

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 956**

51 Int. Cl.:

C07C 45/34 (2006.01)
C07C 45/39 (2006.01)
C07C 49/633 (2006.01)
C07C 29/50 (2006.01)
C07C 35/32 (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2010 E 10177497 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 2305628**

54 Título: **Método de oxidación alílica para la preparación de fragancias usando compuestos organometálicos y catalizadores de oro**

30 Prioridad:

23.09.2009 EP 09382178

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

04.03.2020

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES
INC. (100.0%)
521 West 57th Street
New York, NY 10019, US**

72 Inventor/es:

**NAVARRO, ONOFRE CASANOVA;
CANOS, AVELINO CORMA y
JORNET, SARA IBORRA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 745 956 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

Método de oxidación alílica para la preparación de fragancias usando compuestos organometálicos y catalizadores de oro

1. Antecedentes de la invención

5 Se describe la fabricación de cetonas y alcoholes α,β -insaturados a partir de compuestos bicíclicos en el N° de patente GB 1.300.970. El proceso descrito en su interior consiste en la reacción entre un compuesto bicíclico insaturado tetra-sustituido con un compuesto de cromo hexavalente (por ejemplo, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de ácidos alcanoicos de cadena corta como vehículos ácidos (por ejemplo, ácido acético), que da como resultado un producto que contiene carbonilo (por ejemplo, cetona) o carbinol (por ejemplo, alcohol). Otro método de fabricación de cetonas y alcoholes α,β -insaturados a partir de compuestos bicíclicos se describe en el N° de patente DE 2.220.820. En ese método, sales de cobalto y/o cobre (por ejemplo, naftenato de cobalto (II) y acetato de cobre (II)) se reivindican como catalizadores.

15 Una aplicación particular de los métodos convencionales anteriores da como resultado una actividad y selectividad insatisfactorias ya que se producen cantidades considerables de alcoholes no deseables junto con la cetona deseable, concretamente 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona (aproximadamente 60 % en peso de conversión y < 30 % en peso de rendimiento a cetona). Estas sustancias tienen fuertes y persistentes olores leñosos a almizcle con diversos matices a ámbar intenso, maderas nobles o maderas finas. Por tanto, la fabricación de dichas indenonas proporciona novedosas composiciones de perfume y fragancia.

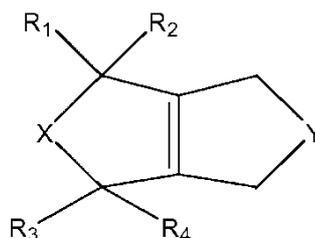
20 Por separado, Abad et al. "Unique gold chemoselectivity for the aerobic oxidation of allylic alcohols" (2006) se refiere a la oxidación de alcoholes alílicos a cetonas usando nanopartículas de oro soportadas sobre ceria nanocrystalina (Au-CeO_2), pero no desvela el uso de compuestos bicíclicos para la conversión.

El objeto de la presente invención es proporcionar un método para oxidaciones catalíticas alílicas para obtener cetonas y alcoholes α,β -insaturados a partir de compuestos bicíclicos con oxígeno y catalizadores que comprenden compuestos organometálicos y un catalizador sólido basado en oro que favorece la conversión y la selectividad.

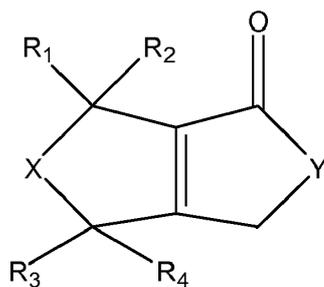
2. Sumario de la invención

La presente invención se integra en el área de la síntesis de productos químicos (por ejemplo, fragancias) por medio del uso de procesos homogénea y heterogéneamente catalizados, como una alternativa a los procesos no catalizados.

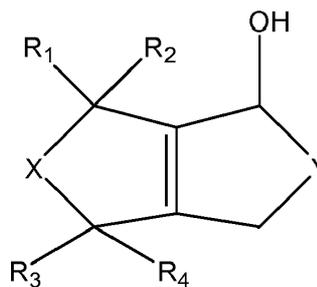
30 La presente invención se refiere a un método de oxidación alílica, caracterizado por que un reactante de compuesto bicíclico con la siguiente estructura general I:



se oxida con un gas que contiene oxígeno en presencia de un compuesto organometálico y un catalizador de oro soportado, para obtener una cetona y/o alcohol α,β -insaturado, en donde un grupo carbonilo y/o carbinol está en el anillo que contiene Y, teniendo dicha cetona y/o alcohol las siguientes Estructuras II y III:



Estructura II



Estructura III,

35

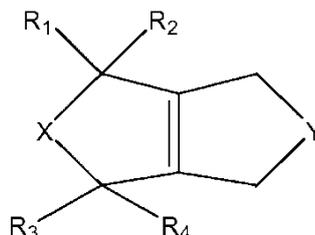
en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan grupos alquilo, X representa $-\text{CHR}_5-$ o $-\text{CHR}_5-\text{CHR}_6-$, Y representa $-\text{CHR}_7-$ o $-\text{CHR}_7-\text{CHR}_8-$ y R_5 , R_6 , R_7 y R_8 representan hidrógeno o grupos alquilo, y

en donde el compuesto organometálico contiene uno o más átomos metálicos y entre 4 y 30 átomos de carbono.

3. Descripción detallada

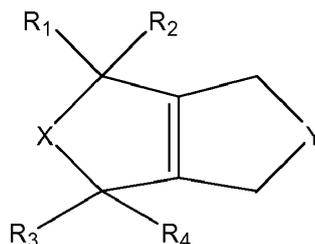
En la presente invención, se preparan cetonas y alcoholes α,β -insaturados correspondientes por medio de oxidación alílica de compuestos bicíclicos como material de partida con oxígeno en presencia de varios catalizadores.

- 5 En una divulgación se proporciona un método de oxidación alílica, caracterizado por que un reactante de compuesto bicíclico con la siguiente estructura general I:



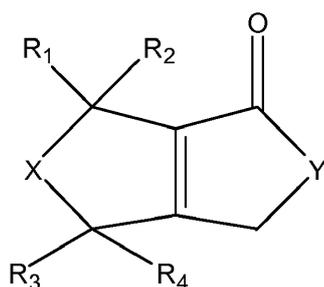
- 10 en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan grupos alquilo, X representa $-\text{CHR}_5-$ o $-\text{CHR}_5-\text{CHR}_6-$, Y representa $-\text{CHR}_7-$ o $-\text{CHR}_7-\text{CHR}_8-$ y R_5 , R_6 , R_7 y R_8 representan hidrógeno o grupos alquilo, se oxida con un gas que contiene oxígeno en presencia de un compuesto organometálico y un catalizador de oro soportado, para obtener una cetona y/o alcohol α,β -insaturado, en donde un grupo carbonilo y/o carbinol está en el anillo que contiene Y.

- 15 En una divulgación, la oxidación alílica de compuestos bicíclicos consiste en la reacción entre un compuesto bicíclico insaturado tetra-sustituido con oxígeno, que da como resultado cetonas y alcoholes α,β -insaturados. Preferentemente, los compuestos bicíclicos insaturados tetra-sustituidos usados como reactante en la presente divulgación tienen la siguiente Estructura I:

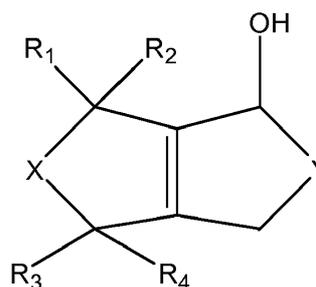


Estructura I

y los productos obtenidos tienen las siguientes Estructuras II y III:



Estructura II



Estructura III

- 20 en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan grupos alquilo, X representa $-\text{CHR}_5-$ o $-\text{CHR}_5-\text{CHR}_6-$, Y representa $-\text{CHR}_7-$ o $-\text{CHR}_7-\text{CHR}_8-$ y R_5 , R_6 , R_7 y R_8 representan hidrógeno o grupos alquilo.

- 25 Los ejemplos de compuestos bicíclicos como material de partida incluyen, por ejemplo, compuestos bicíclicos insaturados, en los que en cada uno de los anillos están contenidos al menos cinco o seis átomos de carbono. En esta conformación, la presente divulgación es particularmente útil para la preparación de cetonas y alcoholes a partir de compuestos sustituidos con tetra-alquilo o poli-alquilo. Los ejemplos de los mismos pueden ser 1,2,3,4,5,6-hexahidropentaleno sustituido con 1,1,3,3-tetra-alquilo y poli-alquilo superior, 4,5,6,7-tetrahidroindano sustituido con 4,4,7,7-tetra-alquilo y 1,1,3,3-tetra-alquilo y poli-alquilo superior, y 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidronaftalina sustituida con 1,1,4,4-tetra-alquilo y polialquilo superior o combinaciones de los mismos, sin ser esto limitante.

- Los grupos alquilo considerados en el presente documento contienen preferentemente desde uno hasta tres átomos de carbono. Los grupos alquilo representados de forma diferente desde R₁ hasta R₈ pueden ser iguales o diferentes entre sí. Preferentemente, los grupos alquilo desde R₁ hasta R₄ son los mismos grupos alquilo y son grupos metilo. Los grupos desde R₅ hasta R₈ pueden ser iguales o diferentes entre sí. Preferentemente, el grupo R₅ es hidrógeno o un grupo metilo y los grupos R₆ a R₈ son hidrógeno.
- El gas que contiene oxígeno se usa normalmente como fuente de oxígeno. Este gas que contiene oxígeno puede ser, por ejemplo, aire, oxígeno puro, o aire u oxígeno puro diluido con gas inerte, tal como nitrógeno, argón y helio. También se pueden usar aire enriquecido en oxígeno en el que se añade oxígeno puro al aire.
- Con respecto a la presente divulgación, los compuestos organometálicos se pueden usar como catalizadores de oxidación, que contienen uno o más átomos metálicos y entre 4 y 30 átomos de carbono. Por una parte, el catalizador puede ser una sal metálica derivada de un ácido carboxílico alifático (por ejemplo, acetato, propionato, etc.), o una sal metálica derivada de un ácido arilcarboxílico (por ejemplo, naftenato), o combinaciones de los mismos. El catalizador también se puede encontrar en forma de un complejo de coordinación (por ejemplo, acetilacetato). Por otra parte, el catalizador puede contener átomos metálicos tales como níquel, cobalto, cobre, manganeso, o combinaciones de los mismos. El catalizador también puede contener átomos de halógeno (por ejemplo, cloro, bromo, etc.). El catalizador se puede usar en la forma pura de su compuesto organometálico o sal metálica, o alternativamente se puede encontrar en forma de una disolución homogénea, cuyo vehículo puede ser o es una mezcla de compuestos parafínicos, concretamente alcoholes minerales. Preferentemente, los catalizadores seleccionados son cobalto y acetato de cobre y cobalto-naftenato.
- El contenido de metal en peso en el compuesto organometálico en cualquiera de las formas que se han descrito de antemano comprende entre 0,001 y 35 %, más preferentemente entre 0,5 y 15 %.
- Con respecto a la presente divulgación, el oro se puede soportar sobre un soporte inorgánico o uno orgánico. El oro se puede soportar con el objetivo de aumentar su dispersión, reduciéndose, por tanto, el tamaño de partículas sobre el soporte. Según esto, se puede aplicar oro o bien su forma metálica o bien en su forma iónica.
- El contenido de metal en peso de oro con respecto al soporte inorgánico sólido, como se especifica después, comprende entre 0,1 y 20 % de oro, más preferentemente entre 0,5 y 10 % de oro.
- Dicho soporte se puede seleccionar de entre óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de magnesio, óxido de circonio, gel de sílice, ácido silícico, óxido de lantano, alúmina, óxido de cinc, carbonato cálcico, fosfato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario, sulfato de plomo, óxido de plomo, carbonato de plomo, carbón vegetal y combinaciones de los mismos. Preferentemente, dicho soporte se puede seleccionar de óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de circonio y combinaciones de los mismos. Más preferentemente, dicho soporte se puede seleccionar de óxido de titanio, óxido de cerio y combinaciones de los mismos.
- Los ejemplos de un método de soporte de oro sobre cualquiera de los soportes anteriormente mencionados incluyen, por ejemplo, un método tal como impregnar el soporte con una disolución acuosa de compuestos de oro, tal como haloácido de oro y sales del mismo, un método tal como sumergir el soporte en una disolución acuosa de compuestos de oro y adsorber compuestos de oro con el soporte y similares. Otro método de preparación implica la deposición de oro sobre el soporte (vehículo) mediante precipitación formando un compuesto insoluble como, por ejemplo, un hidróxido. El catalizador de oro soportado se puede calcinar en aire o en una atmósfera inerte, e incluso reducida en H₂, o combinaciones de dichos tratamientos.
- La reacción de oxidación de compuestos bicíclicos se puede realizar en dos etapas. En la primera etapa, la reacción de oxidación de compuestos bicíclicos se puede realizar poniendo en contacto los compuestos bicíclicos con un gas que contiene oxígeno, tal como oxígeno, en presencia de un compuesto organometálico. La cantidad de un catalizador usado es normalmente 0,01 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de compuestos bicíclicos, preferentemente 0,1 a 10 partes en peso. La relación molar entre compuesto bicíclico (sustrato, en lo sucesivo) y metal contenida en el catalizador se puede considerar entre 1,5 y 150000.
- En la segunda etapa, se puede realizar la reacción de oxidación de compuestos bicíclicos poniendo en contacto los compuestos bicíclicos resultantes de la primera etapa, como se ha especificado de antemano, véase el párrafo previo, con o sin tratamiento de procesamiento apropiado (por ejemplo, precipitación de cobalto), con un gas que contiene oxígeno, tal como oxígeno, en presencia de un catalizador de oro soportado. La cantidad de un catalizador usado normalmente es 0,01 a 50 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de compuestos bicíclicos, preferentemente 0,1 a 40 partes en peso. La relación molar entre sustrato y metal contenida en el catalizador se puede considerar entre 1,5 y 15000.
- En el método de la presente divulgación, se puede usar una base. La base se puede seleccionar de una base inorgánica o una base orgánica, o combinaciones de las mismas. Preferentemente, se pueden seleccionar bases inorgánicas de hidróxidos, carbonatos o fosfatos alcalinos y/o alcalinotérreos, o mezclas de los mismos, sin ser esto limitante. Más preferentemente, se pueden seleccionar bases inorgánicas de LiOH, NaOH, KOH, Be(OH)₂, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, o mezclas de las mismas, sin ser esto limitante. Preferentemente, se pueden seleccionar bases orgánicas de alcoholatos alcalinos, fosfacenos, aminas, o hidróxido de amonio cuaternario. Más preferentemente, se pueden

seleccionar bases de metóxido, etóxido, n-butóxido, sec-butóxido, terc-butóxido de sodio, o mezclas de los mismos, sin ser esto limitante. Sin embargo, no se descartan combinaciones de las bases anteriormente mencionadas.

5 En el método de la presente divulgación, puede estar presente agua, ya sea como agua simultáneamente desprendida en las condiciones de oxidación, o como agua deliberadamente añadida desde el principio, en cualquiera de las etapas antes mencionadas.

10 En el método de la presente divulgación, se puede usar un iniciador de radicales libres. La introducción de un iniciador de radicales libres puede ser ventajosa para mejorar la conversión de los compuestos bicíclicos usados como reactante. Los ejemplos de un iniciador de radicales libres incluyen compuestos de azonitrilo tales como 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), y peróxidos tales como peroxidibenzóilo, peroxidilauróilo, peroxi-di-terc-butilo, terc-butilperoxi-2-etilhexanoato y bis(2-etilhexil)peroxidicarbonato. Se pueden usar combinaciones de dos o más iniciadores de radicales juntos según se requiera. Entre ellos se prefieren compuestos de azonitrilo como, por ejemplo, 2,2'-azobis(isobutironitrilo). La cantidad de un iniciador de radicales libres normalmente es igual o inferior a 10 % en moles con respecto al sustrato.

15 La temperatura de reacción normalmente es entre 25 y 200 °C, preferentemente 80 a 160 °C. La presión de reacción es normalmente 0,01 a 10 MPa, preferentemente 0,1 a 2 MPa.

20 En el método de la presente divulgación, es opcional el uso de disolventes. Si se va a usar un disolvente, los disolventes preferidos incluyen nitrilos tales como acetonitrilo y benzonitrilo, disolventes de alquilo que contienen halógeno o que no contienen halógeno y/o aromáticos, tales como benceno, tolueno y trifluorotolueno, disolventes de ácido carboxílico, tales como ácido acético y ácido propiónico, y combinaciones de los mismos. Otros disolventes que se pueden usar son compuestos bicíclicos saturados, parcialmente insaturados y/o con dobles enlaces conjugados bajo una configuración similar o derivatizada con respecto al reactante anteriormente mencionado, que normalmente resulta de procesos de hidrogenación realizados aguas arriba del proceso restringido al método de la presente divulgación. Aunque la función de los disolventes se debe dirigir a los fines como se estableció en el actual estado de la técnica, no se descarta la oxidación de dicho disolvente hasta un bajo grado de conversión, independientemente de las condiciones de reacción. El uso de disolvente no está limitado en absoluto por la necesidad de que cualquier base presente sea soluble en el medio de reacción en las condiciones de reacción.

25 En el método de la presente divulgación, el equilibrio se puede desplazar retirando de los medios de reacción algunos de los productos, por ejemplo, agua.

30 El tratamiento posterior después de la reacción de oxidación no está particularmente limitado, incluyendo, por ejemplo, un proceso tal como filtrar la mezcla de reacción para separar un catalizador del mismo, mezcla que se lava después con disolventes (por ejemplo agua, acetona) y posteriormente se destila. En el caso en el que un hidroperóxido bicíclico correspondientes al reactante esté contenido en la mezcla de reacción, se puede convertir en el alcohol o cetona alílico previsto por descomposición de los peróxidos con métodos bien conocidos en la técnica.

Ejemplos

35 Los siguientes ejemplos se seleccionan con el objetivo de ilustrar los métodos de preparación de catalizadores y el rendimiento de las reacciones descritas de antemano, usando los materiales ya descritos y, a menos que se establezca de otro modo, sin pretender imponer limitaciones a las condiciones de reacción, posibles candidatos a materiales activos de los mismos, etc.

Ejemplo 1: Preparación de nanopartículas de oro soportadas sobre ceria nanoparticulada (Au-CeO₂)

40 Para la preparación de ceria nanoparticulada, se trató una disolución acuosa de Ce(NO₃)₄ (375 mL, 0,8 M), con agitación y a temperatura ambiente, con una disolución acuosa de amoníaco (1,12 L, 0,8 M). Se calentó la dispersión de nanopartículas de CeO₂ (diámetro de partículas inferior o igual a 10 nm) en un recipiente de PET a 100 °C durante 24 h. Se filtró el precipitado amarillo resultante y se secó a vacío durante la noche. El óxido de cerio sintetizado tiene, debido al pequeño tamaño de las nanopartículas, un alta área superficial (180 m²/g).

45 Se depositó oro sobre la ceria nanoparticulada usando el siguiente procedimiento: se llevó a pH 10 una disolución de HAuCl₄·3H₂O (350 mg) en agua desionizada (160 mL) mediante la adición de una disolución de NaOH 0,2 M. Una vez fue estable el valor de pH, la disolución se añadió a un gel que contenía CeO₂ coloidal (4,01 g) en H₂O (50 mL). Después de ajustar el pH de la suspensión a un valor de 10 mediante adición de una disolución 0,2 M de NaOH 0,2 M, se agitó vigorosamente continuamente la suspensión durante 18 h a TA. Entonces se filtró el sólido de Au-CeO₂ y se lavó exhaustivamente con varios litros de agua destilada hasta que no se detectaron trazas de cloruros por la prueba de AgNO₃. Se secó a vacío el catalizador a temperatura ambiente durante 1 h. El contenido de Au total del catalizador final fue 2,6 % en peso, como se ha determinado por análisis químico.

Ejemplo 2:

55 En un matraz redondo de tres bocas, se añadieron 37 mg de catalizador de cobalto-naftenato (ALDRICH, 6 % en peso de Co en alcoholes minerales) (Co-Naft, en lo sucesivo) a 14 g de una mezcla de olefina/parafina que contenía

60 % en peso de 4,5,6,7-tetrahidro-1,1,2,3,3-pentametilindano (THPMI en lo sucesivo), siendo el resto derivados completamente saturados o aromáticos del compuesto previo, y 350 mg de agua destilada. El contenido se calentó hasta 125 °C y se agitó magnéticamente a 1000 rpm. Cuando se alcanzó la temperatura deseada (después de aproximadamente 30 s), se alimentó aire a 0,66 mL/s. Se siguió el progreso de la reacción tomando muestras a periodos regulares y se analizó por CG/EM. Se usó N-hexadecano como patrón externo. Se determinaron los peróxidos añadiendo una disolución de trifenilfosfina en acetona a la muestra de reacción. Después de 17 horas de reacción se obtuvo una conversión de 56 % en moles de THPMI, 26 % en moles de 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona y 21 % en moles de 4,5,6,7-tetrahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4-indanol. Esta parte comprende la primera etapa del proceso según la descripción anterior de la divulgación. En la segunda etapa del proceso, se tomaron directamente 3 g de la mezcla resultante anterior, sin tratamiento posterior adicional, y se añadieron 100 mg de catalizador de Au-CeO₂, preparado según el Ejemplo 1. El contenido se calentó hasta 125 °C y se agitó magnéticamente a 1000 rpm. Cuando se alcanzó la temperatura deseada (después de aproximadamente 30 s), se alimentó aire a 0,66 mL/s. Se siguió el progreso de la reacción tomando muestras a periodos regulares y se analizó por CG/EM. Se usó N-hexadecano como patrón externo. Una vez más, los peróxidos se determinaron añadiendo una disolución de trifenilfosfina en acetona a la muestra de reacción. Después de 24 horas de reacción y el rendimiento de 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona fue 47 % en moles con menos de 1 % en moles de rendimiento de 4,5,6,7-tetrahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4-indanol, siendo el resto subproductos polioxygenados.

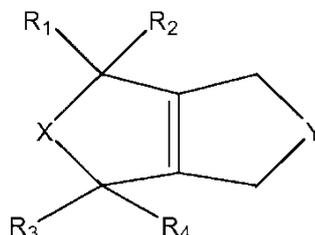
Ejemplo comparativo 3:

En un matraz redondo de tres bocas, se añadieron 100 mg de catalizador de Au-CeO₂, preparado según el Ejemplo 1, a 3 g de THPMI (como en el Ejemplo 2). El contenido se calentó hasta 125 °C y se agitó magnéticamente a 1000 rpm. Cuando se alcanzó la temperatura deseada (después de aproximadamente 30 s), se alimentó aire a 0,66 mL/s. Se siguió el progreso de la reacción tomando muestras a periodos regulares y se analizaron por CG/EM. Se usó N-hexadecano como patrón externo. Los peróxidos se determinaron añadiendo una disolución de trifenilfosfina en acetona a la reacción muestra. Después de 48 horas de reacción se obtuvieron aproximadamente 19 % en moles de conversión de THPMI, 17 % en moles de 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3, 3-pentametil-4H-inden-4-ona y 1 % en moles de 4,5,6,7-tetrahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4-indanol.

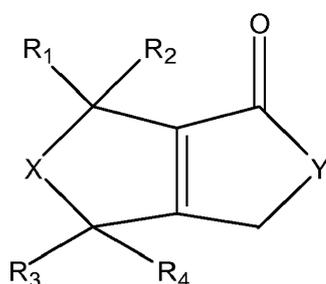
Se apreciará que se pueden usar muchas características opcionales de las realizaciones de la invención en cualquier combinación (y en cualquier número) con otras características. Esto incluye, pero no se limita a, combinar las características de cualquiera de las reivindicaciones dependientes con las reivindicaciones independientes, en cualquier número y en cualquier combinación. Se podría considerar que todas las reivindicaciones dependientes, a efectos de la divulgación de posibles variantes, son dependientes de cualquier reivindicación precedente.

REIVINDICACIONES

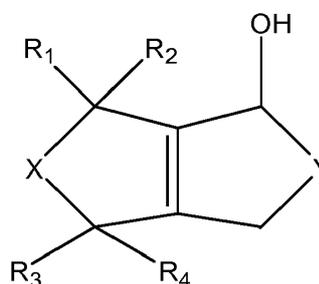
1. Un método de oxidación alílica, caracterizado por que un reactante de compuesto bicíclico con la siguiente estructura general I:



5 se oxida con un gas que contiene oxígeno en presencia de un compuesto organometálico y un catalizador de oro soportado, para obtener una cetona y/o alcohol α,β -insaturado, en donde un grupo carbonilo y/o carbinol está en el anillo que contiene Y, teniendo dicha cetona y/o alcohol las siguientes Estructuras II y III:



Estructura II



Estructura III,

10 en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan grupos alquilo, X representa $-\text{CHR}_5-$ o $-\text{CHR}_5-\text{CHR}_6-$, Y representa $-\text{CHR}_7-$ o $-\text{CHR}_7-\text{CHR}_8-$ y R_5 , R_6 , R_7 y R_8 representan hidrógeno o grupos alquilo, y

en donde el compuesto organometálico contiene uno o más átomos metálicos y entre 4 y 30 átomos de carbono.

2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que el gas que contiene oxígeno se selecciona de oxígeno, aire, aire de arrastre, aire enriquecido, mezclas de los mismos, o mezclas de uno cualquiera o más de los gases anteriormente mencionados con un gas inerte.

15 3. Un método según la reivindicación 2, caracterizado por que el compuesto organometálico es una sal metálica derivada de un ácido carboxílico alifático, un ácido arilcarboxílico, o combinaciones de los mismos, o un complejo de coordinación, o mezclas de los mismos.

4. Un método según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, caracterizado por que el compuesto organometálico contiene átomos metálicos de entre níquel, cobalto, cobre, manganeso, o combinaciones de los mismos.

20 5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que el compuesto organometálico se usa en su forma pura o en forma de una disolución homogénea, siendo el disolvente una mezcla de compuestos parafínicos.

6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que el compuesto organometálico tiene un contenido de metal comprendido entre 0,001 y 35 % en peso.

25 7. Un método según la reivindicación 6, caracterizado por que el compuesto organometálico tiene un contenido de metal comprendido entre 0,5 y 15 % en peso.

8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la relación molar entre reactante y metal contenida en el compuesto organometálico se considera entre 1,5 y 15000.

30 9. Un método según cualquier reivindicación precedente, caracterizado por que el oro se soporta sobre un soporte inorgánico u orgánico, opcionalmente seleccionado de óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de magnesio, óxido de circonio, gel de sílice, ácido silícico, óxido de lantano, alúmina, óxido de cinc, carbonato cálcico, fosfato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario, sulfato de plomo, óxido de plomo, carbón vegetal y combinaciones de los mismos.

10. Un método según la reivindicación 9, caracterizado por que el oro se soporta sobre óxido de cerio.

11. Un método según la reivindicación 9 o 10, caracterizado por que el contenido de metal en peso de oro con respecto al soporte es entre 0,1 y 20 % en peso de oro.
12. Un método según la reivindicación 11, caracterizado por que el contenido de metal en peso de oro con respecto al soporte es entre 0,5 y 10 % en peso de oro.
- 5 13. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la relación molar entre reactante y oro contenida en el catalizador se considera entre 1,5 y 15000.
14. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se introduce una base orgánica, inorgánica, o mezclas de las mismas, en el sistema de reacción.
- 10 15. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se usa un iniciador de radicales libres.
16. Un método según la reivindicación 15, caracterizado por que el iniciador de radicales libres se selecciona de compuestos de azonitrilo y peróxidos, o combinaciones de los mismos.
17. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el proceso se realiza a una temperatura entre 0 °C y 200 °C, y a una presión entre 0,01 y 10 MPa.
- 15 18. Un método según la reivindicación 17, caracterizado por que el proceso se realiza a una temperatura entre 40 °C y 180 °C, y a una presión entre 0,1 y 2 MPa.
19. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se usa un disolvente.
- 20 20. Un método según la reivindicación 19, caracterizado por que el disolvente es un disolvente de nitrilo, opcionalmente un alquilo que contiene halógeno o que no contiene halógeno, un disolvente aromático, un disolvente de ácido carboxílico, o combinaciones de los mismos.
21. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicha oxidación alílica se realiza en dos etapas consecutivas.
- 25 22. Un método según la reivindicación 21, caracterizado por que la primera etapa se lleva a cabo poniendo en contacto el compuesto bicíclico con un gas que contiene oxígeno y en presencia de compuestos organometálicos como catalizadores.
23. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 21 o 22, caracterizado por que la mezcla de reacción resultante de la primera etapa se usa en una segunda etapa, en donde se añade el catalizador de oro.
- 30 24. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado por que la mezcla de reacción resultante de la primera etapa se trata antes de su uso en la segunda etapa para retirar cualquiera de los productos formados, compuestos bicíclicos sin reaccionar, disolventes, o catalizador.