldehído) (2,00 g, 98,0 %, 22,8 mmol) y la acetona (5,40 g, 99,5 %, 92,5 mmol). Después de la adición de Amberlyst A 26 (OH) (370 mg), la mezcla se agitó durante 200 min a 60 °C. La mezcla de reacción se filtra, se lava una vez con acetona y se concentra en vacío, proporcionando 6-metil-3-en-2-ona 18 % (selectividad 20 %) y 4-hidroxi-6-metil-heptan-2-ona 64 % (selectividad 73 %).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de cetonas insaturadas en α,β , comprendiendo el procedimiento la operación de hacer reaccionar un aldehído de fórmula (1)



5 con una cetona de fórmula (2)



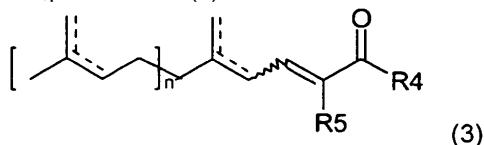
en las que **R1** hasta **R3** representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 1 a 20 átomos de C, o un grupo cicloalquilo con 4 a 12 átomos de C en la presencia de una resina polimérica macrorreticular, aniónica, de carácter fuertemente básico, que tiene

- 10 a) grupos de amonio cuaternario del tipo $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ como sitios activos, y
 b) un área de superficie específica de 10 - 100 m^2/g , y
 c) un diámetro medio de poros de 200 - 500 Å.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grupo cicloalquilo está sustituido.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que **R3** es metilo.

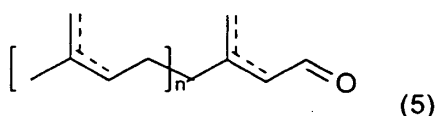
15 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3 para la producción de cetonas insaturadas en α,β de fórmula (3)



comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar una alquil-cetona de fórmula (4)



20 y un aldehído de fórmula (5)



en las que

- 25 **R4** representa un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 1 a 20 átomos de C, y
R5 representa hidrógeno, un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 1 a 20 átomos de C, o un grupo cicloalquilo con 4 a 12 átomos de C, y
n representa un número de 0 a 4, y
 las líneas de trazos indican, independientemente unas de otras, o bien un enlace saturado o un enlace doble

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el grupo cicloalquilo está sustituido.

30 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, en el que **R4** es un residuo de hidrocarburo lineal, saturado, con 1 a 5 átomos de C.

7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 hasta 6, en el que **n** representa un número de 1 a 2.

8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 hasta 7, en el que el aldehído de fórmula (5) es citral.

35 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la alquil-cetona se selecciona entre acetona, 2-pentanona, dietil cetona o 2-butanona.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el aldehído es 3-metil-butiraldehído y la alquil-cetona se selecciona entre acetona, 2-butanona o 2-pentanona.
- 5 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 10, en el que la resina polimérica macrorreticular, aniónica, de carácter fuertemente básico, tiene un área de superficie específica de 30 m²/g y un diámetro medio de poros de 290-300 Å.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 11, en el que la resina polimérica macrorreticular aniónica, de carácter fuertemente básico, es una resina basada en un copolímero de poliestireno y divinilbenceno reticulado.
- 10 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 11, en el que el ion de signo contrario de la resina polimérica macrorreticular, aniónica, de carácter fuertemente básico, es OH⁻.
14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 13, en el que la relación molar del aldehído a la cetona está situada en el intervalo de 1:3 a 1:10.
15. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 13, en el que la relación molar del aldehído a la cetona está situada en el intervalo de 1:4 a 1:8.
- 15 16. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 13, en el que la relación molar del aldehído a la cetona está situada en el intervalo de 1:8.
17. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 16, en el que la resina polimérica macrorreticular, aniónica, de carácter fuertemente básico, se filtra, y se vuelve a usar en un ciclo de reacción subsiguiente.
- 20 18. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 17, en el que el procedimiento se repite 4 veces usando el catalizador sólido reciclado.