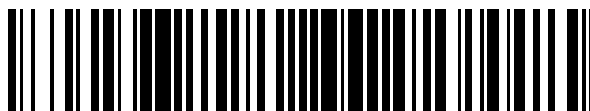


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 895**

51 Int. Cl.:

C07C 45/28 (2006.01)

C07C 49/603 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2016** E 16201929 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019** EP 3330247

54 Título: **Oxidación catalítica de 3,5,5-trimetilciclohexa-3-en-1-ona (β -isoforona) con peróxido de hidrógeno para dar 2,6,6-trimetil-2-ciclohexeno-1,4-diona (ceto-isoforona)**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2019

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

BAJUS, STEPHANIE;
CASSENS, JAN;
DÖRING, JENS;
NITZ, JÖRG-JOACHIM;
KOHLSTRUCK, STEPHAN y
JANSEN, ROBERT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 732 895 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

Oxidación catalítica de 3,5,5-trimetilciclohexa-3-en-1-ona (β -isoforona) con peróxido de hidrógeno para dar 2,6,6-trimetil-2-ciclohexeno-1,4-diona (ceto-isoforona)

5 La invención se refiere a un procedimiento novedoso para la preparación de 2,6,6-trimetil-2-ciclohexeno-1,4-diona (ceto-isoforona) mediante oxidación catalítica de 3,5,5-trimetilciclohexa-3-en-1-ona (β -isoforona) con peróxido de hidrógeno como oxidante.

10 Estado de la técnica

La presente invención se refiere a la epoxidación de 3,5,5-trimetilciclohexa-3-en-1-ona (β -isoforona) y la reacción posterior directa de este compuesto para dar 2,6,6-trimetil-2-ciclohexeno-1,4-diona (ceto-isoforona) por medio de un sistema catalítico constituido por una sal de wolframio (wolframato de sodio), ácido fosfórico y un reactivo de transferencia de fase en una síntesis en un único recipiente.

15 La isoforona (IP) se obtiene por condensación de acetona, siendo el producto de condensación trimérico. Después de la reacción se obtiene una mezcla de los isómeros 3,5,5-trimetilciclohexa-2-en-1-ona (α -isoforona) y 3,5,5-trimetilciclohexa-3-en-1-ona (β -isoforona) (documento US8889914 B2).

20 Mediante la isomerización de 3,5,5-trimetilciclohexa-2-en-1-ona (α -isoforona) en fase líquida en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo (documento DE 19639569 A1), se puede preparar 3,5,5-trimetilciclohexa-3-en-1-ona (β -isoforona) con muy buenos rendimientos.

25 Basándose en β -IP, se puede preparar diacetato de trimetilhidroquinona (TMHQ-DA), que se puede utilizar como un precursor para la producción de vitamina E. Por lo tanto, la IP permite obtener vitamina E y puede considerarse en este contexto como una alternativa al trimetilfenol, que también es un precursor de la vitamina E.

30 Una etapa importante y que determina la rentabilidad de procedimientos anteriores para la producción de vitamina E basándose en isoforona (IP) es la conversión para dar el componente intermedio ceto-isoforona.

35 Por la literatura se conoce la oxidación de β -isoforona por medio de ácidos peroxicarboxílicos para dar epoxi-isoforona (documento DE 10024265/US6469215). Además de la oxidación de β -isoforona, en los ejemplos de patente se describe también la preparación de ácido perpropiónico a partir de ácido propiónico y peróxido de hidrógeno y la conversión de epoxi-isoforona en dihidroceto-isoforona.

40 No obstante, el elevado número de etapas de reacción y etapas de proceso hasta obtener la ceto-isoforona y el uso de ácidos peroxicarboxílicos críticos para la seguridad y de sistemas de catalizadores caros es una desventaja importante de este procedimiento, tanto por razones económicas como de seguridad.

45 Además, se conoce la oxidación directa de β -isoforona para dar ceto-isoforona (documento DE 19619570). A este respecto, la β -isoforona se oxida con oxígeno y utilizando un catalizador de sales de manganeso caro a presión elevada (hasta 10 bar). El aumento de la presión y la necesidad de usar oxígeno puro representan, a este respecto, un desafío técnico de seguridad para la construcción de instalaciones de producción.

50 En publicaciones científicas también se describe la oxidación directa de α -isoforona para dar directamente ceto-isoforona (1) *Catalysis Commun 11_2010_758-762/2.*) *Applied Catalysis A General_345_2008_104-111.* Sin embargo, las conversiones y selectividades para dar ceto-isoforona son demasiado reducidas, y los catalizadores y/u oxidantes utilizados (por ejemplo, compuestos peoxo orgánicos o N-hidroxi-ftalimida (NHPI)) son demasiado caros para producir ceto-isoforona a gran escala.

El objetivo era encontrar un procedimiento que no presente las desventajas descritas anteriormente, y encontrar de esta forma un procedimiento más simple para la producción de ceto-isoforona.

55 Sorprendentemente, se ha encontrado que la conversión directa de β -isoforona en ceto-isoporona se puede lograr con conversiones y rendimientos elevados utilizando polioxometalato de wolframio, los denominados catalizadores (POM), como catalizador activo, utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante rentable.

60 Se ha descubierto que la ceto-isoforona se puede formar directamente en una reacción de oxidación "en un único recipiente" catalizada con POM de wolframio a partir de β -isoforona.

65 Un objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de ceto-isoforona por medio de la oxidación catalítica de β -isoforona en presencia de al menos un catalizador y peróxido de hidrógeno en una síntesis en un único recipiente, realizándose la oxidación en presencia de al menos un reactivo de transferencia de fase en un sistema bifásico constituido por

A) al menos una fase orgánica

y

B) al menos una fase acuosa,

en el que el sistema bifásico contiene:

1) al menos un polioxometalato de wolframio como catalizador y peróxido de hidrógeno, y/o

2) una mezcla de

a) al menos un ácido mineral,

b) peróxido de hidrógeno,

c) al menos un wolframato metálico.

La fase acuosa contiene peróxido de hidrógeno como agente oxidante. El sistema catalítico de POM de wolframio puede utilizarse generándolo durante la reacción *in situ* (tal como se muestra en la figura 2) o formándolo de antemano (tal como se muestra en la figura 1). En este caso, el wolframato metálico reacciona con el ácido mineral, preferentemente ácido fosfórico y peróxido de hidrógeno en fase acuosa para dar el polioxometalato de wolframio (POM).

El catalizador de POM de wolframio se prepara a partir de al menos un ácido mineral, preferentemente a partir de ácido fosfórico, al menos un wolframato metálico, preferentemente del metal sodio, realizándose entonces la formación de polioxometalato de wolframio (POM de wolframio) en presencia de peróxido de hidrógeno.

Se pueden preparar catalizadores de polioxometalato de wolframio (POM de wolframio) tal como se describe también en el documento WO2015177011 A1:

Como materiales de partida adecuados para la formación del compuesto de metal de transición catalíticamente activo son adecuados, en particular, derivados de wolframio. Como derivados se consideran especialmente un óxido, un óxido mixto, un ácido que contiene oxígeno, una sal de un ácido que contiene oxígeno, un derivado de carbonilo, un sulfuro, un cloruro, un oxiclorigenato o un estearato del elemento wolframio.

Derivados adecuados son, por ejemplo, los carbonilos metálicos $W(CO)_6$, los óxidos WO_2 , W_2O_5 , WO_3 , los sulfuros WS_2 o WS_3 . Otros ejemplos son los oxiaácidos H_2WO_4 y H_2MoO_4 o sus sales alcalinas o alcalinotérreas. Especialmente adecuadas son, en particular, las sales de ácido wolfrámico, en particular wolframato de sodio o potasio. Se ha demostrado que un compuesto particularmente adecuado para la formación *in situ* del compuesto de metal de transición catalíticamente activo es el wolframato de sodio, Na_2WO_4 .

La formación *in situ* del compuesto de metal de transición catalíticamente activo se realiza preferentemente mediante reacción con un ácido mineral de fósforo. No obstante, la formación del compuesto de metal de transición catalíticamente activo también puede tener lugar en una reacción separada, en la que se hace reaccionar en primer lugar un compuesto de metal de transición descrito anteriormente con un ácido mineral de fósforo y/o arsénico, así como peróxido de hidrógeno, y el compuesto de metal de transición catalíticamente activo obtenido en la misma se añade al sistema bifásico de la reacción de epoxidación.

El ácido mineral de fósforo se añade al sistema bifásico. A este respecto se produce un compuesto de metal de transición catalíticamente activo que comprende tanto el metal de transición como el fósforo.

Los ácidos minerales de fósforo particularmente eficaces son ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico y ácido pirofosfórico.

En una forma de realización particularmente preferida, el compuesto de metal de transición catalíticamente activo, el catalizador, se forma *in situ* haciendo reaccionar una sal de ácido wolfrámico, en particular wolframato de sodio, potasio o amonio, con ácido fosfórico y con peróxido de hidrógeno.

Preferentemente, la relación en cantidad de sustancia del ácido fosfórico con respecto al metal de transición varía de 0,1 a 10,0, de forma más preferida de 0,25 a 5,0, de la forma más preferida de 1 a 2.

El sistema catalítico preparado se puede utilizar en un amplio intervalo de temperatura de 1 °C-200 °C.

Debido a la escasa solubilidad de la β -isoforona en agua, es necesario un reactivo de transferencia de fase. El reactivo de transferencia de fase posibilita la transición de la especie de catalizador de oxidación activa POM de wolframio formada mediante oxidación con peróxido de hidrógeno a la fase orgánica. Allí se produce la oxidación de la β -IP para dar ceto-isoforona. A continuación, el catalizador reducido se vuelve a oxidar en la fase acuosa por medio del peróxido de hidrógeno para dar POM de wolframio.

El reactivo de transferencia de fase comprende un catión o un compuesto que forma un catión en la fase acuosa, pudiendo formar el catión una sal soluble en fase orgánica con un peroxowolframato o heteropoliperoxowolframato. Preferentemente, el reactivo de transferencia de fase comprende un catión monovalente o un compuesto que forma un catión monovalente en la fase acuosa.

Como catalizadores de transferencia de fase son adecuadas las sales de amonio cuaternario, las aminas terciarias o las sales de fosfonio cuaternario.

Las sales de amonio cuaternario adecuadas son sales de tetraalquilamonio con un total de al menos 12 átomos de carbono en los grupos alquilo, por ejemplo, sales de dodeciltrimetilamonio, sales de hexadeciltrimetilamonio, sales de octadeciltrimetilamonio, sales de metil-tributilamonio y sales de metiltriocilamonio. También son adecuadas las sales de amonio cuaternario con aniones monovalentes o divalentes, por ejemplo cloruro, bromuro, nitrato, sulfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, metilsulfonato, metilsulfato y etilsulfato.

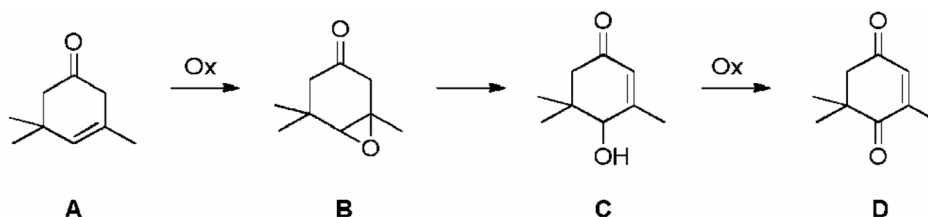
Las aminas terciarias adecuadas son dodecildimetilamina, hexadecildimetilamina, octadecildimetilamina, tributilamina y triocilamina.

Las sales de fosfonio cuaternario adecuadas son sales de alquilo, bencilo y fenilfosfonio, que son, por ejemplo, tetrafluoroborato de di-terc-butilmetilfosfonio, cloruro de benciltrifenilfosfonio y cloruro de trifenilbutilfosfonio.

El sistema catalítico preferentemente utilizado consiste en wolframato de sodio, ácido fosfórico y un reactivo de transferencia de fase, preferentemente triocilamina que se protona en las condiciones de reacción para dar la sal de amonio correspondiente.

La oxidación de la β -isoforona para dar ceto-isoforona se produce en varias etapas:

1. Epoxidación de la β -isoforona (A) para dar el epóxido (B),
2. Transposición del epóxido (B) para dar la hidroxi-isoforona, (HIP), (C),
3. Oxidación de la HIP para dar ceto-isoforona, (KIP), (D).



Fórmula 1: Mecanismo de reacción de la oxidación catalizada con POM de wolframio de β -isoforona (A) con peróxido de hidrógeno como oxidante (Ox)

La oxidación de la β -isoforona para dar la ceto-isoforona se puede realizar en las condiciones siguientes:

La temperatura varía de 30 - 120 °C, preferentemente en el intervalo de entre 50-80 °C.

La relación de β -isoforona con respecto a H_2O_2 es de 1:0,7 - 1:3% en peso, preferentemente de 1:1 - 1:2,2% en peso.

La relación de la fase orgánica (especialmente β -isoforona, HIP, KIP) con respecto a la fase acuosa (especialmente agua y H_2O_2) varía de 1:10 a 5:1% en peso, preferentemente de 1:4 a 2:1% en peso.

La concentración de H_2O_2 en la fase acuosa es del 1-50% en peso, preferentemente del 2-30% en peso.

La relación molar de catalizador (POM de wolframio) con respecto a H_2O_2 es de 1:10 - 1:400, preferentemente de 1:50 - 1:200.

Ejemplos:

Procedimiento de ensayo general de los ejemplos (según la invención)

5 En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 50 ml con condensador de reflujo y agitador se dispone una mezcla de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , reactivo de transferencia de fase (PTC), β -isoforona, y agua y se calienta a la temperatura de reacción (T). Después de alcanzar la temperatura de reacción, se añade al matraz la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno al 30% dentro de un periodo de 5 minutos utilizando una jeringa. Después
10 agitamos la mezcla de reacción durante el tiempo de reacción restante. Una vez finalizado el ensayo, la mezcla se enfría con agitación constante y se homogeneiza con dioxano. La mezcla se analiza después mediante cromatografía de gases, RMN (determinación de los compuestos orgánicos) y cerimetría (analítica por H_2O_2).

A este respecto, el objetivo era lograr la mayor conversión (C) posible de β -isoforona y simultáneamente un alto rendimiento (R) de productos de oxidación (HIP + KIP). Además, el grado de utilización de H_2O_2 (cociente de la suma de las cantidades de sustancia de KIP + HIP y cantidad de sustancia de H_2O_2 utilizada) desempeña un papel importante para un proceso eficaz. Como factores de influencia se variaron:

Reactivo de transferencia de fase (ejemplos 1 - 4)

20 Temperatura (ejemplos 4 - 6)

Cantidad de H_2O_2 (ejemplo 4 y 7)

Condiciones de reacción:

25 Matraz de fondo redondo de 50 ml, 2,5 g de β -isoforona (18 mmol), 2,25-4,5 g de solución al 30% de H_2O_2 (acuosa, 40 mmol), catalizador de POM de wolframio (100 mg $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (0,3 mmol), 200 mg de H_3PO_4 (al 85%, 1,7 mmol), 0,23 mmol), reactivo de transferencia de fase (1. ninguno/2. Rewoquat CR 3099/3. metilsulfato de trioctilammonio (TMAMS), 4. trioctilamina), 5 g de agua, pH = 2, duración 2 h, temperatura 70-90 °C. Las
30 condiciones de reacción respectivas de los ejemplos 1-9 de la oxidación catalizada por polioxometalato de wolframio de β -isoforona con peróxido de hidrógeno se resumen en la tabla 1

Ejemplos 1 - 4 (variación del reactivo de transferencia de fase)

35 Los resultados con diferentes reactivos de transferencia de fase se representan en la tabla 1 (entradas 1 a 4). La conversión de isoforona para dar cetoisoforona representa una oxidación en dos etapas, por lo que se utilizó un exceso de 2,2 veces de H_2O_2 con respecto a la β -isoforona, la temperatura de reacción (T) fue de 80 °C.

40 Sin un reactivo de transferencia de fase, la reacción objetivo se realiza solo muy lentamente. La β -isoforona se isomeriza predominantemente dando α -isoforona y se convierte en subproductos no deseados (tabla 1, entrada 1).

Mediante el uso de trioctilamina como PTC, que se protona en las condiciones de reacción para dar la sal de amonio correspondiente, se pudo alcanzar el mayor rendimiento de ceto-isoforona (tabla 1, entrada 4). La conversión de β -isoforona fue casi completa (C = 99%) y el rendimiento (R) de ceto-IP fue del 42%. Pero también la α -isoforona (rendimiento: 10%) y en particular la hidrox-i-isoforona (rendimiento: 35%) representan un material valioso, ya que
45 pueden separarse en un procedimiento de producción en continuo de la mezcla de reacción restante y reciclarse de nuevo al proceso de fabricación. La α -isoforona se puede reiseromerizar para dar β -isoforona y la HIP se puede reciclar directamente a la reacción para oxidarla aún más dando ceto-IP. Por lo tanto, el rendimiento de la suma de las moléculas oxidadas (HIP y KIP) es entonces del 77%. El rendimiento de los materiales reciclables (α -isoforona, HIP y KIP) es incluso del 87%.

Ejemplos 4 - 6 (variación de temperatura)

55 Los resultados a diferentes temperaturas (70-90 °C) se muestran en la tabla 1 (entradas 4-6). La conversión de isoforona en cetoisoforona se llevó a cabo nuevamente con un exceso de 2,2 veces de H_2O_2 con respecto a la β -isoforona; como reactivo de transferencia de fase se utilizó trioctilamina.

Una temperatura de reacción de 70 °C condujo a un rendimiento de KIP más bajo (24%), pero a un rendimiento de HIP más elevado (67%). El rendimiento de la suma de las moléculas oxidadas (HIP y KIP) es entonces del 91% y es un 14% más elevado que a una temperatura de reacción de 80 °C; también el grado de utilización del H_2O_2 aumenta ligeramente al 53%.

60 Sin embargo, a una temperatura de reacción de 90 °C, se forman más subproductos/productos secundarios no deseados, la suma del rendimiento de KIP y HIP desciende al 72% y también el grado de utilización del H_2O_2 se reduce ligeramente al 48%.

Ejemplos 4 y 7 (variación de la cantidad de H₂O₂)

5 El grado de utilización de H₂O₂ puede aumentarse significativamente reduciendo la cantidad de H₂O₂ utilizada. La diferencia entre la conversión de H₂O₂ y la utilización de H₂O₂ puede explicarse mediante la descomposición y la formación de subproductos/productos secundarios, aplicándose esto a todos los ejemplos (ejemplos 1-7).

10 Si se reduce la cantidad de H₂O₂ utilizada el 50%, a 1,1 veces la cantidad de isoforona, ¡el grado de utilización del H₂O₂ aumenta hasta el 85%! La suma de las moléculas oxidadas (HIP y KIP) se encuentra además en una muy buena cifra del 76%.

Conclusión:

15 La 2,6,6-trimetil-2-ciclohexeno-1,4-diona (ceto-isoforona) puede prepararse eficazmente mediante oxidación catalítica de 3,5,5-trimetilciclohexa-3-en-1-ona (beta-isoforona) con peróxido de hidrógeno como oxidante en una síntesis en un recipiente. Además de la ceto-isoforona (KIP), también se forma hidroxi-isoforona (HIP), que se puede separar en un proceso continuo de la mezcla de reacción restante y oxidar posteriormente para dar ceto-isoforona.

20 Con el sistema catalítico utilizado constituido por wolframato de sodio, ácido fosfórico y trioctilamina como reactivo de transferencia de fase, se alcanzó un rendimiento de moléculas oxidadas (HIP y KIP) de hasta el 91%. Además de los muy buenos rendimientos de los productos valioso (HIP + KIP), también el grado de utilización del H₂O₂ de hasta el 85% es excelente.

25

Tabla 1

Entrada	PTC	m β-IP	m H ₂ O ₂ (al 30%)	T	C (β-IP)	R (α-IP)	R (KIP)	R (HIP)	C (H ₂ O ₂)	Utilización de H ₂ O ₂
		[G]	[G]	[°C]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	-	2,5	4,5	80	65	22	5	13	31	10
2	Rewoquat	2,5	4,5	80	98	8	24	52	90	46
3	TMAMS	2,5	4,5	80	97	8	29	24	72	38
4	trioctilamina	2,5	4,5	80	98	10	42	35	80	51
5	trioctilamina	2,5	4,5	70	99	8	24	67	86	53
6	trioctilamina	2,5	4,5	90	99	15	46	16	90	48
7	trioctilamina	2,5	2,25	80	95	13	15	61	98	85

Matraz de fondo redondo de 50 ml, 2,5 g de beta-isoforona (18 mmol), 2,25-4,5 g de solución al 30% de H₂O₂ (acuosa, 20-40 mmol), 100 mg de Na₂WO₄ x 2 H₂O (0,3 mmol), 200 mg de H₃PO₄ (al 85%, 1,7 mmol), 0,23 mmol de reactivo de transferencia de fase (PTC), 5 g de agua, intervalo de pH = 1,5-2,2 h

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ceto-isoforona mediante oxidación catalítica de β -isoforona en presencia de al menos un catalizador y peróxido de hidrógeno en una síntesis en un único recipiente, realizándose la oxidación en presencia de al menos un reactivo de transferencia de fase en un sistema bifásico constituido por
- 5 A) al menos una fase orgánica
- y
- 10 B) al menos una fase acuosa
- en el que el sistema bifásico contiene:
- 15 1) al menos un polioxometalato de wolframio como catalizador y peróxido de hidrógeno,
- y/o
- 20 2) una mezcla de
- a) al menos un ácido mineral,
- b) peróxido de hidrógeno,
- 25 c) al menos un wolframato metálico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la oxidación se lleva a cabo a temperaturas de 30-120 °C, preferentemente en el intervalo de entre 50-80 °C.
- 30 3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación de β -isoforona con respecto a H_2O_2 es de 1:0,7 - 1:3% en peso, preferentemente de 1:1 - 1:2,2% en peso.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación de fase orgánica con respecto a fase acuosa varía de 1:10 a 5:1% en peso, siendo preferentemente de 1:4 - 2:1% en peso.
- 35 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la concentración de H_2O_2 en la fase acuosa es del 1-50% en peso, preferentemente del 2-30% en peso.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación molar de catalizador con respecto a H_2O_2 es de 1:10 - 1:400% en peso, preferentemente de 1:50 - 1:200% en peso.
- 40 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como reactivo de transferencia de fase se utilizan sales de amonio cuaternario, aminas terciarias o sales de fosfonio cuaternario, solas o en mezclas.
- 45 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que como reactivo de transferencia de fase se utilizan sales de dodeciltrimetilamonio, sales de hexadeciltrimetilamonio, sales de octadeciltrimetilamonio, sales de metiltributilamonio, sales de metiltrioctilamonio, dodecildimetilamina, hexadecildimetilamina, octadecildimetilamina, tributilamina, trioctilamina, sales de alquil-, bencil- y fenilfosfonio, preferentemente tetrafluoroborato de di-terc-butilmetilfosfonio, cloruro de benciltrifenilfosfonio y cloruro de trifenilbutilfosfonio, solas o en mezclas.
- 50 9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como ácidos minerales se utilizan ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácido pirofosfórico, solos o en mezclas.
- 55 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se utiliza wolframato de sodio o wolframato de potasio, solo o en mezclas.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sistema catalítico utilizado está constituido por wolframato de sodio, ácido fosfórico y un reactivo de transferencia de fase.
- 60 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como reactivo de transferencia de fase se utiliza trioctilamina.