

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 616**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/14** (2006.01)

**C07C 45/74** (2006.01)

**C07C 45/75** (2006.01)

**C07C 45/82** (2006.01)

**C07C 47/225** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2006 PCT/JP2006/322699**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2007 WO07063703**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2006 E 06823401 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 1957437**

54 Título: **Procedimiento para producir compuestos de aldehídos alfa,beta-insaturados**

30 Prioridad:

**01.12.2005 JP 2005348121**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**22.09.2017**

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)  
14-10, NIHONBASHI-KAYABACHO, 1-CHOME  
CHUO-KU, TOKYO 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**ISHIDA, KOSAKU;  
TANAKA, SHIGEYOSHI y  
ASADA, TAKAHIRO.**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 633 616 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

Procedimiento para producir compuestos de aldehídos alfa,beta-insaturados

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a procedimientos para producir compuestos de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados y alcoholes insaturados.

10 **Antecedentes de la invención**

Los compuestos de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados son compuestos útiles como perfumes, productos intermedios para perfumes, o materiales de partida para medicinas o productos químicos agrícolas.

15 Los ejemplos de compuestos de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados que pueden usarse como perfumes incluyen trans-2-hexenal, trans-2-heptenal, trans-2-octenal, trans-2-nonenal, trans-2-decenal, trans-2-undecenal, trans-2-dodecenal, trans-2-tridecenal, 2,4-octadienal, 2,4-nonadienal, 2,6-nonadienal, 2,4-decadienal, 2,4-undecadienal, 2,4-dodecadienal, citral,  $\alpha$ -metilcitroneal ("Bergamal"), cinamaldehído (aldehído cinámico),  $\alpha$ -metilcinamaldehído y  $\alpha$ -hexilcinamaldehído.

20 Además, los ejemplos de los compuestos de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados que pueden usarse como productos intermedios para perfumes incluyen derivados de aldehído canfolénico que pueden usarse como material de partida para perfumes tales como "Sandalmysole core", "Bacdanol" y "Sandalore", derivados de p-isobutilbenzaldehído que pueden usarse como material de partida para perfumes tales como "Suzaral", y derivados de p-t-butilbenzaldehído que pueden usarse como material de partida para perfumes tales como "Lilial".

25 Estos compuestos de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados pueden producirse mediante diversos métodos. Como uno de estos métodos, se conoce el método de someter un compuesto de aldehído de partida a una reacción de condensación intermolecular. En un método de este tipo para producir el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado mediante la  
30 reacción de condensación intermolecular del compuesto de aldehído de partida, cuando dos tipos diferentes de compuestos de aldehídos se someten a condensación aldólica cruzada en presencia de un catalizador de condensación aldólica conocido tal como hidróxido de sodio, los compuestos de aldehídos respectivos experimentan individualmente una reacción de condensación de los mismos tipos de compuestos de aldehídos, de modo que la selectividad del compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado objetivo mediante la reacción de condensación cruzada  
35 tiende a reducirse y, por tanto, la purificación del producto resultante tiende a complicarse de modo inevitable.

Se ha descrito, por ejemplo, el método para producir el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado sometiendo (A) un compuesto de aldehído que contiene un número más grande de átomos de carbono y (B) un compuesto de aldehído que contiene un número más pequeño de átomos de carbono a una condensación cruzada en un disolvente inerte  
40 en presencia de una sal de amonio de ácido orgánico (por ejemplo, véase el documento JP 2004-513871A).

Sin embargo, el método convencional anterior presenta problemas tales como una proporción molar relativamente grande del compuesto de aldehído (B) con respecto al compuesto de aldehído (A) (compuesto de aldehído (B)/compuesto de aldehído (A)) que oscila entre 2,5 y 10, la necesidad de llevar a cabo la reacción de condensación  
45 en un disolvente no polar capaz de formar una mezcla azeotrópica con agua y el rendimiento no satisfactorio del producto objetivo. Además, en el método anterior, como catalizador de sal de amonio de ácido orgánico, se requiere usar una sal de amonio de un ácido orgánico inferior que tenga de 1 a 3 átomos de carbono tales como acetato de piperidinilo, acetato de pirrolidinio, acetato de amonio, acetato de dimetilamonio-piridinilo, acetato de morfolina, formiato de piperidinilo y propionato de piperidinilo. En los ejemplos del documento JP 9-216847A, se divulga el  
50 método para producir un  $\alpha$ -alquilcinamaldehído usando ácido acético como ácido protónico y pirrolidina como amina.

El documento EP 0 058 927 describe la preparación de  $\alpha$ -alquilacroleínas mediante la condensación de formaldehído con otros aldehídos. La condensación se lleva a cabo en presencia de aminas secundarias y un ácido carboxílico.  
55

El documento EP 0 092 097 también se refiere a un procedimiento para preparar  $\alpha$ -alquilacroleínas mediante la condensación de formaldehído con otro aldehído. El procedimiento se lleva a cabo a altas temperaturas y tiempo de reacción breve en presencia de una amina y, opcionalmente, un compuesto de ácido.

60 Ishikawa *et al.* Synlett 5, 450 (1999) describen la condensación homo-aldólica catalizada de pirrolidina de aldehídos en presencia de ácido benzoico.

Lee *et al.* J. Org. Chem. 67, 3945 (2002) describen la condensación de un alcohol alílico y una olefina en presencia de  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , 2-amino-4-picolina, anilina y ácido benzoico, formando una cetona alifática. Como reacción secundaria no deseable, puede producirse la condensación aldólica del aldehído alifático formado de manera  
65

intermedia.

### Sumario de la invención

5 La presente invención se refiere a los siguientes aspectos (1) y (2):

(1) Un procedimiento para producir un compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado, que comprende:

10 someter dos compuestos de aldehídos diferentes a una reacción de condensación cruzada en presencia de una amina y un ácido protónico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o una sal de los mismos;

en el que los dos compuestos de aldehídos diferentes son compuestos de aldehídos I y II representados respectivamente por las fórmulas (I) y (II):

15  $R^1$ -CHO (I)

$R^2$ -CHO (II)

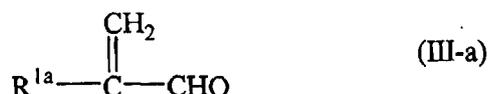
en las que  $R^1$  y  $R^2$  son grupos diferentes entre sí;

20  $R^1$  es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo que contiene una estructura alicíclica que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; y  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo; o

25  $R^1$  es un grupo que contiene una estructura de anillo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo que contiene una estructura heterocíclica; y  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo; y

cuando el compuesto de aldehído II es HCHO, el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado resultante es un compuesto representado por la fórmula (III-a):

30

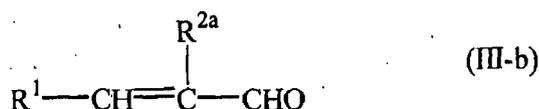


en la que  $R^{1a}$ -C es un grupo residual de  $R^1$  en la fórmula (I) que se obtiene eliminando dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono que se localiza en la posición  $\alpha$  de  $R^1$  de la misma, y

35

cuando el compuesto de aldehído II es un compuesto de aldehído distinto de HCHO, el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado resultante es un compuesto representado por la fórmula (III-b):

40



en la que  $R^{2a}$ -C es un grupo residual de  $R^2$  en la fórmula (II) que se obtiene eliminando dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono que se localiza en la posición  $\alpha$  de  $R^2$  de la misma, y  $R^1$  es el mismo que se definió anteriormente.

45 (2) Un procedimiento para producir un alcohol insaturado que incluye la etapa de someter el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado producido mediante el procedimiento tal como se describió en el aspecto anterior (1) a una reacción de reducción.

### Descripción detallada de la invención

50

El método anterior descrito en el documento JP 2004-513871A que usa un disolvente inerte y que usa adicionalmente una sal de amonio de un ácido orgánico inferior que tiene de 1 a 3 átomos de carbono como catalizador de sal de amonio de ácido orgánico no satisface completamente los requisitos sobre economía y rendimiento. Además, el método descrito en el documento JP 9-216847A que usa ácido acético no consigue un rendimiento satisfactorio del producto objetivo.

55

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado útil como perfume o productos intermedios para perfumes con alto rendimiento y productividad, así como un procedimiento para producir un alcohol insaturado útil como perfume, etc., usando el compuesto de aldehído insaturado.

60

Los inventores han encontrado que tras producir un compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado mediante una condensación cruzada intermolecular de los compuestos de aldehídos de partida definidos anteriormente, cuando la reacción de condensación se realiza en presencia de una amina y un ácido protónico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o una sal de los mismos, el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado puede producirse con un alto rendimiento y productividad incluso sin usar ningún disolvente, y además que cuando el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado obtenido mediante el procedimiento anterior se somete a una reacción de reducción selectiva, puede producirse un alcohol insaturado útil como perfume, etc.

El procedimiento para producir un compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado según la presente invención se caracteriza porque el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado se produce sometiendo los compuestos de aldehídos definidos anteriormente a una reacción de condensación intermolecular en presencia de una amina y un ácido protónico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o una sal de los mismos. Los componentes y métodos respectivos usados en el procedimiento anterior se explican a continuación.

En la presente invención, como ácido protónico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, pueden usarse ácidos alifáticos y/u orgánicos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 20 átomos de carbono e incluso más preferiblemente de 10 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos del ácido orgánico incluyen ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido esteárico, ácido isoesterárico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido maleico, ácido fosfónico sustituido con monoalquilo, ácido fosfínico sustituido con dialquilo y ácido sulfónico sustituido con alquilo, hidrogenofosfato de dialquilo, dihidrogenofosfato de alquilo y hidrogenosulfato de alquilo. Estos ácidos orgánicos pueden usarse solos o en combinación de cualquiera de dos o más de los mismos. La cantidad del ácido orgánico usada es preferiblemente del 0,1 hasta el 20% en mol y más preferiblemente del 1 hasta el 5% en mol basándose en el compuesto de aldehído de partida. Además, puede usarse una cantidad adecuada de un producto parcialmente oxidado del compuesto de aldehído de partida anterior en lugar de añadir separadamente el ácido orgánico anterior.

Por otro lado, los ejemplos de la amina que pueden usarse en combinación con el ácido protónico anterior incluyen amoniaco, aminas primarias y aminas secundarias. Entre estas aminas, se prefieren aminas secundarias. Los ejemplos de las aminas secundarias incluyen dibutilamina, piperidina, pirrolidina y prolina. Entre estas aminas, se prefieren especialmente dibutilamina y/o piperidina. Estas aminas pueden usarse solas o en combinación de cualquiera de dos o más de las mismas. La cantidad de la amina usada es preferiblemente del 0,1 hasta el 20% en mol y más preferiblemente del 1 hasta el 5% en mol basándose en el compuesto de aldehído de partida.

En la presente invención, el ácido protónico y amina anteriores pueden añadirse al sistema de reacción individualmente o en forma de una sal de amina de los mismos.

El procedimiento de la presente invención es una reacción de condensación cruzada de dos tipos diferentes de compuestos de aldehídos.

Los dos tipos diferentes de compuestos de aldehídos son compuestos de aldehídos I y II representados respectivamente por las fórmulas generales (I) y (II):

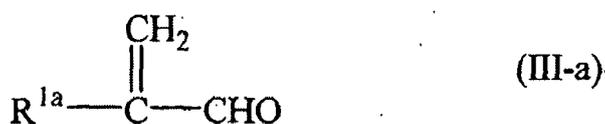
$R^1$ -CHO (I), y

$R^2$ -CHO (II)

en las que  $R^1$  y  $R^2$  son grupos diferentes entre sí, y  $R^1$  es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo que contiene una estructura alicíclica que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; y  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo; o

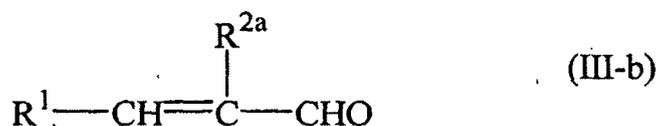
$R^1$  es un grupo que contiene una estructura de anillo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo que contiene una estructura heterocíclica; y  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo; y

cuando el compuesto de aldehído II es HCHO, el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado resultante es un compuesto representado por la fórmula general (III-a):



en la que  $R^{1a}$ -C es un grupo residual de  $R^1$  en la fórmula general (I) que se obtiene eliminando dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono que se localiza en la posición  $\alpha$  de  $R^1$  de la misma, y

cuando el compuesto de aldehído II es un compuesto distinto de HCHO, el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado resultante es un compuesto representado por la fórmula general (III-b):



en la que  $\text{R}^{2a}-\text{C}$  es un grupo residual de  $\text{R}^2$  en la fórmula general (II) que se obtiene eliminando dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono que se localiza en la posición  $\alpha$  de  $\text{R}^2$  de la misma, y  $\text{R}^1$  es el mismo que se definió anteriormente.

El grupo alquilo lineal o ramificado como el  $\text{R}^1$  anterior puede tener un grupo sustituyente adecuado tal como un grupo hidroxilo, o puede contener un heteroátomo tal como un enlace éter en una molécula del mismo. Los ejemplos del grupo alquilo lineal o ramificado incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, diversos grupos butilo, diversos grupos pentilo, diversos grupos hexilo, diversos grupos octilo, diversos grupos decilo, diversos grupos dodecilo, diversos grupos tetradecilo, diversos grupos hexadecilo, diversos grupos octadecilo y un grupo hidroxiestearilo.

El grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono como el  $\text{R}^1$  anterior puede tener un grupo sustituyente adecuado tal como un grupo hidroxilo, o puede contener un heteroátomo tal como un enlace éter en una molécula del mismo. Los ejemplos del grupo alqueno lineal o ramificado incluyen alilo, diversos grupos butenilo, diversos grupos pentenilo, diversos grupos hexenilo, diversos grupos octenilo, diversos grupos decenilo, diversos grupos dodecenilo, diversos grupos tetradecenilo, diversos grupos hexadecenilo y diversos grupos octadecenilo.

Los ejemplos del grupo que contiene una estructura alicíclica que tiene de 6 a 20 átomos de carbono como el  $\text{R}^1$  anterior incluyen grupos que contienen una estructura monocíclica tal como un anillo de ciclopentano, un anillo de ciclopenteno, un anillo de ciclopentadieno, un anillo de ciclohexano, un anillo de ciclohexeno y un anillo de ciclohexadieno, y grupos que contienen una estructura policíclica tal como un anillo de biciclopentano, un anillo de biciclopenteno, un anillo de biciclopentadieno, un anillo de bicicloheptano, un anillo de biciclohepteno, un anillo de bicicloheptadieno, un anillo de biciclooctano, un anillo de bicicloocteno, un anillo de biciclooctadieno, un anillo de tricicloundecano, un anillo de tricicloundeceno, un anillo de tricicloundecadieno, un anillo de norbornano y un anillo de norborneno. Estas estructuras de anillo pueden tener un grupo sustituyente adecuado unido al anillo tal como un grupo alquilo, un grupo alcoxilo y un grupo hidroxilo.

Los ejemplos del grupo que contiene una estructura de anillo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono como el  $\text{R}^1$  anterior incluyen grupos arilo que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y grupos arilalquilo que tienen de 7 a 20 átomos de carbono. Estos grupos que contienen una estructura de anillo aromático pueden tener un grupo sustituyente adecuado unido al anillo aromático tal como un grupo alquilo, un grupo alcoxilo o un grupo hidroxilo. Los ejemplos específicos de los grupos arilo que tienen de 6 a 20 átomos de carbono incluyen fenilo, naftilo, toliilo, xililo, etilfenilo, isobutilfenilo, terc-butilfenilo, metoxifenilo y etoxifenilo. Los ejemplos específicos de los grupos arilalquilo que tienen de 7 a 20 átomos de carbono incluyen bencilo, diversos grupos alquilbencilo, fenetilo, diversos grupos alquilfenetilo, fenilpropilo, diversos grupos alquilfenilpropilo, naftilmetilo, diversos grupos alquilnaftilmetilo, naftiletilo, diversos grupos alquilnaftiletilo, naftilpropilo y diversos grupos alquilnaftilpropilo.

Los ejemplos del grupo que contiene una estructura heterocíclica como el  $\text{R}^1$  anterior incluyen los grupos que tienen un heteroanillo que contiene un átomo de oxígeno como heteroátomo tal como un anillo de furano, un anillo de dihidrofurano, un anillo de tetrahidrofurano, un anillo de pirano, un anillo de dihidropirano y un anillo de tetrahidropirano. Estas estructuras heterocíclicas pueden tener un grupo sustituyente adecuado unido al heteroanillo tal como un grupo alquilo, un grupo alcoxilo o un grupo hidroxilo.

Los ejemplos del compuesto de aldehídos I usado como compuesto de aldehído de partida en la presente invención incluyen formaldehído, acetaldehído y propanal, y los ejemplos del compuesto de aldehído II incluyen octanal, undecanal, 2-metiloctanal, 3,5,5-trimetilhexanal, cis-3-hexenal ("aldehído de hojas"), 4-heptenal, 2,6-dimetil-5-heptenal ("Melonal"), 4-decenal, 2,5,6-trimetil-4-heptenal, 10-undecenal, citrionelal, hidroxilcitrionelal, aldehído canfolénico, perilaaldehído, ciclocitral, "Safranal", "Lyal", trimetilciclohexenometilbutanal ("Cetonal"), 3-propilbicyclo[2.2.1]-5-hepteno-2-carboxialdehído, centenal, benzaldehído, cuminaldehído, fenilacetaldehído, 2-fenilpropanal, fenilpropionaldehído, p-isobutilbenzaldehído, p-t-butilbenzaldehído, salicilaldehído, anisalaldehído, vainillina, furfural y 5-hidroximetil-2-furfural. Los compuestos de aldehídos I y II que van a usarse pueden seleccionarse apropiadamente de estos compuestos.

La proporción entre los compuestos de aldehídos I y II usados en la reacción de condensación cruzada puede controlarse de modo que el compuesto de aldehído II se usa en una cantidad de 0,1 hasta 10 mol, preferiblemente de 0,3 hasta 3 mol y más preferiblemente de 0,6 hasta 1,6 mol por 1 mol del compuesto de aldehído I.

5 Cuando se usa HCHO (formaldehído) como compuesto de aldehído II, se produce el compuesto representado por la fórmula general anterior (III-a) como compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado. En la fórmula general (III-a),  $R^{1a}$ -C representa un grupo residual de  $R^1$  en la fórmula general (I) que se obtiene eliminando dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono que se localiza en la posición  $\alpha$  de  $R^1$  de la misma.

10 Por otro lado, cuando se usa un compuesto distinto de HCHO como compuesto de aldehído II, se produce el compuesto representado por la fórmula general anterior (III-b) como compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado. En la fórmula general (III-b),  $R^{2a}$ -C representa un grupo residual de  $R^2$  en la fórmula general (II) que se obtiene eliminando dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono que se localiza en la posición  $\alpha$  de  $R^2$  de la misma, y  $R^1$  es el mismo que se definió anteriormente.

15 En la presente invención, las siguientes reacciones de condensación I y II se usan preferiblemente en la condensación cruzada entre los compuestos de aldehídos I y II anteriores.

[Reacción de condensación I]

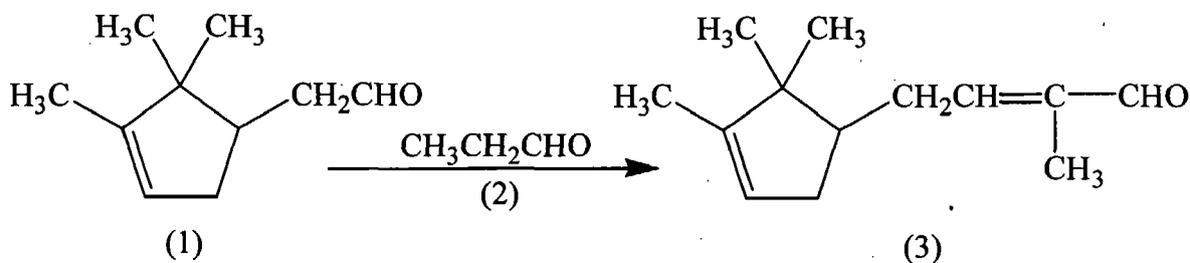
20 En la reacción de condensación I, el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado se produce sometiendo un compuesto representado por la fórmula general (I) en la que  $R^1$  es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo que contiene una estructura alicíclica que tiene de 6 a 20 átomos de carbono como compuesto de aldehído I y un compuesto representado por la fórmula general (II) en la que  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo como compuesto de aldehído II a una reacción de condensación.

25 En la reacción de condensación I, como compuesto de aldehído I, puede usarse un compuesto representado por la fórmula general (I) en la que  $R^1$  es un grupo (2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)metilo, tal como aldehído canfolénico, así como n-undecanal, n-octanal, hidroxicitronelal, etc. Además, como compuesto de aldehído II, puede usarse un compuesto representado por la fórmula general (II) en la que  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, metilo, o etilo, tal como formaldehído, acetaldehído y propionaldehído.

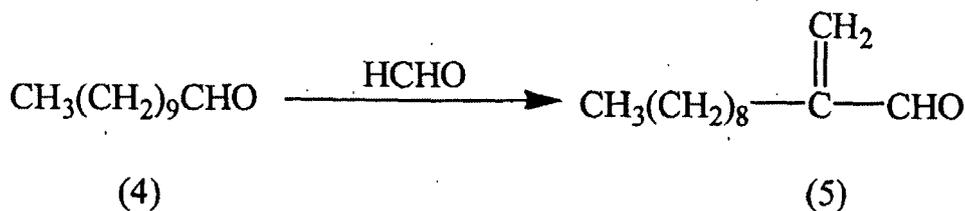
30 En la reacción de condensación I, se usa el compuesto de aldehído II en una cantidad de preferiblemente desde 1,0 hasta 10 mol, más preferiblemente desde 1,0 hasta 5 mol e incluso más preferiblemente desde 1,0 hasta 3 mol por 1 mol del compuesto de aldehído I. La temperatura de reacción es habitualmente de 20 hasta 150°C, preferiblemente de 50 hasta 130°C y más preferiblemente de 70 hasta 120°C. Tras la reacción de condensación I, pueden añadirse cantidades enteras de los compuestos de aldehídos I y II al mismo tiempo para que reaccionen entre sí. Alternativamente, puede añadirse en gotas el compuesto de aldehído II al compuesto de aldehído I para que reaccionen gradualmente entre sí.

35 No se requiere particularmente el uso de un disolvente en la reacción de condensación anterior. Sin embargo, si se requiere por cualquier razón tal como facilidad de manejo en el procedimiento, puede usarse un disolvente adecuado en la misma. Además, no se requiere particularmente la eliminación de agua producida durante la reacción. Sin embargo, si debe eliminarse agua por cualquier motivo tras lleva a cabo el procedimiento, puede llevarse a cabo un procedimiento de deshidratación.

45 Cuando se usan aldehído canfolénico representado por la fórmula (1) y propionaldehído representado por la fórmula (2) como compuestos de aldehídos I y II, respectivamente, se produce 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-but-2-en-1-al representado por la fórmula (3) según la siguiente fórmula de reacción.



50 Además, cuando se usan n-undecanal representado por la fórmula (4) y formaldehído como compuestos de aldehídos I y II, respectivamente, se produce  $\alpha$ -metilundecanal representado por la fórmula (5) según la siguiente fórmula de reacción.



Los ejemplos de los compuestos de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados producidos por la reacción de condensación I que se usan como perfumes, incluyen trans-2-octenal, trans-2-nonenal, trans-2-decenal, trans-2-undecenal, trans-2-dodecenal, trans-2-tridecenal, trimetildecadienal,  $\alpha$ -metilencitronelal ("Bergamal").

Además, los ejemplos de los compuestos de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados producidos por la reacción de condensación I que se usan como productos intermedios para perfumes, incluyen  $\alpha$ -metilundecenal,  $\alpha$ -metilenoctenal,  $\alpha$ -metilhidroxicitronelal, 2-metil-2-decenal, 2-metil-2-undecenal y 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-but-2-en-1-al.

[Reacción de condensación II]

En la reacción de condensación II, se produce el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado sometiendo un compuesto representado por la fórmula general (I) en la que  $R^1$  es un grupo que contiene una estructura de anillo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo que contiene una estructura heterocíclica como compuesto de aldehído I y un compuesto representado por la fórmula general (II) en la que  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo como compuesto de aldehído II a una reacción de condensación.

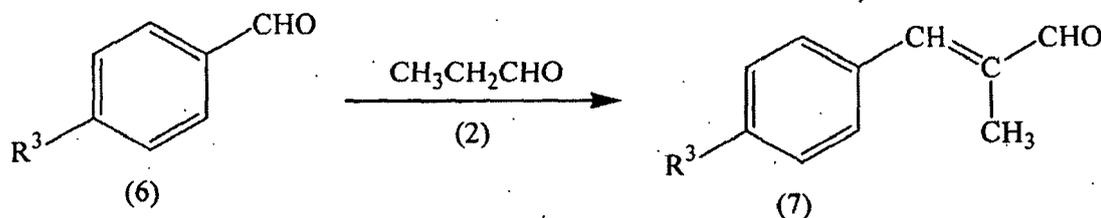
Los ejemplos del compuesto de aldehído I que pueden usarse en la reacción de condensación I incluyen benzaldehído, cuminaldehído, p-isobutilbenzaldehído, p-t-butilbenzaldehído y fenilacetaldehído. Los ejemplos del compuesto de aldehído II que pueden usarse en la reacción de condensación II incluyen acetaldehído o propionaldehído.

En la reacción de condensación II, se usa el compuesto de aldehído I en una cantidad de preferiblemente de 0,4 hasta 2,5 mol y más preferiblemente de 0,6 hasta 2,0 mol por 1 mol del compuesto de aldehído II.

La temperatura de reacción es habitualmente de aproximadamente 70 hasta aproximadamente 140°C y preferiblemente de 100 hasta 120°C.

Tras la reacción de condensación II, pueden añadirse cantidades enteras de los compuestos de aldehídos I y II de una vez para que reaccionen entre sí. Alternativamente, el compuesto de aldehído II puede añadirse en gotas al compuesto de aldehído I para que reaccionen gradualmente entre sí.

Cuando se usan p-isobutil-(o t-butil)-benzaldehído representado por la fórmula (6) y propionaldehído representado por la fórmula (2) como compuestos de aldehídos I y II, respectivamente, se produce p-isobutil-(o t-butil)- $\alpha$ -metilcinamaldehído representado por la fórmula (7) según la siguiente fórmula de reacción.



En las fórmulas (6) y (7),  $R^3$  representa isobutilo o t-butilo.

El compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado así obtenido se hidrogena para producir p-isobutil-(o t-butil)- $\alpha$ -metilhidrocinamaldehído como perfume (es decir, "Suzaral" como compuesto que contiene el grupo isobutilo; y "Lilial" como compuesto que contiene el grupo t-butilo).

Los ejemplos de los compuestos de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados producidos por la reacción de condensación II que se usan como perfumes, incluyen cinamaldehído,  $\alpha$ -metilcinamaldehído, 4-metil-2-fenil-2-pental, 5-metil-2-fenil-2-hexenal,  $\alpha$ -amilcinamaldehído,  $\alpha$ -hexilcinamaldehído y o-metoxicinamaldehído.

Además, los ejemplos de los compuestos de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados producidos por la reacción de condensación II que se usan como productos intermedios para perfumes, incluyen p-isopropil- $\alpha$ -metilcinamaldehído (que puede convertirse en ciclamenaldehído como perfume mediante la hidrogenación del mismo), p-isobutil- $\alpha$ -metilcinamaldehído y p-t-butil- $\alpha$ -metilcinamaldehído.

Según la presente invención, también se proporciona un procedimiento para producir un alcohol insaturado sometiendo el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado producido mediante el procedimiento anterior de la presente invención a una reacción de reducción selectiva.

El agente reductor usado para la reacción de reducción selectiva es preferiblemente un alcoholato de aluminio o un compuesto de hidruro de metal. Los ejemplos del alcoholato de aluminio incluyen metilato de aluminio, etilato de aluminio, propilato de aluminio, isopropilato de aluminio, butilato de aluminio e isobutilato de aluminio. Estos agentes reductores pueden usarse solos o en combinación de cualquiera de dos o más de los mismos. Entre estos agentes reductores, se prefiere isopropilato de aluminio en vista de un buen rendimiento.

Los ejemplos del compuesto de hidruro de metal incluyen compuestos de hidruro de aluminio y compuestos de hidruro de boro. Los ejemplos específicos de los compuestos de hidruro de aluminio incluyen hidruro de litio-aluminio, hidruro de litio-alcoxialuminio, hidruro de sodio-aluminio, hidruro de sodio-etoxialuminio, hidruro de magnesio-aluminio e hidruro de dialquilaluminio. Estos compuestos de hidruro de aluminio pueden usarse solos o en combinación de cualquiera de dos o más de los mismos. Cuando se usa el compuesto de hidruro de aluminio como agente reductor, la reacción de reducción selectiva se lleva a cabo preferiblemente, por ejemplo, usando un disolvente inerte tal como dietil éter, dibutil éter, tetrahidrofurano y dioxano.

Los ejemplos específicos de los compuestos de hidruro de boro incluyen borohidruro de sodio, borohidruro de litio, borohidruro de potasio y borohidruro de aluminio. Estos compuestos de hidruro de boro pueden usarse solos o en combinación de cualquiera de dos o más de los mismos. Cuando se usa el compuesto de hidruro de boro como agente reductor, la reacción de reducción selectiva se lleva a cabo preferiblemente usando un alcohol alifático inferior como disolvente de reacción. Los ejemplos específicos del disolvente de reacción que pueden usarse en la reacción de reducción selectiva incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico y alcoholes acuosos, por ejemplo, disolventes mixtos tales como agua/alcohol metílico, agua/alcohol etílico y agua/alcohol isopropílico.

Cuando se usa el alcoholato de aluminio como agente reductor, la temperatura de reducción es habitualmente de 50 hasta 120°C y preferiblemente de 80 hasta 110°C. Cuando se usa el compuesto de hidruro de metal como agente reductor, la temperatura de reducción es habitualmente de 20 hasta 30°C y preferiblemente de 10 hasta 20°C.

En la reducción selectiva anterior, por ejemplo, 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-but-2-en-1-al se convierte a 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-but-2-en-1-ol ("Sandalmysole core"). Este compuesto tiene un aroma a sándalo y, por tanto, es adecuado como material de perfume.

La composición de perfume en la que se combina el alcohol insaturado tal como Sandalmysole core o Bacdanol obtenido en la presente invención puede generar eficazmente un aroma a sándalo. La proporción de combinación eficaz del alcohol insaturado en la composición de perfume varía ampliamente dependiendo de la configuración, tipo y aplicación o propósito de los productos a los que se aplica la composición de perfume. Por ejemplo, cuando el alcohol insaturado se combina en una cantidad del 0,5 al 30%, puede lograrse un efecto interesante. Sin embargo, la concentración del alcohol insaturado en la composición de perfume puede estar fuera del intervalo especificado anteriormente. La formulación de la composición de perfume que contiene Sandalmysole core se ejemplifica a continuación.

Los siguientes ejemplos describen y muestran adicionalmente modos de realización de la presente invención. Los ejemplos se proporcionan únicamente para el propósito de ilustración y no deben interpretarse como limitaciones de la presente invención.

### **Ejemplo de formulación**

#### Composición de perfume para champú

Se añadieron 5 partes en masa de Sandalmysole core a 95 partes en masa de una composición de perfume que contiene los componentes respectivos mostrados a continuación, obteniendo de este modo una composición de perfume para champú que tiene un aroma suave a sándalo.

<u>Componentes de combinación</u>	<u>Partes en masa</u>
Linalool	15
Ciclopentadecanolida	12
Dihidroxazmonato de metilo	12

p-t-butil- $\alpha$ -aldehído metilhidrocinámico	10
Salicilato de cis-3-hexenilo	10
Acetato de dimetilbencilcarbinilo	5
Citronelol	5
Alcohol feniletílico	5
AMBER CORE*	5
$\alpha$ -n-aldehído hexilcinámico	4
Acetato de bencilo	4
Aceite de naranja	3
Acetato de linalilo	3
$\gamma$ -Metilionona	2
Total	95

Nota: \*: Nombre comercial de producto disponible de Kao Corporation; nombre de compuesto: 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol

- 5 Según la presente invención, los compuestos de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados útiles como perfumes o productos intermedios para perfumes pueden producirse con alto rendimiento y productividad. Además, pueden producirse alcoholes insaturados útiles como perfumes, etc., a partir de los compuestos de aldehídos insaturados.

#### Ejemplo 1

10 Se cargó un matraz de cuatro bocas de 500 ml equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un embudo de goteo con 171 g (0,98 mol) de aldehído canfolénico (pureza: 88%), 3,8 g (0,045 mol) de piperidina y 13,1 g (0,046 mol) de ácido esteárico, y se agitó el contenido en el matraz mientras se calentaba a 100°C. Luego, se añadieron en gotas gradualmente 91 g (1,6 mol) de propionaldehído al matraz durante 6 h, y se dejó envejecer la  
15 mezcla resultante durante 1 h y luego se enfrió. Después de esto, se añadieron 3,2 g (0,053 mol) de ácido acético a la mezcla para eliminar las aminas de la misma, separando de este modo la mezcla en dos fases. Se lavó la fase orgánica así separada con agua y se separó en dos fases, obteniendo de este modo 295 g (0,93 mol) de 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-but-2-en-1-al (pureza tal como se midió mediante cromatografía de gases: 60,6%) (rendimiento basado en la cantidad teórica: 95%).

#### Ejemplo 2

25 Se cargó un matraz de cuatro bocas de 500 ml equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un embudo de goteo con 171 g (0,98 mol) de aldehído canfolénico (pureza: 88%), 5,8 g (0,045 mol) de dibutilamina y 5,3 g (0,046 mol) de ácido hexanoico, y se agitó el contenido en el matraz mientras se calentaba a 100°C. Luego, se añadieron en gotas gradualmente 91 g (1,6 mol) de propionaldehído al matraz durante 6 h, y se dejó envejecer la mezcla resultante durante 1 h y luego se enfrió. Después de esto, se añadieron 3,2 g (0,053 mol) de ácido acético a la mezcla para eliminar las aminas de la misma, separando de este modo la mezcla en dos fases. Se lavó la fase orgánica así separada con agua y se separó además en dos fases, obteniendo de este modo 280 g (0,92 mol) de 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-but-2-en-1-al (pureza tal como se midió mediante cromatografía de gases: 63,4%) (rendimiento basado en la cantidad teórica: 94%).

#### Ejemplo 3

35 Se cargó un matraz de cuatro bocas de 3 l equipado con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo con 1043 g (6,0 mol) de n-undecanal, 520 g (6,4 mol) de una disolución acuosa de formaldehído al 37% en masa, 47 g (0,36 mol) de dibutilamina y 33 g (0,11 mol) de ácido esteárico, y se agitó el contenido en el matraz mientras se calentaba a 95°C. Tras el transcurso de 30 min, se confirmó que no había presencia de n-undecanal en la mezcla de partida, y luego se enfrió la mezcla y se separó en dos fases. Se sometió la fase orgánica así separada a tratamiento con destilación, obteniendo de este modo 1062 g (5,7 mol) de  $\alpha$ -metilundecanal (pureza tal como se midió mediante cromatografía de gases: 97%) (rendimiento basado en la cantidad teórica: 95%).

#### Ejemplo 4

45 Se cargó un matraz de cuatro bocas de 2 l equipado con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo con 762 g (6,0 mol) de n-octanal, 520 g (6,4 mol) de una disolución acuosa de formaldehído al 37% en masa, 15 g (0,33 mol) de dibutilamina y 10 g (0,06 mol) de ácido decanoico, y se agitó el contenido en el matraz mientras se calentaba a 95°C. Tras el transcurso de 45 min, se confirmó que no había presencia de n-octanal en la mezcla de partida, y luego se enfrió la mezcla y se separó en dos fases. Se sometió la fase orgánica así separada a tratamiento con destilación, obteniendo de este modo 790 g (5,4 mol) de  $\alpha$ -metilenoctanal (pureza tal como se midió mediante cromatografía de gases: 95%) (rendimiento basado en la cantidad teórica: 90%).

#### Ejemplo 5

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 3 l equipado con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo con 1032 g (6,0 mol) de hidroxicitronelal, 520 g (6,4 mol) de una disolución acuosa de formaldehído al 37% en masa, 53 g (0,41 mol) de dibutilamina y 10 g (0,09 mol) de ácido hexanoico, y se agitó el contenido en el matraz mientras se calentaba a 95°C. Tras el transcurso de 40 min, se confirmó que no había presencia de hidroxicitronelal en la mezcla de partida, y luego se enfrió la mezcla y se separó en dos fases. Se sometió la fase orgánica así separada a tratamiento con destilación, obteniendo de este modo 1058 g (5,5 mol) de 3,7-dimetil-2-metilen-7-hidroxiocetanal (pureza tal como se midió mediante cromatografía de gases: 95%) (rendimiento basado en la cantidad teórica: 92%).

#### 10 Ejemplo comparativo 1

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 500 ml equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un embudo de goteo con 171 g (0,98 mol) de aldehído canfolénico (pureza: 88%), 3,8 g (0,045 mol) de piperidina y 2,8 g (0,046 mol) de ácido acético, y se agitó el contenido en el matraz mientras se calentaba a 100°C. Luego, se añadieron en gotas gradualmente 92 g (1,6 mol) de propionaldehído en el matraz durante 6 h, y se dejó envejecer la mezcla resultante durante 1 h y luego se enfrió. Después de esto, se añadieron 3,2 g (0,053 mol) de ácido acético a la mezcla para eliminar las aminas de la misma, separando de este modo la mezcla en dos fases. Se lavó la fase orgánica así separada con agua y se separó en dos fases, obteniendo de este modo 279 g (0,79 mol) de 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-but-2-en-1-al (pureza tal como se midió mediante cromatografía de gases: 54,7%) (rendimiento basado en la cantidad teórica: 81%).

#### Ejemplo comparativo 2

Se cargó un reactor de vidrio de 10 l con 3,04 kg (17 mol) de aldehído canfolénico (pureza:85%) y 2 kg de tolueno, y además se añadieron 2,9 kg (50 mol) de propionaldehído (pureza:100%), 170 g (2 mol) de piperidina y 120 g (2 mol) de ácido acético glacial al matraz a temperatura ambiente mientras se agitaba. A continuación, se sometió a reflujo la mezcla resultante durante 4 h usando un separador de agua para eliminar 680 ml de agua de reacción a través de la ruta de circulación del sistema de reacción. Como resultado del análisis de una muestra de la mezcla de reacción obtenida mediante cromatografía de gases, se confirmó que el contenido de extractos sin reaccionar en la mezcla de reacción fue del 15% en masa.

Según la cantidad de los extractos sin reaccionar, se añadieron además 85 g (1 mol) de piperidina y 60 g (1 mol) de ácido acético glacial a la mezcla de reacción. Se sometió además a reflujo la mezcla obtenida durante 1 h, y luego se eliminaron 120 g de agua de reacción a través de la ruta de circulación del sistema de reacción, permitiendo de este modo que los extractos reaccionasen completamente. Tras separar por destilación 1,9 kg de tolueno, se lavó la mezcla de reacción resultante con 2 l de agua dos veces. Después de esto, se sometieron 6,24 kg de una fase orgánica de la mezcla de reacción a tratamiento con destilación en una columna empaquetada de 30 cm, obteniendo de este modo 3,27 kg (14,5 mol) del producto de reacción (pureza tal como se midió mediante cromatografía de gases: 85%) (rendimiento basado en la cantidad teórica: 85%).

Como resultado, se confirmó que cuando se usaba ácido acético que tenía 2 átomos de carbono como ácido alifático que tenía menos de 4 átomos de carbono, incluso aunque se eliminaba el agua de reacción, el compuesto resultante no se producía con un rendimiento tan alto como el de la presente invención.

#### 45 Ejemplo 6

Se purificó 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-but-2-en-1-al como aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado obtenido en el ejemplo 1 por destilación, y luego se sometió a la siguiente reacción de reducción selectiva para obtener un alcohol insaturado.

Se cargó un matraz de 1000 ml equipado con un termómetro, un agitador y un embudo de goteo con 500 ml de éter anhidro y 7,5 g (0,2 mol) de hidruro de litio-aluminio, y luego mientras se agitaba violentamente la mezcla resultante, se añadieron 96 g (0,5 mol) del aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado purificado a la misma durante 1 h. Durante la adición, se enfrió el matraz usado para la reacción con una mezcla de hielo y una sal común para mantener la temperatura de reacción a 15 a 20°C. Además, se agitó la mezcla de reacción resultante a temperatura ambiente durante 2 h, y luego se añadió hielo a la misma para hidrolizar hidruro de litio-aluminio.

A continuación, se añadió una disolución acuosa de ácido sulfúrico al 5% en masa a la mezcla de reacción para descomponer hidróxido de aluminio, y luego se extrajo con 50 ml de éter 3 veces usando un embudo de separación. Se lavó la fase de éter así obtenida con agua, se secó y luego se sometió a tratamiento con destilación para eliminar el éter de la misma, obteniendo de este modo un producto en bruto de 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-but-2-en-1-ol (rendimiento basado en la cantidad teórica: 85%).

#### 65 Aplicabilidad industrial

Se fraccionó el producto en bruto así obtenido para obtener 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-but-2-en-1-ol

purificado. Como resultado, se confirmó que 2-metil-4-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-but-2-en-1-ol así obtenido tenía un aroma a sándalo y, por tanto, era excelente como material de perfume.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado útil como perfume o productos intermedios para perfumes; y un procedimiento para producir un alcohol insaturado útil como perfume, etc., usando el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado, que comprende:

5 someter dos compuestos de aldehídos diferentes a una reacción de condensación cruzada en presencia de una amina y un ácido protónico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o una sal de los mismos;

en el que los dos compuestos de aldehídos diferentes son compuestos de aldehídos I y II representados respectivamente por las fórmulas (I) y (II):

10



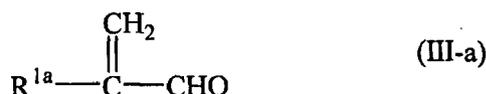
15 en las que  $R^1$  y  $R^2$  son grupos diferentes entre sí;

$R^1$  es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo que contiene una estructura alicíclica que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; y  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo; o

20

$R^1$  es un grupo que contiene una estructura de anillo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo que contiene una estructura heterocíclica; y  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo; y

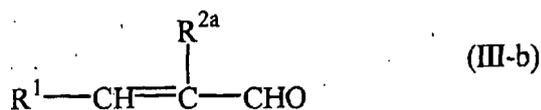
25 cuando el compuesto de aldehído II es HCHO, el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado resultante es un compuesto representado por la fórmula (III-a):



30 en la que  $R^{1a}$ -C es un grupo residual de  $R^1$  en la fórmula (I) que se obtiene eliminando dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono que se localiza en la posición  $\alpha$  de  $R^1$  de la misma; y

cuando el compuesto de aldehído II es un compuesto de aldehído distinto de HCHO, el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado resultante es un compuesto representado por la fórmula (III-b):

35



40 en la que  $R^{2a}$ -C es un grupo residual de  $R^2$  en la fórmula (II) que se obtiene eliminando dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono que se localiza en la posición  $\alpha$  de  $R^2$  de la misma, y  $R^1$  es el mismo que se definió anteriormente.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de aldehído I es un compuesto representado por la fórmula (I) en la que  $R^1$  es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo que contiene una estructura alicíclica que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

45

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el compuesto de aldehído II se usa en una cantidad de 1,0 a 10 mol por 1 mol del compuesto de aldehído I.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 ó 3, en el que el compuesto de aldehído I es un compuesto representado por la fórmula (I) en la que  $R^1$  es un grupo (2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)metilo.

50

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de aldehído I es un compuesto representado por la fórmula (I) en la que  $R^1$  es un grupo que contiene una estructura de anillo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo que contiene una estructura heterocíclica.

55

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el compuesto de aldehído I se usa en una cantidad de 0,4 a 2,5 mol por 1 mol del compuesto de aldehído II.

60

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la amina o la sal de la misma es una amina secundaria o una sal de la misma.
- 5 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el ácido protónico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido orgánico alifático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y un ácido orgánico aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.
- 10 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, con la etapa adicional de someter el compuesto de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado a una reacción de reducción para producir un alcohol insaturado.