

RAN 6003/98

402384



**402384**

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS OXO", a favor de la firma suiza F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE., S.A. residente en BASILEA (Suiza)

Int. Cl. 2: C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos oxo.

5. Se sabe que cierto grupo de carbinoles acetilénicos terciarios pueden ser isomerizados, convirtiéndolos en los respectivos aldehidos alfa, beta-monoin saturados, por esterificación y reordenación consecutiva bajo la acción catalítica de catalizadores de plata o de cobre, pasando por los respectivos ésteres alénicos hasta los aldehidos descados.

10. También se ha comprobado que la isometización anterior, la cual se desarrolla en varias etapas, puede efectuarse en una sola operación, de manera exclusivamen-

POOR  
QUALITY

402384



te catalítica, si se hace actuar un derivado de un metal de los subgrupos V a VII del Sistema Periódico sobre un arbinol acetilénico terciario, sobre todo cuando se usa un compuesto de vanadio, niobio, molibdeno, tungsteno o renio.

5.

Sin embargo, se ha determinado que cuando se usan los catalizadores mencionados antes (por ejemplo, ortovanadatos de trialquilo) se produce pérdida considerable de actividad catalítica en el curso de la isomerización y se forman productos de descomposición que, a su vez, pueden volver a destruir parcialmente el producto de isomerización ya formado.

10.

Ahora se ha descubierto, de acuerdo con este invento, que los carbinoles acetilénicos terciarios o secundarios pueden ser convertidos en los respectivos aldehidos alfa,beta-insaturados o las cetonas alfa,beta-insaturadas, asimismo de manera puramente catalítica y sin que se presenten las desventajas ya indicadas, si, en lugar de los catalizadores empleados hasta ahora, se utilizan compuestos de silicona con contenido de vanadio, los cuales, sorprendentemente, se mantienen muy activos por largo tiempo y además resultan extraordinariamente estables en condiciones extremas.

15.

20.

Se ha descubierto que cuando se usan un grupo de ciertos derivados de (trihidrocarbilo-siloxi)-vanadio en la reordenación catalítica de carbinoles acetilénicos terciarios o secundarios, para producir los respectivos aldehidos alfa,beta-insaturados o cetonas alfa,beta-insaturadas, pueden obtenerse mayores rendimientos y mayores con-

25.

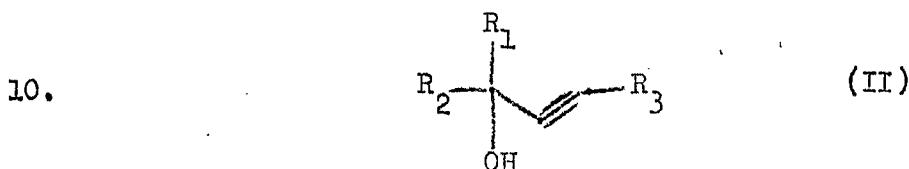


402384



5. además de que dichos grupos alquílicos y cicloalquílicos pueden estar substituídos, si se desea, por alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxilo, oxo (que puede estar catalizado), alcanóilo inferior, aroílo, alcanoiloxilo inferior o aroiloxilo.

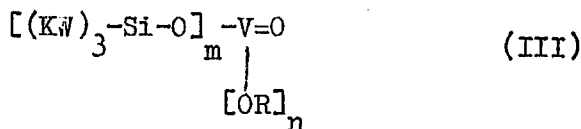
El procedimiento de este invento comprende isomerizar un carbinol de la fórmula general



en la que

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes,

15. con ayuda de un catalizador de la fórmula general



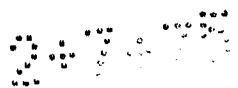
en la que

20. KW representa un grupo hidrocarbúrico elegido entre alquilo inferior, cicloalquilo, fenilo y fenilo-(alquilo inferior), el cual puede estar substituído por alquilo inferior;

R representa un grupo KW o  $(KW)_3 - Si$ ;

$\underline{m}$  representa 1, 2 o 3; y

25.  $\underline{n}$  representa 0, 1 o 2, con tal de que la suma de  $\underline{m}$  y  $\underline{n}$  sea 3.



- 5 402384



MAYO 1972

Los grupos alquílicos inferiores denotados por  $R_1$  incluyen los grupos hidrocarbúricos, tanto sin ramificar como ramificados, que contienen de 1 a 6 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, etcétera.

5. Los grupos alquílicos saturados o insaturados, ramificados o sin ramificar, denotados por  $R_2$  y  $R_3$  y eventualmente substituídos pueden contener hasta 30 átomos de carbono.

10. Como ejemplos de grupos denotados por  $R_2$ , cabe citar los siguientes: de los miembros inferiores, preferentemente el grupo metílico, y de los miembros superiores, que preferentemente tienen estructura isoprénica o de tipo isoprénico, los grupos de

15. 4-metil-pent-3-enilo,  
4,8-dimetil-nona-3,7-dienilo,  
4,8,12-trimetil-tridecilo,  
4-hidroxi-4-metil-pentilo y  
4-metoxi-4-metil-pentilo.

20. Ejemplos de grupos denotados por  $R_3$  son: de los miembros inferiores, el grupo propílico; y de los miembros superiores, el grupo 2,6-dimetil-hepta-1,3,5-trienílico.

25. El componente cicloalquílico optativamente substituído que se ha mencionado antes para el grupo  $R_2$  puede contener hasta 20 átomos de carbono. Ejemplos de grupos cicloalquílicos de este tipo que están unidos a un grupo alquílico  $R_2$ , saturado o insaturado y ramificado o sin ramificar, y preferentemente uno que tenga estructura isoprénica o de tipo isoprénico, son los grupos de

2-(2,6,6-trimetil-ciclohex-1-en-1-il)-vinilo,

402384



- 2-(4-oxo-2,6,6-trimetil-ciclohex-1-en-1-il)-vinilo,  
2-(4,4-etilendioxi-2,6,6-trimetil-ciclohex-1-en-1-il)-  
vinilo,  
6-(2,6,6-trimetil-ciclohex-1-en-1-il)-4-metil-hexa-  
1,3,5-trienilo,  
5. 6-(4-oxo-2,6,6-trimetil-ciclohex-1-en-1-il)-4-metil-  
hexa-1,3,5-trienilo y  
6-(4,4-etilendioxi-2,6,6-trimetil-ciclohex-1-en-1-il)-  
4-metil-hexa-1,3,5-trienilo.

10. Ejemplos de materiales de partida carbinólicos de la fórmula II en los que  $R_1$  y  $R_2$  están unidos entre sí para formar un grupo cicloalquílico saturado o insaturado, que puede estar substituído, son:

- 1-etinil-ciclohexanol,  
15. 4-etinil-4-hidroxi-1-oxo-3,5,5-trimetil-ciclohex-2-eno  
y  
4-etinil-4-hidroxi-1,1-etilendioxi-3,5,5-trimetil-ciclohex-2-eno.

Los substituyentes que pueden hallarse en los grupos alquílicos y cicloalquílicos mencionados antes son grupos de alquilo inferior que contienen de 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, etcétera), grupos de alcóxilo inferior que contienen de 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, metóxilo, etóxilo, propóxilo, isopropóxilo, etcétera), hidróxilo, oxo (que puede estar cetalizado), grupos de alcanóilo inferior que contienen de 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, formilo, acetilo, propionilo, butirilo, etcétera), grupos de aróilo (especialmente el grupo benzoílico), gru-

20.  
25.



1972

pos de alcanoiloxilo inferior que contienen de 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, acetoxilo, propioniloxilo, butiriloxilo, etcétera) y grupos de aroiloxilo (especialmente el grupo benzoiloxílico). Un grupo oxo puede estar

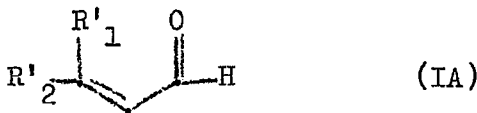
5. cetalizado con un alcohol inferior (por ejemplo, metanol) o un glicol (por ejemplo, etilenglicol).

El grupo denotado por KW en la fórmula III es de preferencia un grupo alquílico inferior que contiene a lo sumo 7 átomos de carbono (por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo o n-butilo) o un grupo fenílico, un grupo fenílico substituído por alquilo inferior (por ejemplo, toliilo o xililo) o un grupo fenil-(alquílico inferior) (por ejemplo, bencilo o fenetilo).

10.

De los compuestos oxo de la fórmula I anterior,

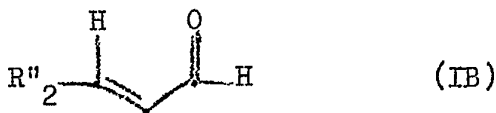
15. son especialmente importantes los 4 grupos siguientes, representados por las fórmulas IA, IB, IC y ID:



en la que

20.  $R'_1$  y  $R'_2$  están unidos entre sí para formar un grupo cicloalquílico, saturado o insaturado, que está substituído, si se desea, por alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxilo u oxo (que puede estar cetalizado);

25.



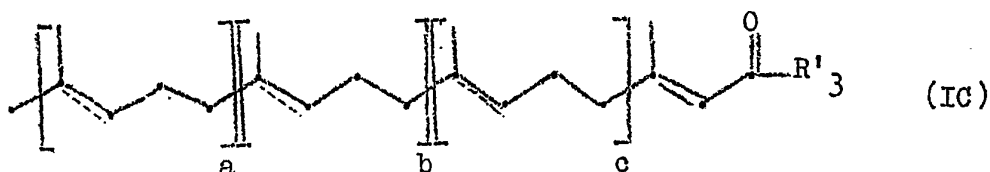
402384



en la que

R<sup>n</sup><sub>2</sub> representa un grupo cicloalquílico, saturado o insaturado, que está substituído, si se desea, por alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxilo u oxo (el cual puede estar cetalizado);

5.



en la que

R<sup>n</sup><sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo

10.

alquílico inferior y

a = 1, b = 1 y c = 1

o bien

a = 0, b = 1 y c = 1

o bien

15.

a = 0, b = 0 y c = 1

o bien

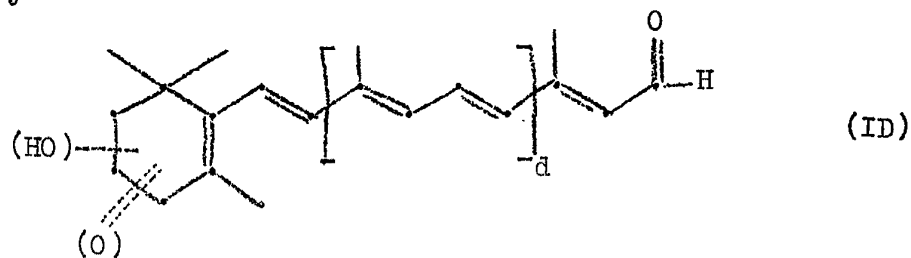
a = 0, b = 0 y c = 0,

mientras las líneas de trazos indican enlaces optativos, además de que pueden hallarse pre-

20.

sentes substituyentes de hidroxilo y/o de alcoxilo inferior;

y



25.

402384



1972

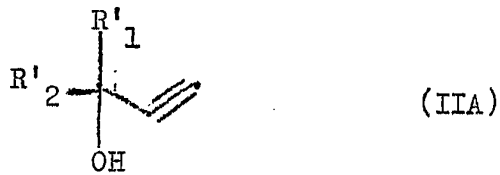
en la que

$$d = 0 \text{ o } 1$$

y las líneas de trazos denota enlaces optativos.

5. Los carbinoles de la fórmula II necesarios como materiales de partida para la preparación de los compuestos de las fórmulas IA, IB, IC y ID anteriores tienen las fórmulas generales siguientes:

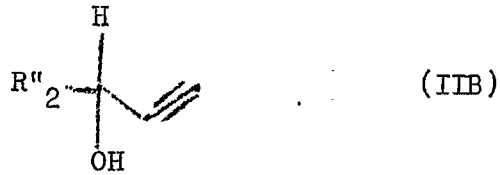
10.



en la que

$R'_1$  y  $R'_2$  tienen el mismo significado que antes;

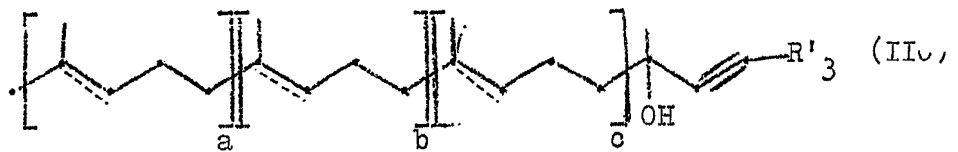
15.



en la que

$R''_2$  tiene el mismo significado que antes;

20.



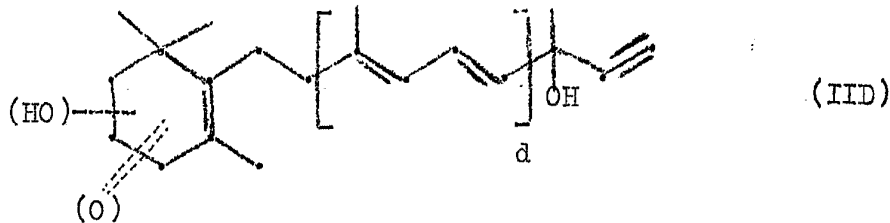
en la que

$R'_3$ , a, b, c y las líneas a trazos tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y

402384



pueden hallarse presentes substituyentes de hidroxilo y/o alcoxilo inferior; y



5. en la que

d y las líneas de trazos tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

El procedimiento de este invento ha demostrado ser particularmente favorable y ventajoso para la preparación de los compuestos oxo siguientes:

10.

aldehído ciclohexilideno-acético,  
aldehído (4,4-etilendioxi-2,6,6-trimetil-ciclohex-2-en-1-ilideno)-acético,

15.

aldehído cinámico,  
2-metil-hept-2-en-4-ona,  
aldehído senécico,  
citral,  
7-hidroxi-citral,  
7-metoxi-citral,

20.

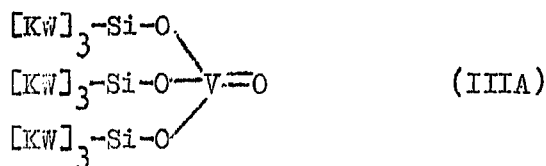
farnesal,  
fital,  
beta-C<sub>15</sub>-aldehído y  
aldehído de vitamina A.

25.

De los catalizadores de la fórmula III empleados de acuerdo con este invento, ocupan posición preferente



los de la fórmula general



5. en la que

KW tiene el mismo significado que antes.

Representantes particulares de los catalizadores de la fórmula IIIA son:

- 10. el óxido de tris-(trimetil-siloxi)-vanadio y el óxido de tris-(trifenil-siloxi)-vanadio.

Los catalizadores de las fórmulas generales III y IIIa son, en parte, compuestos conocidos. Se los puede preparar por métodos ya conocidos; por ejemplo, mediante:

- 15. i) reacción, por ejemplo, de pentóxido de vanadio con, por ejemplo, un trialquil-silanol de la fórmula (alquilo)<sub>3</sub>SiOH o un trifenil-silanol de la fórmula (fenilo)<sub>3</sub>SiOH, con eliminación acetropica del agua formada en la reacción valiéndose de un agente arrastrador, como, por ejemplo el benceno;
- 20. ii) reacción, por ejemplo, de oxitricloruro de vanadio con, por ejemplo, un trialquil-silanol o trifenil-silanol, en presencia de una base (como la piridina o el amoníaco);
- 25. iii) reacción, por ejemplo, de oxitricloruro de vanadio con, por ejemplo, un silanolato de trialquilo-álcali, de la fórmula (alquilo)<sub>3</sub>SiOMe(I), o un silanolato de trifenil-álcali, de la fórmula (fenilo)<sub>3</sub>SiOMe(I);
- iv) reacción, por ejemplo, de un éster de ácido va-

402384



- nádico, de la fórmula  $(\text{alcoxilo})_3\text{-V=O}$ , con, por ejemplo, un trialquil-silanol o trifenil-silanol, en presencia de cantidades catalíticas de un silanolato de alquil- o fenil-álcali (por ejemplo, un silanolato de trialquil-álcali);
- 5.
- v) reacción, por ejemplo, de ortovanadato argéntico, de la fórmula  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$ , con, por ejemplo, un haluro de trialquil-sililo, de la fórmula  $(\text{alquilo})_3\text{SiCl}$ , o un haluro de trifenil-sililo, de la fórmula  $(\text{fenilo})_3\text{SiCl}$ , en un disolvente como, por ejemplo, benceno o cloruro de metileno;
- 10.
- vi) reacción, por ejemplo, de pentóxido de vanadio con, por ejemplo, un disiloxano de hexaalquilo, de la fórmula  $(\text{alquilo})_3\text{SiOSi}(\text{alquilo})_3$ , a temperatura elevada (por ejemplo, a unos  $100^\circ\text{C}$ );
- 15.
- o bien
- vii) doble reacción de un éster de ácido vanádico de la fórmula  $(\text{alcoxilo})_3\text{-V=O}$  con un éster de trialquil-sililo o de trifenil-sililo, por ejemplo, de ortovanadato de tripropilo con acetato de trimetil-sililo, con expulsión de acetato de propilo.
- 20.
- La isomerización catalítica de los carbinoles acetilénicos para formar los compuestos oxo alfa,beta-insaturados de acuerdo con este invento se efectúa diligentemente por calentamiento del carbinol respectivo después de añadir de 0,1% molar aproximadamente a 5% molar aproximadamente (y de preferencia de 1,5% molar aproximadamente a 2% molar aproximadamente) de catalizador respecto al substrato, de conveniencia en un disolvente inerte y du-
- 25.



1972

rante algún tiempo. La isomerización catalítica puede realizarse en presencia de aire o con exclusión del aire.

5. Disolventes idóneos son, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos, como el heptano, el ciclohexano, el ciclo-dodecano, la decalina, la parafina y el aceite de parafina; los hidrocarburos aromáticos, como el benceno, el nitrobenceno, el tolueno y el xileno, los hidrocarburos halogenados, como el clorobenceno; los éteres, como el anisol o el dioxano; o las aminas, como la N-metilanilina.
10. También pueden usarse disolventes poliméricos que tengan silicona, como los aceites de silicona que contienen grupos alifáticos o aromáticos (por ejemplo, metil-fenil-polisiloxano).

15. La temperatura con que se efectúa esta isomerización puede variar entre la del ambiente y el punto de ebullición de la mezcla. La isomerización se realiza diligentemente a temperatura entre unos 50°C y 200°C, y preferentemente alrededor de 100-160°C.

20. Si es preciso, la isomerización puede efectuarse también con presión, en cuyo caso pueden utilizarse presiones hasta unas 50 atmósferas.

El tiempo de isomerización puede variar asimismo dentro de amplios límites. En general, importa de unas 2 a 20 horas.

25. Como se ha indicado antes, el catalizador empleado conserva prácticamente toda su actividad durante la isomerización. Se le puede por tanto volver a usar para realizar varias operaciones de isomerización antes de reemplazarlo.

402384



5. El producto de la isomerización se separa de las porciones no reaccionadas del material de partida carbinólico procediendo de la manera usual; por ejemplo, mediante rectificación. Las porciones carbinólicas no reaccionadas pueden volverse a emplear en la preparación siguiente. Con este procedimiento se obtienen, por lo general, conversiones de 70% a 80%, y según el material de partida carbinólico que se emplee, rendimientos de más del 90%.

10. Los ejemplos que siguen ilustran este invento.

Ejemplo 1

15. Se agita a 125°C, por 15 horas y en atmósfera seca, una mezcla de 15,2 g de 3-hidroxi-3,7-dimetilocta-6-en-1-ina (dehidrolinalol), 0,52 g de óxido de tris-(trimetil-siloxi)-vanadio y 750 g de parafina líquida (de punto de ebullición > 170°/0,1 Torr). El citral formado se separa luego del linalol no reaccionado, por rectificación. La conversión del dehidrolinalol empleado asciende a 11,7 g lo que corresponde al 77%. El rendimiento de citral respecto al dehidrolinalol reaccionado es de 11,25 g, lo que

20. corresponde al 96%.

Ejemplo 2

25. Se agitan a 140°C, en ausencia de humedad y por 3 1/2 horas, 15,2 g de dehidrolinalol, 2 g de óxido de tris-(trifenil-siloxi)-vanadio y 85 cc de aceite de parafina de punto de ebullición alto ( $d_{20}^4 = 0,885$ ). Reaccionan 10,5 g (69,2%) del dehidrolinalol, con formación de 9,3 g de citral. El rendimiento de citral asciende al 88,5% respecto al dehidrolinalol reaccionado. Después de destilar



todo el material que es líquido por debajo de  $50^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr, puede añadirse periódicamente dehidrolinalol fresco a la solución del catalizador en aceite de parafina y hacerse reaccionar de la manera que se ha descrito antes.

5. Aun después de emplear el sistema catalítico anterior en tres partidas, su actividad catalítica no está decaída en grado apreciable y se obtienen resultados de repetición comparables.

Ejemplo 3.

10. Se calientan a  $130^{\circ}\text{C}$  durante 5 horas 15,2 g de dehidrolinalol y 0,6 g de óxido de tris-(dimetil-etil-siloxi)-vanadio en 300 cc de aceite de silicona. La conversión de dehidrolinalol asciende a 11,3 g, lo que corresponde al 74,3 %. El rendimiento de citral respecto al dehidrolinalol reaccionado asciende a 9,7 g, lo que corresponde a 85,8%.

Ejemplo 4

20. Se calientan a  $140^{\circ}\text{C}$ , durante 3 horas, agitando y en atmósfera de gas inerte, 15,2 g de dehidrolinalol, 1,06 g de óxido de bis-(trifenil-siloxi)-(trimetil-siloxi)-vanadio y 150 cc de aceite de silicona. La conversión del dehidrolinalol empleado asciende a 10,9 g, lo que corresponde al 71,7%. El rendimiento de citral respecto al dehidrolinalol reaccionado asciende a 9,7 g, lo que corresponde al 89%.

Ejemplo 5.

25. Se calientan a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas, con exclusión de la humedad, 15,2 g de dehidrolinalol 1,5 g de óxido de bis-(trimetil-siloxi)-(trifenil-siloxi)-vanadio y

402384



150 cc de nitrobenzeno. La conversión del dehidrolinalol empleado asciende a 11,1 g, lo que corresponde al 73%. El rendimiento de citral respecto al dehidrolinalol reaccionado asciende a 9,4 g, lo que corresponde al 84,6%.

5.

Ejemplo 6

Se calientan a 125°C por 10 horas, con exclusión de la humedad, 15,2 g de dehidrolinalol 1 g de óxido de bis-(trifenil-siloxi)-isopropoxi-vanadio y 90 cc de aceite de parafina de punto de ebullición alto ( $d_{20}^4 = 0,885$ ). La conversión del dehidrolinalol empleado asciende a 9,5 g, lo que corresponde al 62,5%. El rendimiento de citral respecto al dehidrolinalol reaccionado asciende a 8,1 g, lo que corresponde al 85,3%.

10.

Ejemplo 7

Se calientan a 125°C por 6 horas, con exclusión de la humedad, 15,2 g de dehidrolinalol, 0,92 g de óxido de (trifenil-siloxi)-bis-(isopropoxi)-vanadio y 170 cc de aceite de silicona. La conversión del dehidrolinalol empleado asciende a 7 g, lo que corresponde al 46%. El rendimiento de citral respecto al dehidrolinalol reaccionado asciende a 5,75 g, lo que corresponde al 82,2%.

15.

20.

Ejemplo 8

Se agitan a 110°C, durante 30 horas y con exclusión de la humedad, 8,4 g de 3-hidroxi-3-metil-but-1-ina, 1 g de óxido de tris-(trimetil-siloxi)-vanadio y 50 cc de aceite de parafina de punto de ebullición alto ( $d_{20}^4 = 0,885$ ). La conversión del carbinol acetilénico empleado asciende a 5,9 g, lo que corresponde al 70,3%. El rendimiento de 3-metil-but-2-en-1-al asciende a 5,4 g, lo que

25.

402384



corresponde al 91,5%.

Ejemplo 9

5. Se calientan a 130°C por 6 horas, con exclusión de la humedad, 22 g de 3-hidroxi-3,7,11-trimetil-dodeca-6,10-dien-1-ina, 0,7 g de óxido de tris-(trimetil-siloxi)-vanadio y 200 cc de aceite de silicona. La conversión del carbinol acetilénico empleado asciende a 13,2 g, lo que corresponde al 60%. El rendimiento de 3,7,11-trimetil-dodeca-2,6,10-trien-1-al asciende a 11,2 g, lo que corresponde al 84,8%.

10.

Ejemplo 10

15. Se calientan a 125°C por 8 horas, con exclusión de la humedad, 29,4 g de 3-hidroxi-3,7,11,15-tetrametil-hexadec-1-ina, 0,75 g de óxido de tris-(trimetil-siloxi)-vanadio y 500 cc de aceite de parafina de punto de ebullición alto. La conversión del carbinol acetilénico empleado asciende a 11,3 g, lo que corresponde al 38,4%. El rendimiento de 3,7,11,15-tetrametil-hexadec-2-en-1-al asciende a 9,1 g, lo que corresponde al 80,5%.

Ejemplo 11

20. Se agitan a 125°C por 7 horas, con exclusión de la humedad, 18,4 g de 3-hidroxi-7-metoxi-3,7-dimetil-oct-1-ina (7-metoxi-dehidrolinalol), 0,7 g de óxido de tris-(trimetil-siloxi)-vanadio y 150 cc de aceite de parafina de punto de ebullición alto. La conversión del carbinol acetilénico empleado asciende a 11,6 g, lo que corresponde al 63%. El rendimiento de 7-metoxi-3,7-dimetil-oct-2-en-1-al asciende a 10,8 g, lo que corresponde al 93,2%.

Ejemplo 12



5. Se calientan a 130°C por 6 horas, con exclusión de la humedad, 12,4 g de 1-etinil-1-ciclohexanol, 2 g de óxido de tris-(trifenil-siloxi)-vanadio y 100 cc de aceite de parafina de punto de ebullición alto. La conversión del carbinol acetilénico empleado asciende a 8,9 g, lo que corresponde al 71,7%.

De esta reacción se aislaron los dos productos de isomerización siguientes:

10. aldehído ciclohexiliden-acético (I) y  
aldehído ciclohex-1-en-1-il-acético (II).

15. El rendimiento total de I y II respecto al material de partida reaccionado asciende a 7,8 g, lo que corresponde al 87,6%. La proporción molar de los dos aldehídos resultantes, I y II, uno respecto a otro es de 38,4 : 61,6.

Ejemplo 13

20. Se calientan a 140°C por 6 horas, con exclusión de la humedad, 13,2 g de 3-hidroxi-3-fenil-prop-1-ina, 2 g de óxido de tris-(trifenil-siloxi)-vanadio y 100 cc de aceite de silicona. La conversión del carbinol acetilénico empleado asciende a 12,1 g, lo que corresponde al 91,6%. El rendimiento de aldehído cinámico asciende a 11,4 g, lo que corresponde al 94,3%.

Ejemplo 14

25. Se calientan a 130°C por 5 horas, con exclusión de la humedad, 12,6 g de 2-hidroxi-2-metil-hept-3-ina, 0,7 g de óxido de tris-(trimetil-siloxi)-vanadio y 150 cc de aceite de parafina de punto de ebullición alto. La conversión del carbinol acetilénico empleado asciende a 11,6 g



g, lo que corresponde al 92%. El rendimiento de 2-metil-hept-2-en-4-ona asciende a 11,0 g, lo que corresponde al 94,8%.

Ejemplo 15

5. Con exclusión de la humedad, se calientan hasta ebullición, en condiciones de reflujo y por 16 horas, 10 g de 4-etinil-4-hidroxi-1,1-etilendioxi-3,5,5-trimetil-ciclohex-2-eno, 0,15 g de hidroquinona, 0,02 cc de óxido de tris-(trimetil-siloxi)-vanadio y 100 cc de mesitileno seco.
10. A continuación se destila el disolvente a 40°C y con presión reducida. La mezcla isomérica residual de aldehído (4,4-etilendioxi-2,6,6-trimetil-ciclohex-2-en-1-iliden)-acético cis/trans hierve a 110-125°C/0,1 Torr después de rectificación en alto vacío. La conversión del carbinol acetilénico empleado asciende a 8 g, lo que corresponde al 80%.
15. El producto aldehídico se obtiene con un rendimiento de 7,2 g, lo que corresponde al 90%.

El 4-etinil-4-hidroxi-1,1-etilendioxi-3,5,5-trimetil-ciclohex-2-eno empleado como material de partida puede prepararse, por ejemplo, así:

20.

Se introducen 800 cc de amoníaco líquido en un matraz de 3 cuellos y 2 litros de capacidad, provisto de agitador mecánico, embudo de goteo y cabezal Claisen provisto de refrigerador de hielo seco. Se introducen luego en el matraz 10 g de litio, en el curso de 30 minutos y agitando. Se agita la mezcla por 60 minutos y se hace pasar a la solución, de color azul oscuro, acetileno suficiente para que se vuelva casi incolora. Se aparta el refrigerador de hielo seco y se le substituye por un tubo lle-

25.





alquílico inferior y

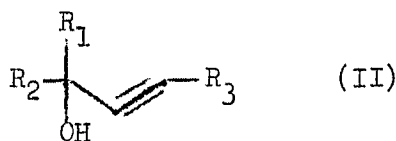
5.  $R_2$  representa un grupo alquílico saturado o insaturado (el cual puede estar unido a un grupo cicloalquílico saturado o insaturado) o un grupo cicloalquílico saturado o insaturado o bien

$R_1$  y  $R_2$ , unidos entre sí, forman un grupo cicloalquílico, saturado o insaturado, y

10.  $R_3$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico saturado o insaturado (el cual puede estar unido a un grupo cicloalquílico saturado o insaturado) o un grupo cicloalquílico saturado o insaturado,

15. además de que dichos grupos alquílicos y cicloalquílicos pueden estar substituidos, si se desea, por alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxilo, oxo (que puede estar cetilizado), alcanóilo inferior, aroílo, alcanoiloxilo inferior o aroiloxilo,

20. caracterizado por isomerizarse un carbino de la fórmula general



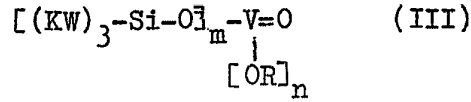
25.

en la que

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes en esta reivindicación, con ayuda de un catalizador de la fórmula general



402384



en la que

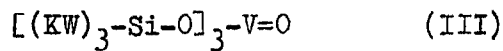
5. KW representa un grupo hidrocarbúrico elegido entre alquilo inferior, cicloalquilo, fenilo y fenilo-(alquilo inferior), el cual puede estar substituido por alquilo inferior;

R representa un grupo KW o  $(KW)_3-Si$ ;

m representa 1, 2 ó 3; y

10. n representa 0, 1 o 2, con tal de que la suma de m y n sea 3.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en que especialmente para la preparación de compuestos oxo de la fórmula I expuesta en la reivindicación 1, en los que  $R_1$  representa un grupo alquílico inferior,  $R_2$  representa un grupo alquílico saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar, que puede estar unido con un grupo cicloalquílico saturado o insaturado, el cual puede estar substituido por alquilo inferior, y  $R_3$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico inferior o fenílico, se caracteriza por isomerizarse un carbinol de la fórmula II expuesta en la reivindicación 1, en el que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes en esta reivindicación, con un catalizador de la fórmula general



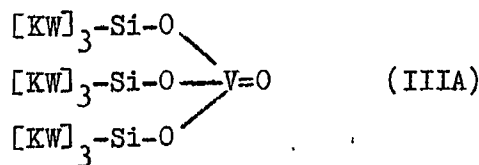
en la que





KW representa un grupo hidrocarbúrico elegido entre alquilo inferior, cicloalquilo fenilo y fenilo-(alquilo inferior).

- 5. 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la 2, caracterizado por emplearse un catalizador de la fórmula general



- 10. en la que

KW representa un grupo hidrocarbúrico elegido entre alquilo inferior, cicloalquilo, fenilo o fenilo-(alquilo inferior).

- 15. 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse como catalizador el óxido de tris-(trimetil-siloxi)-vanadio o el óxido de tris-(trifenil-siloxi)-vanadio.

- 20. 5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 inclusive, caracterizado por efectuarse la isomerización en un disolvente.

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que dicho disolvente es un hidrocarburo.

- 25. 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que dicho hidrocarburo es el aceite de parafina.





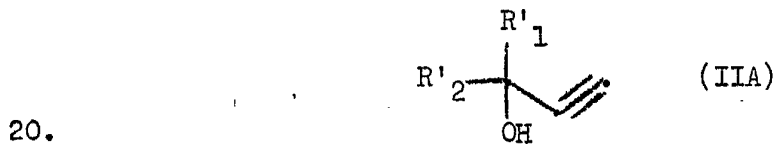
8. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que dicho disolvente es un aceite de silicona.

5. 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que dicho aceite de silicona es el metil-fenil-poliéiloxano.

10. 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 inclusive, caracterizado por efectuarse la isomerización a temperatura entre la del ambiente y el punto de ebullición de la mezcla.

11. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por efectuarse la isomerización a temperatura entre 100°C y 160°C, si es preciso con presión.

15. 12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 inclusive, caracterizado por emplearse como material de partida un carbinol de la fórmula general



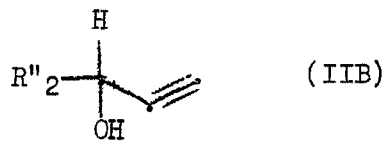
en la que

25.  $R'_1$  y  $R'_2$  están unidos entre si para formar un grupo cicloalquílico saturado o insaturado, el cual está substituido, si se desea, por alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxilo u oxo (que puede estar cetalizado).





13. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado en que dicho carbinol es el 1-etinil-ciclohexanol.
14. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado en que dicho carbinol es el 4-etinil-4-hidroxi-1,1-etilendioxi-3,5,5-trimetil-ciclohex-2-eno.
15. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 inclusive, caracterizado por emplearse como material de partida un carbinol de la fórmula general
- 10.

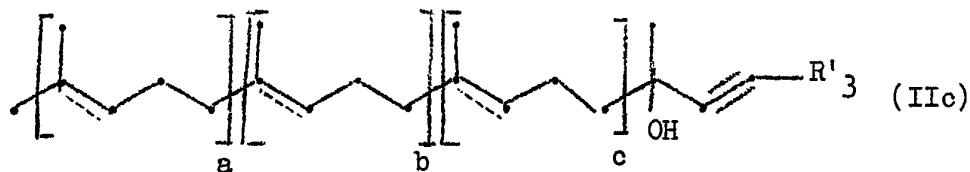


- en la que
15.  $\text{R}''_2$  representa un grupo cicloalquílico saturado o insaturado, que está substituido, si se desea, por alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxilo u oxo (el cual puede estar cetalizado).
20. 16. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado en que dicho carbinol es la 3-hidroxi-3-fenil-prop-1-ina.
25. 17. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 inclusive, caracterizado por emplearse como material de partida un carbinol de la fórmula general



24773

402384



5. en la que  
R'<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico inferior;  
a = 1, b = 1 y c = 1  
o bien  
a = 0, b = 1 y c = 1
10. o bien  
a = 0, b = 0 y c = 1  
o bien  
a = 0, b = 0 y c = 0
15. y las líneas de trazos denotan enlaces optativos; además de que pueden hallarse presentes substituyentes de hidroxilo y/o de alcoxilo inferior.
18. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado en que dicho carbinol es la 6-hidroxi-6-metil-hept-4-ina.
20. 19. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado en que dicho carbinol es la 3-hidroxi-3-metil-but-1-ina.
20. 20. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado en que dicho carbinol es la 3-hidroxi-3,7-
- 25.

402384



dimetil-oct-6-en-1-ina.

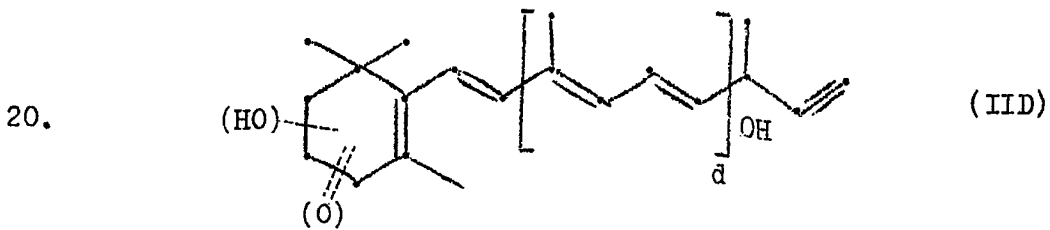
21. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado en que dicho carbinol es la 3,7-dihidroxi-3,7-dimetil-oct-1-ina.

5. 22. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado en que dicho carbinol es la 3-hidroxi-7-metoxi-3,7-dimetil-oct-1-ina.

10. 23. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado en que dicho carbinol es la 3-hidroxi-3,7,11-trimetil-dodeca-6,10-die-1-ina.

24. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado en que dicho carbinol es la 3-hidroxi-3,7,11,15-tetrametil-hexadec-1-ina.

15. 25. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 inclusive, caracterizado por emplearse como material de partida un carbinol de la fórmula general



en la que

d = 0 o 1

25. y las líneas de trazos denotan enlaces optativos.





26. Un procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado en que dicho carbinol es la 5-(2,6,6-trimetil-ciclohex-1-en-1-il)-3-hidroxi-3-metil-penta-4-en-1-ina.

5. 27. Un procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado en que dicho carbinol es la 9-(2,6,6-trimetil-ciclohex-1-en-1-il)-3-hidroxi-3,7-dimetil-4,6,8-trien-1-ina.

10. 28. Un procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado en que dicho carbinol es la 9-(4-oxo-2,6,6-trimetil-ciclohex-1-en-1-il)-3-hidroxi-3,7-dimetil-4,6,8-trien-1-ina.

15. 29. Un procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado en que dicho carbinol es la 9-(4,4-etilendioxi-2,6,6-trimetil-ciclohex-1-en-1-il)-3-hidroxi-3,7-dimetil-4,6,8-trien-1-ina.

30. Un procedimiento para la preparación de compuestos oxo.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 Mayo 1972

p.a.

JAIMÉ ISERTI

Firmado: JOSE F. NIELO