

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 170**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/32** (2006.01)

**C07C 69/618** (2006.01)

**C07C 403/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2007 PCT/IB2007/050341**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2007 WO07096791**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2007 E 07705763 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 1989170**

54 Título: **Procedimiento de preparación de derivados beta-gamma eno carbonilos**

30 Prioridad:

**23.02.2006 EP 06110344**

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

**12.06.2018**

73 Titular/es:

**FIRMENICH S.A. (100.0%)  
1, ROUTE DES JEUNES, P.O. BOX 239  
1211 GENEVA 8, CH**

72 Inventor/es:

**MIMOUN, HUBERT y  
BONNAUDET, SERGE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 672 170 T3**

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

## DESCRIPCION

Procedimiento de preparación de derivados beta-gamma eno carbonilos

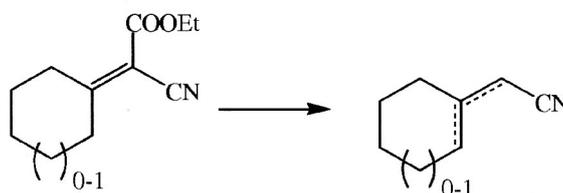
## Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de la química orgánica y, más particularmente, a la preparación de derivados  $\beta$ - $\gamma$  eno carbonilos, los cuales pueden igualmente tener exigencias particulares sobre la configuración del doble enlace carbono-carbono.

## Técnica anterior

10 La preparación de derivados éster o cetona tri- o tetra substituidos  $\beta$ - $\gamma$  insaturados mediante la eliminación de un acilo o ésteres carboxílicos de un derivado dicarbonilo geminal  $\alpha$ - $\beta$  insaturado ha sido informado solamente en una referencia (véase Venkateswaran y otros, en Tetrahedron Letters, pág. 553, (1979)).

En este artículo, los autores informan de una reacción de acuerdo con el esquema siguiente:



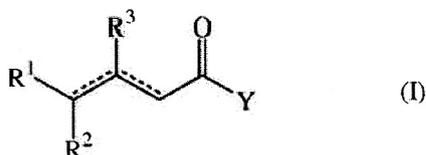
15 sin embargo, con esta metodología los autores en dos casos obtienen un producto en el que el isómero principal es el derivado  $\alpha$ - $\beta$  insaturado, al contrario de la presente invención, y en un caso obtienen un producto en el que el isómero principal es el derivado  $\beta$ - $\gamma$  insaturado, sin embargo con una pobre selectividad.

20 En Hel. Chem-Acta, pág. 759, (1992), por K. Schulte-Elte y otros, se divulga una síntesis de 5,6-dimetilhept-4-en-2-ona (con una relación de  $\beta$ - $\gamma$ / $\alpha$ - $\beta$  de aproximadamente 13 y una relación E/Z de  $\beta$ - $\gamma$  de aproximadamente 2,2), mediante la desmetoxicarbonilación del correspondiente alquilideno acetoacetato en la presencia de DMSO, agua y LiCl. Aunque las selectividades proporcionadas por este procedimiento son superiores a las informadas anteriormente, existe aún un interés o necesidad de mejorarlas.

25 Aunque, las cetonas o ésteres  $\beta$ - $\gamma$  insaturados pueden ser intermediarios útiles en la preparación de compuestos químicos importantes, existe aún una necesidad de procedimientos nuevos o alternativos que permitan su preparación con una buena selectividad y, en consecuencia, un rendimiento incrementado. Además, es igualmente importante preparar las cetonas o ésteres  $\beta$ - $\gamma$  insaturados deseadas con una buena selectividad en la configuración del doble enlace, ya que a veces se desea obtener un producto con un alto contenido del isómero (E)- $\beta$ - $\gamma$ .

## Descripción de la invención

En la presente invención se divulgan procedimientos para la preparación de un compuesto de fórmula (I)



30 en la que las líneas de puntos indican que el compuesto está en la forma de una mezcla de los derivados  $\beta$ - $\gamma$  y  $\alpha$ - $\beta$  insaturados correspondientes, siendo la relación molar de  $\beta$ - $\gamma$ / $\alpha$ - $\beta$  de al menos 3;

Y representa, independientemente uno del otro, un grupo OR<sup>4</sup> o R<sup>4</sup>, representando R<sup>4</sup> un grupo hidrocarburo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, comprendiendo opcionalmente 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno;

35 R<sup>1</sup> representa un grupo hidrocarburo de C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, comprendiendo opcionalmente 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno;

R<sup>2</sup> representa un grupo hidrocarburo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, comprendiendo opcionalmente 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno;

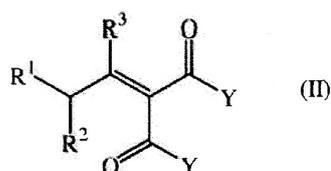
R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno A; y

opcionalmente dicho R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>B tomados conjuntamente pueden formar un grupo hidrocarburo de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, comprendiendo opcionalmente 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno;

5 comprendiendo dicho procedimiento la etapa de reacción, a una temperatura comprendida entre 100°C y 230°C, un compuesto de fórmula

A: o un grupo hidrocarburo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>

B: , y/o R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub>



10 en el que Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son tal como se han definido en la fórmula (I); con al menos un compuesto procedente del grupo i) y al menos un compuesto procedente del grupo ii), consistiendo dichos grupos respectivamente de:

15 i) las sales de las fórmulas MX<sub>2</sub>, M''X<sub>3</sub> o M'X, en las que M es un catión alcalinotérreo y M' un catión alcalino o catión amonio de C<sub>0</sub>-C<sub>12</sub> y M'' es un catión lantánido, y X es un haluro o un anión de un ácido HX que tiene un pK<sub>a</sub> comprendido entre 0 y 6:

ii) los ácidos carboxílicos de fórmula R<sup>5</sup>COOH, en los que R<sup>5</sup> representa un grupo hidrocarburo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> comprendiendo opcionalmente uno o dos átomos de oxígeno; y opcionalmente en la presencia de un disolvente aprótico polar que tiene un punto de ebullición por encima de 100°C.

20 De acuerdo con una realización, el procedimiento se refiere a la preparación de un compuesto (I), a partir del compuesto correspondiente (II), en el que:

las líneas de puntos indican que el compuesto está en la forma de una mezcla de los derivados β-γ o α-β insaturados correspondientes, siendo la relación molar de β-γ/α-β de al menos 3;

Y representa, independientemente uno del otro, un grupo OR<sup>4</sup> o R<sup>4</sup>, representando R<sup>4</sup> un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un grupo fenilo o un grupo bencilo;

25 R<sup>1</sup> representa un átomo de hidrocarburo de C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, comprendiendo opcionalmente 1 a 3 heteroátomos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno;

R<sup>2</sup> representa un átomo de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

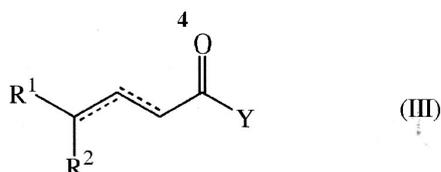
R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno C; y

30 opcionalmente dicho R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>D, tomados conjuntamente pueden formar un átomo de hidrocarburo de C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, comprendiendo opcionalmente 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno.

De acuerdo con la presente invención, el compuesto de fórmula (I) es de fórmula

C: o un grupo hidrocarburo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>

D: , y/o R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub>



35

las líneas de puntos indican que el compuesto está en la forma de una mezcla de los derivados  $\beta$ - $\gamma$  o  $\alpha$ - $\beta$  insaturados correspondientes, siendo la relación molar de  $\beta$ - $\gamma$ / $\alpha$ - $\beta$  de al menos 3;

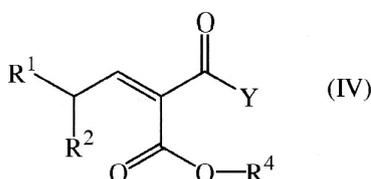
5 Y representa, independientemente uno del otro, un grupo  $OR^4$  o  $R^4$ , representando  $R^4$  un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , o un grupo fenilo o bencilo de  $C_6$ - $C_{10}$ , comprendiendo opcionalmente 1 a 3 átomos de oxígeno o nitrógeno;

$R^1$  representa un átomo de hidrocarburo de  $C_2$ - $C_{12}$ , comprendiendo opcionalmente 1 a 3 átomos oxígeno o nitrógeno funcionales;

$R^2$  representa un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_3$ ;

10 opcionalmente dicho  $R_1$  y  $R_2$ , tomados conjuntamente pueden formar un grupo hidrocarburo de  $C_4$ - $C_{11}$ , comprendiendo opcionalmente 1 a 3 átomos de oxígeno o nitrógeno.

Dicho compuesto de fórmula (III) se prepara mediante el procedimiento de acuerdo con la invención haciendo reaccionar, bajo la condición descrita, un compuesto de fórmula



en la que Y,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^4$  son tal como se han definido en la fórmula (III).

15 De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, el procedimiento de la invención puede ser particularmente útil cuando se usan compuestos (II) en los que al menos una Y es un grupo  $OR^4$ , o incluso los dos grupos Y son grupos  $OR^4$ .

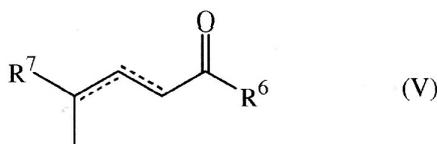
20 De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas de la invención, dicho grupo hidrocarburo está en la forma de un grupo alquil, alqueniilo, alcanodienilo, arilo o una mezcla de los mismos, y dicho grupo hidrocarburo puede ser un grupo lineal, ramificado, cíclico o una mezcla de los mismos (por ejemplo, comprende un resto alquilo lineal, un alqueniilo (poli)cíclico y uno arilo).

25 Además, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas de la invención, dicho compuesto (III) se obtiene en la forma de una mezcla de los derivados  $\beta$ - $\gamma$  o  $\alpha$ - $\beta$  insaturados correspondientes, en los que la relación molar entre el derivado  $\beta$ - $\gamma$  y el derivado  $\alpha$ - $\beta$  (es decir,  $\beta$ - $\gamma$ / $\alpha$ - $\beta$ ) es al menos 4 o incluso al menos 6. De particular interés son los procedimientos en los que dicha relación está por encima de 8 o incluso por encima de 15.

30 Simultáneamente o alternativamente a la selectividad anteriormente mencionada de la relación  $\beta$ - $\gamma$ / $\alpha$ - $\beta$ , de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas de la invención, dicho compuesto (III) se obtiene en la forma de una mezcla de los derivados  $\beta$ - $\gamma$  o  $\alpha$ - $\beta$  insaturados correspondientes tal como se ha mencionado anteriormente y en la que la relación molar de los isómeros E y Z de los derivados  $\beta$ - $\gamma$  insaturados ((E)- $\beta$ - $\gamma$ /(Z)- $\beta$ - $\gamma$ ) está por encima de 1, o incluso por encima de 2. Además, dicha relación molar (E)/(Z) de los derivados  $\beta$ - $\gamma$  insaturados de fórmula (III) puede ser por encima de 3 o incluso de 4, y en algunos casos puede incrementarse con el fin de que sea por encima de de 5.

35 En particular, se puede citar una realización en la que el compuesto de fórmula (III) se obtiene en la forma de una mezcla de los derivados  $\beta$ - $\gamma$  o  $\alpha$ - $\beta$  insaturados correspondientes, en los que  $\beta$ - $\gamma$ / $\alpha$ - $\beta$  es al menos 5,5, o incluso 15, y la relación de los isómeros ((E)- $\beta$ - $\gamma$ /(Z)- $\beta$ - $\gamma$ ) está por encima de 3,5.

Los ejemplos no limitativos del compuesto de fórmula (III) son compuestos de fórmula

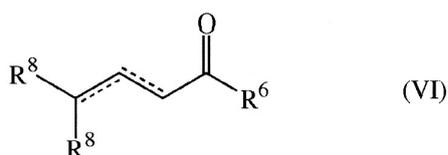


en la que  $R^6$  representa un grupo metilo o etilo o un un grupo OMe o OEt; y

R<sup>7</sup> representa

- un grupo hidrocarburo de C<sub>10-12</sub>, tal como un grupo 2-(2,6,6-trimetil-ciclohex-1-enil)-etilo,
- un grupo fenilo opcionalmente sustituido con 1 ó 2 grupos amino o alcoxi de C<sub>1-C3</sub>; o
- un grupo alquilo o alquenilo de C<sub>3-C6</sub>.

5 Otros ejemplos del compuesto de fórmula (III) son



en la que R<sup>6</sup> es tal como se ha definido en la fórmula (V) y el R<sup>8</sup> se toman conjuntamente para formar un grupo hidrocarburo de C<sub>4-C11</sub>, tal como:

- un CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>, representando n 2, 3, 4 ó 9;

10 - un grupo hidrocarburo de C<sub>5-C9</sub> insaturado.

De acuerdo con realizaciones alternativas, el procedimiento es particularmente útil para los compuestos de fórmula (I) los cuales son ésteres o cetonas alternativamente.

De acuerdo con una realización de las fórmulas (V) o (VI), el procedimiento de la invención puede ser particularmente útil cuando se usa como material de partida los compuestos correspondientes de fórmula (II) en los que al menos un R<sup>6</sup> es un grupo OMe o OEt, o incluso los dos R<sup>6</sup> son grupos OMe o OEt.

15 Tal como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento de la invención se desarrolla en la presencia de al menos un compuesto procedente del grupo i) y al menos un compuesto procedente del grupo ii), que consisten dichos grupos respectivamente de:

20 i) las sales de las fórmulas MX<sub>2</sub>, M''X<sub>3</sub> o M'X, en las que M es un catión alcalinotérreo y M' un catión alcalino o catión amonio de C<sub>0-C12</sub> y M'' es un catión lantánido, y X es un haluro o un anión de un ácido HX que tiene un pK<sub>a</sub> comprendido entre 0 y 6:

ii) los ácidos carboxílicos de fórmula R<sup>5</sup>COOH, en los que R<sup>5</sup> representa un grupo hidrocarburo de C<sub>1-C18</sub> comprendiendo opcionalmente uno o dos átomos de oxígeno;

25 y opcionalmente en la presencia de un disolvente aprótico polar que tiene un punto de ebullición por encima de 100°C.

De acuerdo con una realización de la invención, la reacción se lleva a cabo en la presencia de al menos un compuesto procedente del grupo i) y al menos un compuesto procedente del grupo ii):

30 i) las sales de las fórmulas MX<sub>2</sub> o M''X<sub>3</sub>, en las que M es un catión alcalinotérreo y M' un catión alcalino o catión amonio de C<sub>0-C12</sub> y M'' es un catión lantánido, y X es un haluro o un anión de un ácido HX que tiene un pK<sub>a</sub> comprendido entre 0 y 6: y

ii) un ácido de fórmula R<sup>5</sup>COOH, en el que R<sup>5</sup> representa un grupo hidrocarburo de C<sub>1-C18</sub> comprendiendo opcionalmente uno o dos átomos de oxígeno.

De acuerdo con otra realización de la invención, los compuestos del grupo i) pueden ser una sal de magnesio, calcio, cerio, litio, sodio o potasio de cloruro, fluoruro, yoduro, o de un carboxilato de fórmula R<sup>9</sup>COO<sup>-</sup>, representando R<sup>9</sup> un grupo hidrocarburo de C<sub>1-C18</sub> comprendiendo opcionalmente uno o dos átomos de oxígeno.

En particular, se pueden citar las sales cloruro y carboxilatos.

Los ejemplos no limitativos de dichas sales son NaCl, NaF, NaI, Mg(R<sup>9</sup>COO)<sub>2</sub>, R<sup>9</sup>COONa, R<sup>9</sup>COOK, KF, CeCl<sub>3</sub>, Ce(R<sup>9</sup>COO)<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> y CaF<sub>2</sub>. Esta sal puede formarse *in situ*, antes de su uso, mediante reacción conjuntamente del óxido o hidróxido de metal con la cantidad requerida del ácido HX.

De acuerdo con una realización particular de la invención, R<sup>9</sup> representa un grupo alquilo o alqueno de C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>, fenilo o bencilo. En particular, se pueden citar grupos tales como pent-2-ilo, hept-3-ilo, propilo, isopropilo, isobutilo, terc-butilo, isopentilo, ciclohexilo, bencilo o (Me)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(Me)=CH.

En el caso en que el compuesto de fórmula (I) es un éster, puede usarse igualmente el carboxilato correspondiente.

- 5 De acuerdo con una realización de la invención, los compuestos del grupo ii) pueden ser un ácido carboxílico R<sup>9</sup>COOH, en el que R<sup>9</sup> es tal como se ha definido anteriormente.

- 10 De acuerdo con una realización de la invención, el disolvente aprótico polar puede ser un disolvente que tenga un punto de ebullición por encima de 120°C. Además, puede seleccionarse entre el grupo que consiste en sulfóxido de dialquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, una sulfona de dialquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, una amida o lactama de C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, una urea de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> o derivado de pirimidona, una fosforamida de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o derivado fosfino-amino, unos nitrilos de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, un mono o dietilenglicol di-éter de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, y trietanolamina.

En particular, se pueden citar los siguientes: DMSO, NMP (N-metil pirrolidona), DMF, HMPA, DMPU o diglima.

- 15 Los diversos compuestos de los grupos i) y ii) pueden agregarse al medio de reacción en un amplio intervalo de concentraciones. Como ejemplos no limitativos, se puede citar como concentración del grupo i) valores que oscilan desde 0,5% hasta 200%, con relación a la cantidad molar del compuesto (II). Preferiblemente, la concentración del grupo i) estará comprendida entre 1% hasta 30%.

Como ejemplos no limitativos, se puede citar como concentración del grupo ii) valores que oscilan desde 0,0% hasta 300%, con relación a la cantidad molar del compuesto (II). Preferiblemente, la concentración del grupo ii) estará comprendida entre 60% hasta 220%.

- 20 Se da por sobreentendido que las concentraciones óptimas de cada compuesto de los diversos listados dependerán de la naturaleza de este último y del compuesto (II).

- 25 La temperatura a la cual puede llevarse a cabo la hidrogenación está comprendida entre 100°C y 230°C, más preferiblemente en el intervalo de entre 120°C y 190°C. Por supuesto, una persona experta en la técnica es igualmente capaz de seleccionar la temperatura preferida como una función del punto de fusión y ebullición de los productos de partida y finales y de la velocidad de reacción deseada.

Los compuestos de partida (II) pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento convencional conocido por la persona experta en la técnica, e igualmente tal como se describe en los ejemplos. Igualmente, pueden prepararse *in situ*, igualmente tal como se describe en los ejemplos.

- 30 La invención se describirá a continuación más detalladamente mediante los ejemplos siguientes, en los que las temperaturas están indicadas en grados centígrados y las abreviaturas tienen el significado usual en la técnica.

### Ejemplos

Todos los procedimientos descritos a continuación se han llevado a cabo bajo atmósfera inerte, salvo que se exponga lo contrario. Todos los substratos y disolventes se destilaron a partir de los agentes de secado apropiados bajo Ar.

#### 35 Ejemplo 1

##### A) Procedimiento general

- 40 El compuesto de partida (II) obtenido de acuerdo con la literatura) (0,24 moles) (véase Tabla 4) se calentó a 160°C durante 10-9 horas, en la presencia de Mg(hexanato de 2-etilo) (0,045 moles) y ácido 2-etil hexanóico (0,24 moles). Después de enfriamiento a 50°C la mezcla se lavó con 10 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20%, y se destiló en vacío, proporcionando los ésteres insaturados. La Tabla 4 da los rendimientos y los diversos isómeros del compuesto (I).

Tabla 4

Compuesto (II)	Compuesto (I)	Rendimiento (%)	Relación de isómeros
PhCHMeCH=C(COOMe) <sub>2</sub>	4-fenil-3-pentenoato de metilo	80	β-γ/α-β = 49 (E)-β-γ/(Z)-β-γ = 5,3/1
[2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)butilidino]malonato de dimetilo	4-metil-6-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1il)-3-hexenoato de metilo	90	β-γ/α-β = 49 (E)-β-γ/(Z)-β-γ = 5,1/1

**B) Procedimiento general**

El mismo procedimiento experimental que anteriormente, usando como compuesto de partida [2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)butilidino]malonato de dimetilo y variando el catalizador. En la Tabla 5 se muestran los resultados.

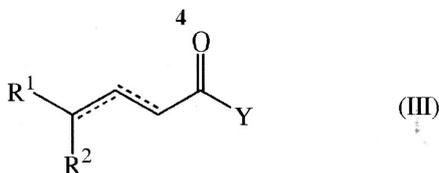
5

Tabla 5: 2-EH = hexanoato de 2-etilo

Catalizador	Acido	Conversión	Relación de isómeros
MgCl <sub>2</sub>	Propiónico	96	$\beta\text{-}\gamma/\alpha\text{-}\beta = 28$ (E)- $\beta\text{-}\gamma$ /(Z)- $\beta\text{-}\gamma = 4,7$
CeCl <sub>3</sub>	Propiónico	100	$\beta\text{-}\gamma/\alpha\text{-}\beta = 18$ (E)- $\beta\text{-}\gamma$ /(Z)- $\beta\text{-}\gamma = 5,1$
LiCl	Propiónico	95	$\beta\text{-}\gamma/\alpha\text{-}\beta = 8$ (E)- $\beta\text{-}\gamma$ /(Z)- $\beta\text{-}\gamma = 4,8$
Mg(2-EH) <sub>2</sub>	2-etil hexanóico	98	$\beta\text{-}\gamma/\alpha\text{-}\beta = 48$ (E)- $\beta\text{-}\gamma$ /(Z)- $\beta\text{-}\gamma = 5,1$
Ca(2-EH) <sub>2</sub>	2-etil hexanóico	85	$\beta\text{-}\gamma/\alpha\text{-}\beta = 17$ (E)- $\beta\text{-}\gamma$ /(Z)- $\beta\text{-}\gamma = 8$

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (III)



- 5 en la que las líneas de puntos indican que el compuesto está en la forma de una mezcla de los derivados  $\beta$ - $\gamma$  o  $\alpha$ - $\beta$  insaturados correspondientes, siendo  $\beta$ - $\gamma$  /  $\alpha$ - $\beta$  la relación molar de al menos 3;

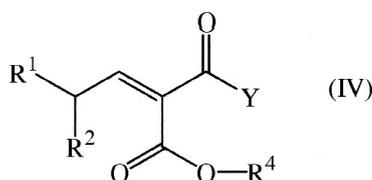
Y representa, independientemente uno del otro, un grupo  $OR^4$  o  $R^4$ , representando  $R^4$  un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , o un grupo fenilo o bencilo, comprendiendo opcionalmente 1 a 3 átomos de oxígeno o nitrógeno;

$R^1$  representa un átomo de hidrocarburo de  $C_2$ - $C_{12}$ , comprendiendo opcionalmente 1 a 3 átomos oxígeno o nitrógeno funcionales;

- 10  $R^2$  representa un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_3$ ;

opcionalmente dichos  $R_1$  y  $R_2$ , tomados conjuntamente pueden formar un grupo hidrocarburo de  $C_4$ - $C_{11}$ , comprendiendo opcionalmente 1 a 3 átomos de oxígeno o nitrógeno;

comprendiendo dicho procedimiento la etapa de reacción, a una temperatura comprendida entre  $100^\circ\text{C}$  y  $230^\circ\text{C}$ , un compuesto de fórmula



- 15 en la que Y,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^4$  son tal como se han definido en la fórmula (III);

con al menos un compuesto procedente del grupo i) y al menos un compuesto procedente del grupo ii), que consisten dichos grupos respectivamente de:

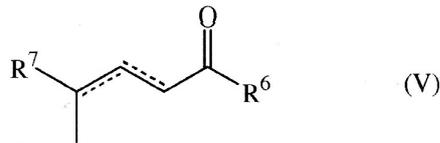
- 20 i) las sales de las fórmulas  $MX_2$ ,  $M''X_3$  o  $M'X$ , en las que M es un catión alcalinotérreo y  $M'$  un catión alcalino o catión amonio de  $C_0$ - $C_{12}$  y  $M''$  es un catión lantánido, y X es un haluro o un anión de un ácido HX que tiene un  $pK_a$  comprendido entre 0 y 6;

ii) los ácidos carboxílicos de fórmula  $R^5COOH$ , en la que  $R^5$  representa un grupo hidrocarburo de  $C_1$ - $C_{18}$  comprendiendo opcionalmente uno o dos átomos de oxígeno;

- 25 y opcionalmente en la presencia de un disolvente aprótico polar que tiene un punto de ebullición por encima de  $100^\circ\text{C}$ .

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto (III) se obtiene en la forma de una mezcla de los derivados  $\beta$ - $\gamma$  o  $\alpha$ - $\beta$  insaturados correspondientes y en el que la que relación  $\beta$ - $\gamma$ / $\beta$ - $\gamma$  es al menos 6; y/o la relación molar de los isómeros E y Z de los derivados  $\beta$ - $\gamma$  insaturados, ((E)- $\beta$ - $\gamma$ /(Z)- $\beta$ - $\gamma$ ), está por encima de 3.

- 30 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los compuestos de fórmula (III) son compuestos de fórmula



en la que R<sup>6</sup> representa un grupo metilo o etilo o un un grupo OMe o OEt; y

R<sup>7</sup> representa

- un grupo hidrocarburo de C<sub>10-12</sub>;
  - 5      - un grupo fenilo opcionalmente substituido con 1 ó 2 grupos amino o alcoxi de C<sub>1-C<sub>3</sub></sub>; o
  - un grupo alquilo o alquenilo de C<sub>3-C<sub>6</sub></sub>.
4.      Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los compuestos del grupo i) son las sales de fórmula MX<sub>2</sub> o M<sup>n</sup>X<sub>3</sub>, en las que M, M<sup>n</sup> y X son tal como se han definido en la reivindicación 1.
- 10     5.      Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto del grupo i) es una sal de magnesio, calcio, cerio, litio, sodio o potasio de cloruro, fluoruro, yoduro, o un carboxilato de fórmula R<sup>9</sup>COO<sup>-</sup>; representando R<sup>9</sup> un grupo hidrocarburo de C<sub>1-C<sub>18</sub></sub> comprendiendo opcionalmente uno o dos átomos de oxígeno.
- 15     6.      Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la sal es NaCl, NaF, NaI, Mg(R<sup>9</sup>COO)<sub>2</sub>, R<sup>9</sup>COONa, R<sup>9</sup>COOK, KF, CeCl<sub>3</sub>, Ce(R<sup>9</sup>COO)<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> o CaF<sub>2</sub>, siendo R<sup>9</sup> tal como se ha definido en la reivindicación 5.
7.      Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto del grupo ii) es un ácido carboxílico R<sup>9</sup>COOH, en la que R<sup>9</sup> es un grupo alquilo, alquenilo de C<sub>2-C<sub>9</sub></sub>, fenilo o bencilo.
8.      Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** R<sup>9</sup> representa un grupo pent-2-ilo, hept-3-ilo, propilo, isopropilo, isobutilo, terc-butilo, isopentilo, ciclohexilo, bencilo o (Me)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(Me)=CH.