(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 389 857**

(51) Int. Cl.:
C07C 67/317 (2006.01)
C07C 69/747 (2006.01)
C07D 317/50 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06834870 .5**
(96) Fecha de presentación: **12.12.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1970368**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

(54) Título: **Método para producir un compuesto de olefina**

(30) Prioridad:
13.12.2005 JP 2005358632

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2012

(73) Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED (100.0%)
27-1, SHINKAWA 2-CHOME CHUO-KU
TOKYO 104-8260, JP

(72) Inventor/es:
YOSHIKAWA, KOUJI

(74) Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

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).

ES 2 389 857 T3

DESCRIPCIÓN

Método para producir un compuesto de olefina

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir un compuesto de olefina.

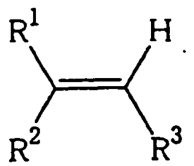
Técnica anterior

Los compuestos de olefina son compuestos importantes como sustancias farmacéuticas, agro-químicos y sus intermedios. Por ejemplo, se ha conocido el éster de ácido 2,2-dimetil-3-[(1Z)-1-propenil]ciclopropanocarboxílico como intermedio sintético de los agentes domésticos de tipo piretroide para evitar epidemias e insecticidas.

Como método para producir el compuesto de olefina, J. Org. Chem., 27, 2687 (1962) y el documento WO 2005/090280 describen un método que comprende poner en contacto un compuesto de aldehído α,β-insaturado con un catalizador de paladio.

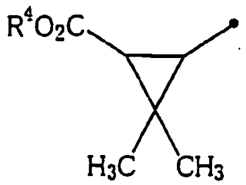
Descripción de la invención

La presente invención proporciona un método para producir un compuesto de olefina representado por medio de la fórmula (2):



(2)

en la que R^1 o R^2 son iguales o diferentes, y R^1 o R^2 representan de forma independiente un átomo de hidrógeno;
un grupo alquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo alquenilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo arilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo heteroarilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo aralquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4; o
un grupo heteroaralquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4,
y en el que uno de R^1 o R^2 es un grupo representado por medio de la fórmula siguiente:



en la que R^4 representa un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo que puede estar sustituido con al menos un seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo C1-C3 alcoxi, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4; un grupo alquenilo que puede estar sustituido con al menos un seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo arilo C6-C12, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo arilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4; o

un grupo aralquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4; y representa un punto de unión al átomo de carbono

R3 representa un grupo alquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;

un grupo alquenilo que puede estar sustituido con al menos un seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno; un grupo alcoxi C1-C3, un grupo arilo C6-C12, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;

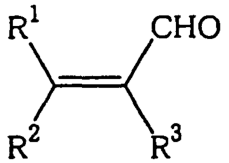
un grupo arilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;

un grupo heteroarilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;

un grupo aralquilo que puede estar sustituido con al menos un seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4; o

un grupo heteroalquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4, o

R^2 y R^3 pueden estar unidos para formar un anillo junto con los átomos de carbono a los cuales se encuentran unidos, que comprende poner en contacto un catalizador de paladio con un compuesto de aldehído α,β-insaturado representado por medio de la fórmula siguiente (1):



(1)

en la que, R^1, R^2 y R^3 son iguales que se ha definido anteriormente, en presencia de una base inorgánica.

Mejor modo de llevar a cabo la presente invención

En el compuesto de aldehído α,β-insaturado representado por medio de la fórmula (1) (en lo sucesivo, denominado simplemente como aldehído insaturado (1)), R1 o R2 son iguales o diferentes, y R1 o R2 representan de forma independiente un átomo de hidrógeno;

un grupo alquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;

un grupo alquenilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;

un grupo arilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;

un grupo heteroarilo que puede estar sustituido con al menos uno escogido entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;

un grupo aralquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4; o

un grupo heteroaralquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4.

Ejemplos de átomo de halógeno incluyen un átomo de flúor. Ejemplos de grupo alcoxi C1-C3 incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi y un grupo isopropoxi. Ejemplos de un grupo arilo C6-C12 incluyen un grupo fenilo y un grupo naftilo. Ejemplos de un grupo ariloxi C6-C12 incluyen un grupo fenoxi y un grupo naftoxi. Ejemplos de un grupo alcoxicarbonilo C2-C4 incluyen un grupo metoxicarbonilo, un grupo etoxicarbonilo, un grupo n-propoxicarbonilo y un grupo isopropoxicarbonilo. Ejemplos de grupo alquilendioxi C1-C3 incluyen un grupo metilendioxi, un grupo etilendioxi y un grupo propilendioxi.

Ejemplos de grupo alquilo del grupo alquilo que puede estar sustituido con al menos uno escogido entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4 incluyen una cadena lineal, una cadena ramificada o un grupo alquilo C1-C20 cíclico tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo ciclopropilo, un grupo 2,2-dimetilciclopropilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo metilo, un grupo 3,7-dimetil-2,4,5,6,7,7a-

hexahidro-1H-inden-4-ilo.

Ejemplos de grupo alquilo sustituido con al menos un seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alcoxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4 incluyen un grupo trifluorometilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo metoximetilo, un grupo 2-etoxietilo, un grupo 2-metoxicarboniletilo, un grupo 3-etoxicarbonilpropilo, un grupo 3-metoxicarbonil-2,2-dimetilciclopropilo, un grupo 3-etoxicarbonil-2,2-dimetilciclopropilo y un grupo 3-n-propoxicarbonil-2,2-dimetilciclopropilo.

Ejemplos de grupo alquenilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo C2-C4 incluyen un grupo alquenilo C1-C10 cíclico o de cadena lineal o ramificada tal como un grupo etenilo, un grupo 2-propenilo, un grupo 2-butenilo, un grupo 3-butenilo, un grupo 2-metil-2-propenilo, un grupo 2-ciclohexenilo, un grupo 1-etil-3-butenilo, un grupo 3-metil-3-butenilo, un grupo 4-metil-4-pentenilo y un grupo 1-hexen-4-ilo.

Ejemplos del grupo alquenilo sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4 incluyen un grupo 3-fluoro-2-propenilo, un grupo 3,3-difluoro-2-propenilo, un grupo 4-metoxi-2-butenilo, un grupo 4-fenoxi-2-butenilo y un grupo 3-fenil-2-propenilo.

Ejemplos de grupo arilo del grupo arilo que puede estar sustituido con al menos uno escogido entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alocoxicarbonilo C2-C4 incluyen un grupo arilo C6-C12 tal como un grupo fenilo, un grupo naftilo y un grupo 2-metilfenilo.

Ejemplos de grupo arilo sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4 incluyen un grupo 4-metoxifenilo, un grupo 4-metoxicarbonilfenilo, un grupo 4-fluorofenilo, un grupo 4-metoxifenilo, un grupo 4-fenoxifenilo y un grupo 1,3-benzodioxol-5-ilo.

Ejemplos de grupo heteroarilo del grupo heteroarilo que pueden estar sustituidos con al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4 incluyen un grupo heteroarilo C4-C12 que contiene al menos un heteroátomo tal como un grupo furilo-2, un grupo 1,3-oxazol-4-ilo y un grupo 2-metil-1,3-oxazol-4-ilo.

Ejemplos de grupo heteroarilo sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4 incluyen un grupo 3-fluoro-2-furilo y un grupo 3-metoxi-2-furilo.

Ejemplos de grupo aralquilo del grupo aralquilo que pueden estar sustituidos con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4 incluyen un grupo aralquilo C7-C20 tal como un grupo bencilo, un grupo 2-feniletilo, un grupo fenilpropilo y un grupo metilbencilo y un grupo 4-fenilciclohexilo.

Ejemplos de aralquilo sustituido con al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4 incluyen un grupo fluorobencilo, un grupo metoxibencilo, un grupo fenoxibencilo y un grupo 1-metil-2-(1,3-benzodioxol-5)etilo.

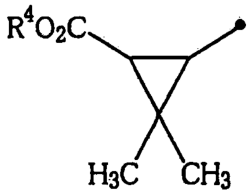
Ejemplos de grupo heteroalquilo del grupo heteroalquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4 incluyen un grupo heteroaralquilo C5-C12 tal como el grupo furfurilo.

Ejemplos del grupo heteroaralquilo sustituido con al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, grupo alcoxi C1-C3, grupo ariloxi C6-C12 y grupo alcoxicarbonilo C2-C4 incluyen un grupo 3-fluoro-3-furfurilo y grupo 3-metoxi-2-furfurilo.

R^2 y R^3 pueden estar unidos para formar un anillo junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos, y ejemplos del anillo incluyen un anillo cicloalquileno tal como un anillo ciclobuteno, un anillo ciclopenteno, un anillo ciclohexeno, un anillo ciclohepteno, un anillo cicloocteno, un anillo 3,3-dimetil-ciclohexeno, un anillo 4-isopropenilciclohexano y un anillo 3,5-metilen-4,4-dimetilciclohexeno y anillo bicicloalqueno tal como 6,6-dimetilbiciclo[3.1.1.]-2-hepteno.

Preferentemente, el aldehído insaturado en el que R^1 es un átomo de hidrógeno se usa desde el punto de vista de que se puede obtener un compuesto de Z-olefina, que resulta difícil de producir de forma selectiva por otros métodos de producción.

Desde el punto de vista de que se obtienen compuestos de olefina útiles como intermedios sintéticos de agentes domésticos de tipo piretroide para evitar epidemias e insecticidas, se usa el aldehído insaturado en el que R^1 o R^2 es un grupo representado por medio de la fórmula siguiente:



en la que R^4 representa un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
en grupo alquenilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo arilo C6-C12, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo arilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
o un grupo aralquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4; y • representa un punto de unión al átomo de carbono.

Ejemplos del aldehído insaturado (1) incluyen 2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de etilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de n-propilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-hexenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-3,3,3-trifluoro-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1,3-hexadienil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-2-feniletenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-3-fenil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de etilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de n-propilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-2-formil-1-hexenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-2-formil-3,3,3-trifluoro-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-2-formil-1,3-hexadienil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-2-formil-2-feniletenil]ciclopropanocarboxilato de metilo y 2,2-dimetil-3-[(1Z)-2-formil-3-fenil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo.

Se puede usar un aldehído (1) insaturado disponible comercialmente y un producido por medio de métodos conocidos tal como un método que usa una reacción de aldol (por ejemplo, el documento WO 2005/090280) y se puede usar un método que usa dióxido de selenio (por ejemplo, J. Chem. Soc. (C), 1076 (1970)).

Ejemplos de catalizador de paladio incluyen metal de paladio; un complejo de paladio con valencia cero tal como tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0), tris(triciclohexilfosfina)paladio (0) y bis(dibencilidenacetona)paladio (0); un complejo de paladio divalente tal como cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II), cloruro de bis(triciclohexilfosfina)paladio (II), cloruro de bis(benzonitrilo)paladio (II), cloruro de bis(acetonitrilo)paladio (II), dicloro(1,5-ciclooctadien)paladio (II), cloruro de [1,1-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio (II) y acetilacetonato de paladio (II); una sal divalente de paladio tal como acetato de paladio (II), trifluoroacetato de paladio (II), cloruro de paladio (II), nitrato de paladio (II) y yoduro de paladio (II); y paladio sobre un soporte de un sólido tal como paladio/carbono, paladio /sílicealúmina, paladio/sílice, paladio/alúmina y acetato de paladio (II)/sílice. Entre ellos, se prefiere el paladio sobre un soporte de sólido, paladio de valencia cero sobre un soporte de un sólido resulta más preferido y paladio/carbono es incluso más preferido. El contenido de paladio en el paladio sobre el soporte de un sólido no se encuentra particularmente limitado. Normalmente, se usa un catalizador de paladio disponible comercialmente.

La cantidad usada de catalizador de paladio es de 0,0001 moles o más por cada 1 mol de aldehído insaturado (1). Mientras que no existe límite superior, si la cantidad usada es demasiado elevada, no resulta económicamente ventajoso, y por tanto, la cantidad usada del mismo es prácticamente de 0,0001 a 0,1 moles y más preferentemente de 0,002 a 0,05 moles.

Ejemplos de base inorgánica incluyen carbonatos de metal alcalino tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de rubidio, carbonato de cesio; hidrógeno carbonatos de metal alcalino tales como hidrógeno carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de rubidio e hidrógeno carbonato de cesio; e hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio. Los carbonatos de metal alcalino y los hidróxidos de metal alcalino resultan preferidos, y los

carbonatos de metal alcalino resultan más preferidos. La base inorgánica puede estar en forma de un sólido o de una disolución acuosa.

Normalmente, la cantidad usada de base inorgánica es de 0,1 a 10 moles y preferentemente de 0,5 a 3 moles por cada 1 mol de átomo de paladio presente en el catalizador de paladio.

Tiene lugar una reacción de descarbonilación mediante la puesta en contacto del catalizador de paladio con el aldehído insaturado (1) para generar el compuesto de olefina representado por medio de la fórmula (2) (en lo sucesivo, denominado simplemente como olefina (2)).

Mientras que la puesta en contacto se puede llevar a cabo en ausencia de un disolvente, normalmente se lleva a cabo en presencia de un disolvente inerte en la reacción de descarbonilación. Ejemplos de disolvente inerte en la reacción de descarbonilación incluyen disolventes de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, mesitileno, cimeno y clorobenceno; disolventes de hidrocarburos saturados alifáticos tales como hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano y hexadecano; disolventes de hidrocarburos insaturados alifáticos tales como hexeno, hepteno, octeno, deceno, hexadeceno, ciclohexeno y ciclodeceno; disolventes de éster tales como acetato de etilo y octanoacto de etilo; disolventes de hidrocarburos alifáticos halogenados tales como diclorometano, tetracloruro de carbono y cloruro de octilo; disolventes de nitrilo tales como acetonitrilo y benzonitrilo; disolventes de éter tales como metil terc-butil éter, tetrahidrofurano y éter dihexílico; y disolventes de cetona tales como isobutil metil cetaon y 5-nonano. El disolvente se puede usar solo y se pueden usar dos o más de ellos mezclados. Mientras que la cantidad usada no se encuentra particularmente limitada, normalmente es de 0,5 a 100 partes en peso, y preferentemente de 1 a 10 partes en peso por cada 1 parte de aldehído insaturado (1).

Normalmente, la temperatura de contacto es de 70 a 250 ºC y preferentemente de 100 a 180 ºC.

El contacto del aldehído insaturado (1) y el catalizador de paladio se lleva a cabo mezclando el aldehído insaturado (1), el catalizador de paladio y la base inorgánica, y el orden de mezcla no se encuentra particularmente limitado. Cuando se usa una hidratado como catalizador de paladio o una solución acuosa de la base inorgánica, es preferible que tras la mezcla del catalizador de paladio, la base inorgánica y el disolvente y la retirada de agua previa a través de un medio tal como deshidratación azeotrópica, se añada el aldehído insaturado (1) a la mezcla resultante.

Mientras que el contacto del catalizador de paladio y el aldehído insaturado (1) normalmente se lleva a cabo bajo presión normal, se puede llevar a cabo bajo presión.

El tiempo de contacto difiere dependiendo de la temperatura de contacto, y normalmente es de 3 s 50 horas.

Se puede comprobar el avance de la reacción de descarbonilación usando medios analíticos convencionales tales como cromatografía de gases, cromatografía de líquidos de alto rendimiento, cromatografía en capa fina, análisis del espectro por resonancia magnética nuclear, análisis del espectro por absorción de infra-rojos y similares. De manera alternativa, también se puede comprobar el avance de la reacción de descarbonilación midiendo la cantidad de monóxido de carbono generado a partir de la mezcla de reacción.

De manera alternativa, el contacto del catalizador de paladio y el aldehído insaturado (1) en presencia de la base inorgánica y el compuesto de poliéter, en ocasiones, inhibe la producción de isómeros geométricos o regioisómeros como sub-productos de manera más eficaz.

En la presente memoria descriptiva, "compuesto de poliéter" significa un compuesto que presenta dos o más enlaces de éter en la molécula. Ejemplos de compuestos de poliéter incluyen compuestos de polialquilenglicol tal como polietilenglicol y polipropilenglicol; compuestos de alquil éter de polialquilenglicol tales como éter dimetílico de polietilenglicol; y se prefieren éteres corona tales como compuestos 15-corona-5 y 18-corona-6 y compuestos de polialquilenglicol, siendo polietilenglicol más preferido. Es preferible polietilenglicol que tiene un peso molecular medio de 200 a 2000. Normalmente, se usa un compuesto de poliéter disponible comercialmente. La cantidad usada de compuesto de poliéter es normalmente de 0,1 a 10 partes en peso por cada 1 parte en peso de la base inorgánica.

Tras completar la reacción, por ejemplo, se puede aislar la olefina (2) retirando la materia insoluble de la mezcla de reacción por medio de filtración seguido de concentración. Se puede purificar más la olefina obtenida (2) a través de un medio convencional tal como rectificación, cromatografía en columna y similares.

Ejemplos de olefina (2) obtenida de este modo incluyen 1,3,3,-trimetilciclohexeno, (3Z)-3-hepteno, (3Z)-2,6-dimetil-3-hepteno, ciclohexeno, 6,6-dimetilbiciclo[3.1.1.]-2-hepteno, (5Z)-4-etilocta-1,5-dieno, 4-isopropenilciclohexeno, 3,7-dimetil-4-[(1Z)-1-propenil]-2,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-indeno, (1Z)-1-propenilbenceno, (1Z)-1-octenilbenceno, [(1Z)-4-metil-1-pentenil]benceno, 2-[(1Z)-1-propenil]furano, 2-metil-4-[(1Z)-1-propenil]-1,3-oxazol, 5-[(3Z)-2-metil-3-pentenil]-1,3-benzodioxol, 2,2-dimetil-3[(1Z)-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de etilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de n-propilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-1-hexenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-3,3,3,trifluoro-1-

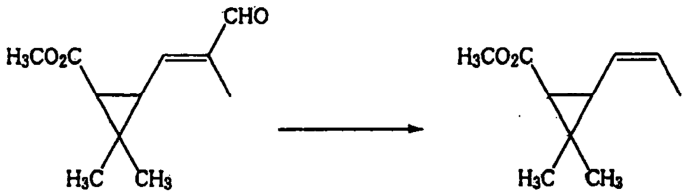
propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-1-hexadienil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-2-feniletenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1Z)-3-fenil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de etilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de n-propilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-1-hexenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-1-3,3,3-trifluoro-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-1-hexadienil]ciclopropanocarboxilato de metilo, 2,2-dimetil-3-[(1E)-1-feniletenil]ciclopropanocarboxilato de metilo y 2,2-dimetil-3-[(1E)-1-fenil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo.

Ejemplos

La presente invención se ilustra a continuación con detalle por medio de los Ejemplos. La presente invención no se encuentra limitada a los presentes Ejemplos. Al mismo tiempo, se calcularon la pureza y la proporción de isómero-Z/isómero E por medio del método de porcentaje de área de cromatografía de gases, y se calculó el contenido por medio de un método de estándar interno de cromatografía de gases.

De manera alternativa, en los siguientes Ejemplos, el isómero-trans significa uno que tiene un grupo metoxicarbonilo en la posición 1 y el sustituyente en la posición 3 del lado opuesto, con respecto al plano del anillo de ciclopropano y el isómero cis significa uno que tiene un grupo metoxicarbonilo en la posición 1 y el sustituyente en la posición 3 del mismo lado con respecto al plano del anillo de ciclopropano.

Ejemplo 1



Se mezclaron 1,82 gramos de paladio/carbono de 5 % en peso (55 % en peso hidratado), 0,077 g de carbonato de potasio, 0,173 g de polietilenglicol (peso molecular medio de 600), 9,6 g de xileno mixto (que contenía 60 % en peso de etilbenceno) y 5,4 g de agua y se calentó la mezcla resultante hasta 140 ºC para retirar el agua por medio de deshidratación azeotrópica. A la mezcla obtenida, se añadieron 29,9 g de una disolución de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo (contenido: 50,3 % en peso) mezclada con xileno (que contenía 60 % en peso de etilbenceno) y se colocó a reflujo la mezcla resultante a 150 ºC durante 25 horas. Tras enfriar la mezcla de reacción, se retiró el paladio/carbono mediante filtración. Se lavó el paladio/carbono con xileno mixto (que contenía 60 % en peso de etilbenceno) y se mezcló la solución de lavado obtenida con el filtrado previamente obtenido para obtener 57,0 g de una disolución que contenía trans-2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo.

El contenido de trans-2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo fue de 20,8 % en peso, su rendimiento fue de 92 % y la proporción de isómero-Z/isómero-E fue de 99/1.

De manera alternativa, la conversión de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo fue de 96 % y el rendimiento de 2,2-dimetil-3-(2-propenil)ciclpropanocarboxilato de metilo fue de 0,48 %.

Ejemplo 2

Se mezclaron 1,65 gramos de paladio/carbono de 5 % en peso (50 % en peso hidratado), 0,052 g de carbonato de potasio y 15,8 g de xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se calentó la mezcla resultante hasta 140 ºC para retirar el agua por medio de deshidratación azeotrópica. A la mezcla obtenida, se añadieron 28,9 g de una disolución de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo (contenido: 52,53 % en peso) mezclada con xileno (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se colocó a reflujo la mezcla resultante a 150 ºC durante 43 horas. Tras enfriar la mezcla de reacción, se retiró el paladio/carbono mediante filtración. Se lavó el paladio/carbono con xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se mezcló la solución de lavado obtenida con el filtrado previamente obtenido para obtener 77,8 g de una disolución que contenía trans-2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo.

El contenido de trans-2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo fue de 15,6 % en peso, su rendimiento fue de 94 % y la proporción de isómero-Z/isómero-E fue de 99/1.

La conversión de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo fue de 96 % y el rendimiento de 2,2-dimetil-3-(2-propenil)ciclpropanocarboxilato de metilo fue de 0,58 %.

Ejemplo 3

Se mezclaron 1,65 gramos de paladio/carbono de 5 % en peso (50 % en peso hidratado), 0,057 g de hidróxido de potasio, 0,162 g de polietilenglicol (peso molecular medio de 600) y 15,9 g de xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se calentó la mezcla resultante hasta 140 ºC para retirar el agua por medio de deshidratación azeotrópica. A la mezcla obtenida, se añadieron 29,4 g de una disolución de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo (contenido: 51,0 % en peso) mezclada con xileno (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se colocó a reflujo la mezcla resultante a 150 ºC durante 33 horas. Tras enfriar la mezcla de reacción, se retiró el paladio/carbono mediante filtración.

Se lavó el paladio/carbono con xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se mezcló la solución de lavado obtenida con el filtrado previamente obtenido para obtener 75,3 g de una disolución que contenía trans-2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo.

El contenido de trans-2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo fue de 16,6 % en peso, su rendimiento fue de 97 % y la proporción de isómero-Z/isómero-E fue de 99/1.

La conversión de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo fue de 98 % y el rendimiento de 2,2-dimetil-3-(2-propenil)ciclpropanocarboxilato de metilo fue de 0,47 %.

Ejemplo 4

Se mezclaron 1,65 gramos de paladio/carbono de 5 % en peso (50 % en peso hidratado), 0,084 g de carbonato de potasio, 0,270 g de polietilenglicol (peso molecular medio de 4000) y 42,4 g de xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se calentó la mezcla resultante hasta 140 ºC para retirar el agua por medio de deshidratación azeotrópica. A la mezcla obtenida, se añadieron 26,7 g de una disolución de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo (contenido: 86,2 % en peso) mezclada con xileno (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se colocó a reflujo la mezcla resultante a 150 ºC durante 42 horas. Tras enfriar la mezcla de reacción, se retiró el paladio/carbono mediante filtración. Se lavó el paladio/carbono con xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se mezcló la solución de lavado obtenida con el filtrado previamente obtenido para obtener 84,2 g de una disolución que contenía trans-2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo.

El contenido de trans-2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo fue de 21,9 % en peso, su rendimiento fue de 94 % y la proporción de isómero-Z/isómero-E fue de 98/2.

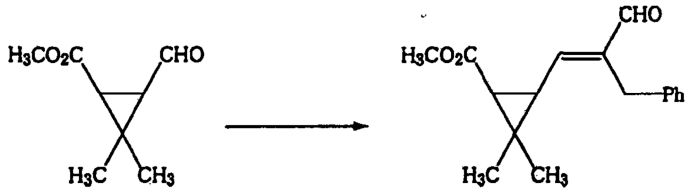
La conversión de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo fue de 95 % y el rendimiento de 2,2-dimetil-3-(2-propenil)ciclpropanocarboxilato de metilo fue de 0,70 %.

Ejemplo Comparativo 1

Se mezclaron 2,40 gramos de paladio/carbono de 5 % en peso (50 % en peso hidratado) y 36,2 g de xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se calentó la mezcla resultante hasta 140 ºC para retirar el agua por medio de deshidratación azeotrópica. A la mezcla obtenida, se añadieron 26,8 g de una disolución de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo (contenido: 85,7 % en peso) mezclada con xileno (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se añadieron 6,2 g de xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se colocó a reflujo la mezcla resultante a 150 ºC durante 14 horas. Tras enfriar la mezcla de reacción, se retiró el paladio/carbono mediante filtración. Se lavó el paladio/carbono con xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se mezcló la disolución de lavado obtenida con el filtrado previamente obtenido para obtener 88,5 g de una disolución que contenía trans-2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo. El contenido de trans-2,2-dimetil-3-(1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo fue de 21,5 % en peso, su rendimiento fue de 96 % y la proporción de isómero-Z/isómero-E fue de 97/3.

La conversión de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo fue de 98 % y el rendimiento de 2,2-dimetil-3-(2-propenil)ciclpropanocarboxilato de metilo fue de 2,0 %.

Ejemplo de referencia 1

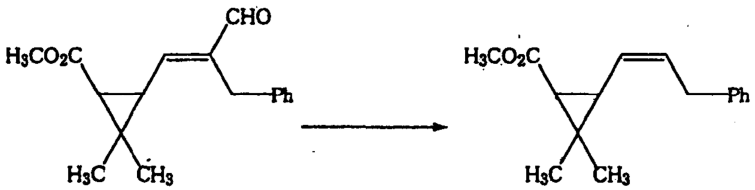


Se añadieron 11 g de tolueno, 0,71 g de pirrolidina y 0,62 g de ácido acético sobre 10,4 g de 2,2-dimetil-3-formilciclopropanocarboxilato de metilo (contenido: 98,7 % en peso). Sobre la mezcla obtenida, se añadieron 11,2 g de 3-fenilpropanal y 21 g de tolueno gota a gota a una temperatura interna de 55 ºC durante 6 horas. Se hizo reaccionar la mezcla obtenida a la misma temperatura durante 1 hora. Tras completar la reacción, se dejó en reposo y se separó la fase acuosa. Se lavó la fase orgánica obtenida dos veces con 10 g de agua y posteriormente una vez con 10 g de una disolución acuosa de carbonato de sodio. Se concentró la fase orgánica obtenida a presión reducida para obtener 21,4 g de una materia oleosa. Se purificó la materia oleosa por medio de columna de gel de sílice (hexano/éter dietílico = 10/2) para obtener 11,2 g de una materia oleosa que contenía 2,2-dimetil-3-[(1E)-3-fenil-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo.

Al mismo tiempo, se llevó a cabo la concentración anterior con la adición de aproximadamente 5 mg de 2,6-di-terc-butil-p-cresol como estabilizador.

Pureza: 97,3 %, rendimiento 61%.

Ejemplo 5



Se mezclaron 0,78 gramos de paladio/carbono de 5 % en peso (50 % en peso hidratado), 0,028 g de carbonato de potasio, 0,077 g de polietilenglicol (peso molecular medio 600) y 9,2 g de xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se calentó la mezcla resultante hasta 140 ºC para retirar el agua por medio de deshidratación azeotrópica. A la mezcla obtenida, se añadieron 5,02 g de una disolución de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-3-fenil-2-formil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, que se obtuvo en el anterior Ejemplo de Referencia 1, y se colocó la mezcla resultante a reflujo a 150 ºC durante 17 horas. Tras enfriar la mezcla de reacción, se retiró el paladio/carbono mediante filtración. Se concentró el filtrado obtenido a presión reducida para obtener 4,65 g de una materia oleosa. La proporción de trans-2,2-dimetil-3-[(2E)-3-fenil-2-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo en la materia oleosa fue de 97,9/2,1. Se purificó la materia oleosa por medio de columna de gel de sílice (hexano/acetato de etilo = 100/3) para obtener 3,74 g de una materia oleosa que contenía trans-2,2-dimetil-3-[(1Z)-3-fenil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo.

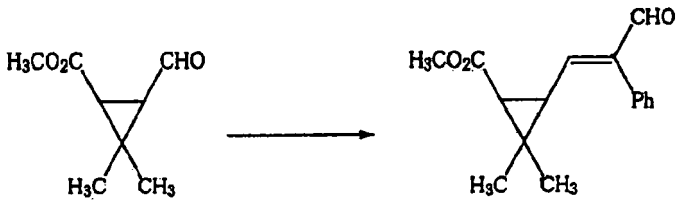
Pureza de 2,2-dimetil-3-[(1Z)-3-fenilpropenil]ciclopropanocarboxilato de metilo: 94,5 %, rendimiento 81 %. Rendimiento de 2,2-dimetil-3-[(2E)-3-fenil-2-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo: 1,7 g.

Ejemplo Comparativo 2

Se mezclaron 0,82 gramos de paladio/carbono de 5 % en peso (50 % en peso hidratado) y 11 g de xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se calentó la mezcla resultante hasta 140 ºC para retirar el agua por medio de deshidratación azeotrópica. A la mezcla obtenida, se añadieron 5,01 g de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-2-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, que se obtuvo en el Ejemplo de Referencia 1 anterior, y se colocó la mezcla resultante a 150 ºC durante 7 horas. Tras enfriar la mezcla de reacción, se retiró el paladio/carbono mediante filtración. Se concentró el filtrado a presión reducida para obtener 4,69 g de una materia oleosa. La proporción de trans-2,2-dimetil-3-[(1Z)-3-fenil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo y trans-2,2-dimetil-3-[(2E)-3-fenil-2-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo en la materia oleosa fue de 83,1/16,9. Se purificó la materia oleosa por medio de columna de gel de sílice (hexano/acetato de etilo = 100/3) para obtener 3,63 de una materia oleosa que contenía trans-2,2-dimetil-3-[(1Z)-3-fenil-1-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo .

La pureza de trans-2,2-dimetil-3-[(1Z)-3-fenilpropenil]ciclopropanocarboxilato de metilo: 78,2 %, Rendimiento: 65 %. Rendimiento de trans-2,2-dimetil-3-[(2E)-3-fenil-2-propenil]ciclopropanocarboxilato de metilo: 14 %.

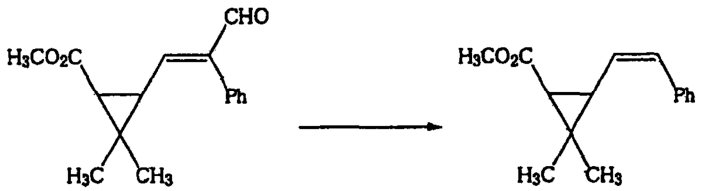
Ejemplo de Referencia 2



Se añadieron 10,3 g de 2,2-dimetil-3-formilciclopropanocarboxilato de metilo (contenido: 98,7 % en peso), 11 G DE tolueno, 0,76 g de pirrolidina y 0,69 g de ácido acético. Sobre la mezcla obtenida, se añadieron una disolución mixta de 19,9 g de ftalato de dietilo de fenilacetaldehído (contenido: 50 % en peso) y 20 g de tolueno gota a gota a una temperatura interna de 55 ºC durante 6 horas. Se hizo reaccionar la mezcla obtenida a la misma temperatura durante 1 hora. Tras completar la reacción, se dejó en reposo y se separó la fase acuosa. Se lavó la fase orgánica obtenida dos veces con 10 g de agua y posteriormente una vez con 10 g de una disolución acuosa de carbonato de sodio. Se concentró la fase orgánica obtenida a presión reducida para obtener 29,2 g de una materia oleosa. Se purificó la materia oleosa por medio de columna de gel de sílice (hexano/éter dietílico = 10/1) para obtener 17,6 g de una materia oleosa que contenía 2,2-dimetil-3-[(1E)-3-feniletenil]ciclopropanocarboxilato de dimetilo. Al mismo tiempo, se llevó a cabo la concentración anteriormente mencionada con la adición de aproximadamente 5 mg de 2,6-di-terc-butil-p-cresol como estabilizador en la misma.

La pureza de 2,2,dimetil-3[(1E)-2-formil-2-feniletenil]ciclopropanocarboxilato de metilo: 94,8 %, rendimiento de 99 %.

Ejemplo 6



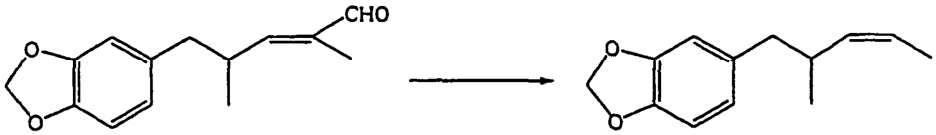
Se mezclaron 0,88 gramos de paladio/carbono de 5 % en peso (50 % en peso hidratado), 0,021 g de carbonato de potasio, 4,8 g de agua y 11 g de xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se calentó la mezcla resultante hasta 140 ºC para retirar el agua por medio de deshidratación azeotrópica. A la mezcla obtenida, se añadieron 5,13 g de una disolución de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-2-feniletenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, que se obtuvo en el Ejemplo de Referencia 2 anteriormente mencionado , y se colocó la mezcla resultante a reflujo a 150 ºC durante 4 horas. Tras enfriar la mezcla de reacción, se retiró el paladio/carbono mediante filtración. Se concentró el filtrado obtenido a presión reducida para obtener 4,68 g de una materia oleosa. La proporción de isómero-E/isómero-Z de trans-2,2-dimetil-3-(2-feniletenil)ciclopropanocarboxilato de metilo en la materia oleosa fue de 94/6. Se purificó la materia oleosa por medio de columna de gel de sílice (hexano/acetato de etilo = 40/1) para obtener 3,75 g de una materia oleosa que contenía trans-2,2-dimetil-3-(2-feniletenil)ciclopropanocarboxilato de metilo.

Pureza de 2,2-dimetil-3-(2-feniletenil)ciclopropanocarboxilato de metilo: 98,6 %, Rendimiento 85 %. Proporción de isómero-E/isómero-Z: 94/6.

Ejemplo Comparativo 3

Se mezclaron 0,91 gramos de paladio/carbono de 5 % en peso (50 % en peso hidratado) y 11 g de xileno mixto (que contenía 7 % en peso de etilbenceno) y se calentó la mezcla resultante hasta 140 ºC para retirar el agua por medio de deshidratación azeotrópica. A la mezcla obtenida, se añadieron 4,93 g de trans-2,2-dimetil-3-[(1E)-2-formil-2-feniletenil]ciclopropanocarboxilato de metilo, que se obtuvo en el Ejemplo de Referencia 2 anterior, y se colocó la mezcla resultante a 150 ºC durante 3,5 horas. Tras enfriar la mezcla de reacción, se retiró el paladio/carbono mediante filtración. Se concentró el filtrado a presión reducida para obtener 4,43 g de una materia oleosa. La proporción de isómero-E/isómero-Z de trans-2,2-dimetil-3-(2-feniletenil)ciclopropanocarboxilato de metilo en la materia oleosa fue de 81/19. Se purificó la materia oleosa por medio de columna de gel de sílice (hexano/acetato de etilo = 40/1) para obtener 3,57 de una materia oleosa que contenía trans-2,2-dimetil-3-(2-feniletenil)ciclopropanocarboxilato de metilo . La pureza de trans-2,2-dimetil-3-(2-feniletenil)ciclopropanocarboxilato de metilo: 98,4 %, Rendimiento: 84 %. Proporción de isómero-E/isómero-Z: 81/19.

Ejemplo 7 (Referencia)



Se mezclaron 0,93 gramos de paladio/carbono de 5 % en peso (54 % en peso hidratado), 0,038 g de carbonato de potasio y 7 g de xileno mixto (que contenía 62 % en peso de etilbenceno) y se calentó la mezcla resultante hasta 140 ºC para retirar el agua por medio de deshidratación azeotrópica. A la mezcla obtenida, se añadieron 4,80 g de (2E)-5-(1,3-benzodioxol-5-il)-2,4-dimetil-2-pentenal y 7 g de xileno mixto (que contenía 62 % en peso de etilbenceno) y se colocó la mezcla resultante a reflujo a 146 ºC durante 17 horas. Tras enfriar la mezcla de reacción, se retiró el paladio/carbono mediante filtración. Se concentró el filtrado obtenido a presión reducida para obtener 4,03 g de una materia oleosa que contenía 5-(2-metil-3-pentenil)-1,3-benzodioxol. El porcentaje de área de 5-(2-metil-3-pentenil)-1,3-bezodioxol fue de 82,7 %. Se purificó la materia oleosa por medio de columna de gel de sílice (hexano/acetato de etilo = 40/1) para obtener 3,45 g de materia oleosa que contenía 5-(2-metil-3-pentenil)-1,3-benzoedioxol.

La pureza de 5-(2-metil-3-pentenil)-1,3-bezodioxol fue de 86,9 % y su rendimiento fue de 73,4 %.

Ejemplo Comparativo 4

Se mezclaron 0,93 gramos de paladio/carbono de 5 % en peso (54 % en peso hidratado), 2,8 g de agua y 7 g de xileno mixto (que contenía 62 % en peso de etilbenceno) y se calentó la mezcla resultante hasta 140 ºC para retirar el agua por medio de deshidratación azeotrópica. A la mezcla obtenida, se añadieron 4,80 de (2E)-5-(1,3-benzodioxol-5-il)-2,4-dimetil-2-pentenal y 7 g de xileno mixto (que contenía 62 % en peso de etilbenceno) y se colocó la mezcla resultante a reflujo a 146 ºC durante 10 horas. Tras enfriar la mezcla de reacción, se retiró el paladio/carbono mediante filtración. Se concentró el filtrado obtenido a presión reducida para obtener 3,85 g de una materia oleosa que contenía 5-(2-metil-3-pentenil)-1,3-benzodioxol. El porcentaje de área de 5-(2-metil-3-pentenil)-1,3-bezodioxol fue de 62,3 %. Se purificó la materia oleosa por medio de columna de gel de sílice (hexano/acetato de etilo = 40/1) para obtener 3,47 g de materia oleosa que contenía 5-(2-metil-3-pentenil)-1,3-benzoedioxol.

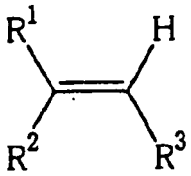
La pureza de 5-(2-metil-3-pentenil)-1,3-bezodioxol fue de 64,2 % y su rendimiento fue de 54,5 %.

Aplicación industrial

De acuerdo con la presente invención, se puede producir un compuesto de olefina inhibiendo la producción de isómeros geométricos o regioisómeros como sub-productos, y por tanto, resulta útil como método de producción de sustancias farmacéuticas, agro-químicos y sus intermedios (por ejemplo, éster de ácido2,2-dimetil-3-[(1Z)-1-propenil]ciclopropanocarboxílico y similares).

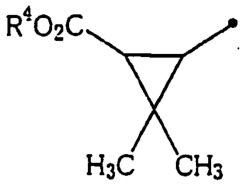
REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un compuesto de olefina representado por medio de la siguiente fórmula:



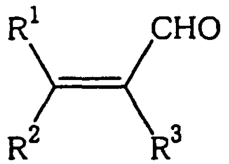
(2)

en la que R^1 o R^2 son iguales o diferentes, y R^1 o R^2 representan de forma independiente un átomo de hidrógeno;
un grupo alquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo alquenilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo arilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo heteroarilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo aralquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4; o
un grupo heteroaralquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4,
y en el que uno de R^1 o R^2 es un grupo representado por medio de la fórmula siguiente:



en la que R^4 representa un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo que puede estar sustituido con al menos un seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo C1-C3 alcoxi, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo alquenilo que puede estar sustituido con al menos un seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo arilo C6-C12, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo arilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4; o
un grupo aralquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4; y • representa un punto de unión al átomo de carbono
R^3 representa un grupo alquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo alquenilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno; un grupo alcoxi C1-C3, un grupo arilo C6-C12, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo arilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo heteroarilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4;
un grupo aralquilo que puede estar sustituido con al menos un seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo alquilendioxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4; o
un grupo heteroalquilo que puede estar sustituido con al menos uno seleccionado entre un grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C3, un grupo ariloxi C6-C12 y un grupo alcoxicarbonilo C2-C4, o
R^2 y R^3 pueden estar unidos para formar un anillo junto con los átomos de carbono a los cuales se encuentran

unidos, que comprende poner en contacto un catalizador de paladio con un compuesto de aldehído α,β-insaturado representado por medio de la fórmula siguiente (1):



(1)

en la que, R^1, R^2 y R^3 son iguales que se ha definido anteriormente, en presencia de una base inorgánica.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la base inorgánica es un carbonato de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalino.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de paladio es paladio sobre un soporte de un sólido.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el paladio sobre el soporte es paladio/carbono.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R^1 es un átomo de hidrógeno.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de paladio se pone en contacto con un compuesto de aldehído α,β-insaturado representado por medio de la fórmula (1) en presencia de una base inorgánica y un compuesto de poliéter.